

УДК 544.478-03

## Pt–Ga-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ МСМ-41 ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

© 2025 г. А. В. Зубков<sup>a</sup>, \*, Т. А. Бугрова<sup>a</sup>, Е. В. Евдокимова<sup>a</sup>,  
Г. В. Мамонтов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГАОУ ВО Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: zubkov.chem@gmail.com

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

После доработки 07.11.2024 г.

Принята к публикации 06.12.2024 г.

Синтезирован высокопористый носитель на основе  $\text{SiO}_2$  со структурой МСМ-41. Методом пропитки получены Pt- и Pt–Ga-катализаторы дегидрирования пропана. Структура приготовленных образцов исследована методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), особенности восстановления катализаторов — методом температурно-программированного восстановления в водороде (ТПВ- $\text{H}_2$ ). Каталитические свойства протестированы в реакции дегидрирования пропана, изучено влияние добавки водорода в состав реакционной смеси на активность катализаторов. Разработанный подход продемонстрировал возможность получения материалов на основе МСМ-41, характеризующихся упорядоченной мезопористой структурой (мезопоры размером 3–4 нм) и высокой удельной поверхностью, что делает их перспективными для их применения в качестве носителей для катализаторов. Показано, что введение водорода в состав реакционной смеси приводит к увеличению стабильности и активности платиновых катализаторов.

**Ключевые слова:** МСМ-41, Pt–Ga-катализаторы, дегидрирование, пропан, пропилен

**DOI:** 10.31857/S0453881125020014, **EDN:** SKJMKW

### ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое неокислительное дегидрирование пропана (ДГ) в пропилен — востребованный процесс для химической промышленности, что связано с интенсивным ростом спроса на пропилен. По объему производства пропилен занимает второе место после этилена в химической промышленности и используется для получения полипропилена, полиакрилонитрила, акролеина, оксида пропилена, акриловой кислоты, глицерина и других ценных органических соединений [1–3]. Основные коммерческие катализаторы дегидрирования алканов  $\text{C}_3$ – $\text{C}_5$  — алюмохромовые ( $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и платино-оловянные ( $\text{Pt-SnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) системы [4–7]. К недостаткам алюмохромовых катализаторов относится содержание в них токсичного  $\text{Cr(VI)}$ , который

представляет риск для здоровья во время синтеза и эксплуатации катализатора, а платино-оловянные системы являются дорогостоящими [8, 9]. Из-за важности процесса получения пропилена большинство современных исследований сосредоточено на разработке новых более дешевых катализаторов, не уступающих или превосходящих по свойствам используемые. В связи с этим в литературе все чаще рассматриваются катализаторы ДГ пропана с применением сплавов металлов [10, 11], так называемых нанесенных “single-site” катализаторов [12] или катализаторов на основе оксидов металлов 3–5 групп в качестве модификаторов или активных компонентов. Среди альтернативных оксидных катализаторов изучены системы, содержащие оксиды ванадия [13–15], индия [16, 17], циркония [18], галлия [17, 19, 20] и др. Предположение исследователей о возможном использовании  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в процессах дегидрирования углеводородов было основано на результатах, полученных для реакций гидрирования алкенов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ , в которых эти оксиды, согласно литературным данным, проявили высокую активность [21]. Было показано, что  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -на-

**Сокращения и обозначения:** ДГ — дегидрирование пропана;  $S_{\text{БЭТ}}$  — удельная площадь поверхности;  $V_{\text{пор}}$  — объем пор;  $D_{\text{пор}}$  — диаметр пор; ОКР — область когерентного рассеяния;  $d$  — межплоскостное расстояние;  $X$  — конверсия пропана;  $Y$  — выход пропилена;  $S$  — селективность образования продукта.

несенные материалы могут обладать каталитической активностью в реакции дегидрирования пропана [22]. Однако, несмотря на предложенный на основании расчетов DFT механизм дегидрирования пропана в ходе гетеролитической диссоциации на грани  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (100) [23], природа активных центров оксидов металлов 3 группы до сих пор полностью не изучена и может зависеть от состава и структуры оксида металла (основная сложность связана с полиморфизмом  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , свойствами носителя и его взаимодействием с  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) и условий эксплуатации катализатора.

Высокую активность и селективность проявляют каталитические системы с платиной в качестве активного компонента [1, 11, 24]. Ключевыми факторами, существенно влияющими на каталитическую активность платиновых катализаторов, являются дисперсность Pt и формирование частиц платины, устойчивых к агломерации [25]. Несмотря на дороговизну благородных металлов, перспективы их использования (в частности платины) обусловлены также возможностью аффинажа отработанных катализаторов различных типов и форм и восстановлением благородных металлов, входящих в их состав, при минимально возможной концентрации металла на уровне 40 ppm.

Из сказанного выше следует, что комбинации платины и галлия как в форме биметаллов, так и  $\text{Pt-Ga}_2\text{O}_3$  представляют собой перспективные каталитические системы, поскольку оба компонента могут проявлять активность в реакции дегидрирования пропана [19, 20, 26]. Кроме того, согласно некоторым работам [20], в результате добавления галлия повышается дисперсность частиц платины и стабильность каталитической системы. В качестве носителя чаще всего используется оксид алюминия. Его основным недостатком как носителя является высокая концентрация сильных кислых центров на поверхности, что приводит к снижению селективности по целевым продуктам и дезактивации из-за образования углерода [1, 27] вследствие протекания побочных процессов промежуточного и полного крекинга [1, 27, 28]. Приведенные выше факты показывают, что создание новых носителей и катализаторов дегидрирования пропана является актуальным направлением для исследований.

Мезопористые материалы на основе диоксида кремния, такие как SBA-3 [29], SBA15 [30, 31], MCM-41 [32, 33] и цеолиты [34], вызывают повышенный научный интерес для возможного их применения в качестве носителей катализаторов

из-за высоких значений удельной поверхности и упорядоченной мезопористой (поры размером 3–8 нм) структуры [30, 35, 36]. Катализаторы, полученные на основе оксиднокремниевых мезопористых материалов, характеризуются низкой кислотностью поверхности, в отличие от оксида алюминия, что представляет собой важный фактор, влияющий на селективность в процессах дегидрирования углеводородов. При работе с нанесенными частицами платины одной из основных задач является предотвращение их агрегации под воздействием высоких температур в условиях каталитических реакций. Согласно литературным данным, возможным подходом при синтезе катализаторов на основе мезопористых материалов может быть формирование упорядоченной мезопористой структуры, содержащей внедренные наночастицы оксида галлия и платины, обладающие высокой дисперсностью [37, 38].

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы было исследование возможного синергетического действия Pt и Ga в дегидрировании пропана при их нанесении на мезопористый оксид кремния со структурой MCM-41, особая упорядоченная пористая структура которого может обеспечивать высокую удельную поверхность катализатора и стабилизацию нанесенных компонентов в высокодисперсном состоянии. Проведен синтез и изучение Pt-, Ga- и Pt-Ga-катализаторов на основе высокопористого носителя MCM-41 для использования в реакции дегидрирования пропана. Рассматривается роль особой пористой структуры материала MCM-41 в стабилизации нанесенных компонентов и их каталитических свойств в неокислительном дегидрировании пропана в присутствии и отсутствие водорода в исходной реакционной смеси.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез носителей и катализаторов*

Синтез MCM-41 проводили не из тетраэтоксисилана (ТЭОС), как традиционного предшественника оксида кремния, а более доступного компонента – силиката натрия (силикатный модуль = 2.94, “ХЧ”, “Промстеклоцентр”, Россия) в щелочной среде (pH ~10) с использованием цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) в качестве темплата [39]. Рассчитанное количество ЦТАБ растворяли в воде, затем добавляли навеску жидкого стекла в полученный раствор при постоянном перемешивании (ЦТАБ :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{SiO}_2$  = 0.125 : 525 : 1) и подвергали гидротермальной обработке

при 120°C в течение 48 ч. После этого полученный осадок фильтровали, промывали и прокаливали при 600°C в течение 10 ч.

Серия катализаторов была получена методом пропитки. Пропиточный водный раствор готовили из  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с таким расчетом, чтобы содержание платины в катализаторе составляло 1 мас. % (образец **Pt/MCM-41**). Для синтеза образца **Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MCM-41** использовали водный раствор нитрата галлия(III) с расчетом на 9 мас. % оксида галлия(III) в катализаторе. После пропитки образцы сушили при 120°C. Для получения **Pt–Ga/MCM-41** была проведена пропитка образца **Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MCM-41** водным раствором  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с расчетом на 1 мас. % платины в катализаторе. После пропитки катализаторы сушили при 120°C и прокаливали при 500°C со скоростью нагрева 3°C/мин в атмосфере воздуха.

#### *Исследование носителей и катализаторов*

Пористую структуру приготовленных носителей и катализаторов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при температуре –196°C на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе 3Flex (Micromeritics, США). Удельную площадь поверхности ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) рассчитывали путем спрямления изотермы адсорбции в координатах Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне от 0.05 до 0.20. Для построения распределения пор по размерам применяли метод ВЈН-Adsorption с анализом адсорбционной ветви изотермы адсорбции–десорбции азота. Перед началом измерений навески образцов массой 30 мг подвергали дегазации в вакууме при температуре 200°C в течение 2 ч.

Фазовый состав изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) с монохроматором. Условия съемки: скорость сканирования – 2 град/мин, шаг – 0.2 град/мин, диапазон углов  $2\theta$  – 2°–90°. Анализ фазового состава был проведен с помощью баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Особенности восстановления полученных материалов исследовали методом температурно-программированного восстановления в водороде (ТПВ-Н<sub>2</sub>). Эксперименты выполняли на хемосорбционном анализаторе AutoChem HP 2950 (Micromeritics, США) с детектором по теплопроводности со скоростью нагрева 10 град/мин в потоке аргон-водородной смеси (10% Н<sub>2</sub>/Ar) при скоро-

сти газового потока 20 мл/мин. Для улавливания воды, образующейся в ходе восстановления, перед детектором была установлена вымораживающая ловушка со смесью жидкого азота и изопропилового спирта.

#### *Исследование каталитических свойств*

Каталитическую активность полученных образцов изучали в реакции неокислительного дегидрирования пропана. Эксперименты осуществляли на установке проточного типа в кварцевом трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора при температуре 550 и 600°C. Реакционную смесь  $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{N}_2 = 15 : 85$  или  $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{N}_2 : \text{H}_2 = 15 : 75 : 10$  подавали через слой катализатора с общей скоростью потока 6 л/ч (8000 ч<sup>–1</sup>). Объем образца катализатора составлял приблизительно 0.5 см<sup>3</sup> (загрузка 0.4 г), фракция 0.25–0.5 мм. Активность катализаторов исследовали в циклическом режиме: окислительная регенерация – восстановительная активация – дегидрирование. Катализаторы нагревали в потоке  $\text{N}_2$  (50 мл/мин), далее проводили регенерацию воздухом при 600°C (50 мл/мин) в течение 15 мин и восстановительную активацию в потоке 15%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  в течение 30 мин. После чего следовала реакция дегидрирования, пробы отбирали на 6, 20, 34, 48, 60 минуте дегидрирования. Продукты реакции и исходную реакционную смесь анализировали на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл (Хроматэк, Россия) с детектором по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) на капиллярной колонке Porapak Q. Количественно компоненты газовой смеси определяли с помощью программного обеспечения Хроматэк-Аналитик методом абсолютной калибровки с помощью проверочной газовой смеси.

Расчет конверсии пропана ( $X$ ), селективностей образования пропилена ( $S$ ) побочных продуктов  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$  (метан, этан и этилен) ( $S(\text{C}_n)$ ), выход пропилена ( $Y$ ) в процессе неокислительного дегидрирования пропана проводили по формулам:

$$X = \frac{C_0(\text{C}_3\text{H}_8) - C(\text{C}_3\text{H}_8)}{C_0(\text{C}_3\text{H}_8)} \cdot 100\%,$$

$$S = \frac{C(\text{C}_3\text{H}_6)}{C_0(\text{C}_3\text{H}_8) - C(\text{C}_3\text{H}_8)} \cdot 100\%,$$

$$S(\text{C}_n) = \frac{\frac{n}{3} C(\text{C}_n)}{C_0(\text{C}_3\text{H}_8) - C(\text{C}_3\text{H}_8)} \cdot 100\%,$$



$$Y = \frac{X(C_3H_8) \cdot S(C_3H_6)}{100\%},$$

где  $C_0(C_3H_8)$  — начальная концентрация пропана в реакционной смеси,  $S(C_n)$  — текущие концентрации компонентов в реакционной смеси.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Исследование пористой структуры и фазового состава полученных образцов*

Изучение пористой структуры катализаторов проводили по данным низкотемпературной адсорбции азота. На рис. 1 показаны изотермы адсорбции–десорбции (рис. 1а) и соответствующие распределения пор по размерам (рис. 1б) для образца МСМ-41 и катализаторов, приготовленных на его основе. В табл. 1 приведены текстурные характеристики исследованных образцов по данным адсорбции азота. Изотерма для образца МСМ-41 относится к типу IVb [40], что характерно для высокоупорядоченных мезопористых материалов и подтверждает получение материала со структурой МСМ-41. Из приведенных на рис. 1а изотерм видно, что для образца МСМ-41 при низком относительном давлении ( $P/P_0 < 0.25$ ) происходит увеличение величины адсорбции, которое связано с однослойной и многослойной адсорбцией азота на стенках пор; в промежутке относительных давлений  $P/P_0$  от 0.3 до 0.38 наблюдается резкое увеличение величины адсорбции, что вызвано капиллярной конденсацией азота в объеме пор; при высоких

относительных давлениях ( $P/P_0 > 0.4$ ) отмечается плато с небольшим наклоном, что характерно для многослойной адсорбции азота [39, 41]. Для образца МСМ-41 характерно узкое распределение пор по размерам в области 2.5–4.0 нм (рис. 1б), что еще раз подтверждает получение материала со структурой МСМ-41 [42, 43].

В случае катализаторов  $Ga_2O_3/MSM-41$  и  $Pt-Ga/MSM-41$  зафиксировано уменьшение интенсивности “адсорбционных порогов” в диапазоне относительных давлений 0.3–0.38, однако их наличие указывает на сохранение структуры МСМ-41 для этих образцов. Также после нанесения Ga отмечено незначительное смещение распределения пор по размерам в область более мелких пор. После последовательного нанесения Ga и Pt наблюдается уменьшение объема и диаметра пор, относящихся к МСМ-41 (рис. 1б и табл. 1), что указывает на распределение Pt и Ga внутри пор носителя, однако не исключает и формирование дисперсных частиц на внешней поверхности носителя вне пор.

Значение  $S_{БЭТ}$  для исходного носителя МСМ-41 составляет 1080 м<sup>2</sup>/г, а для полученных катализаторов  $S_{БЭТ}$  снижается до 512–842 м<sup>2</sup>/г (табл. 1). Последовательное нанесение активных компонентов ведет к закономерному уменьшению удельной площади поверхности, объема и диаметра пор вследствие распределения вводимых компонентов в порах носителя.

Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа.

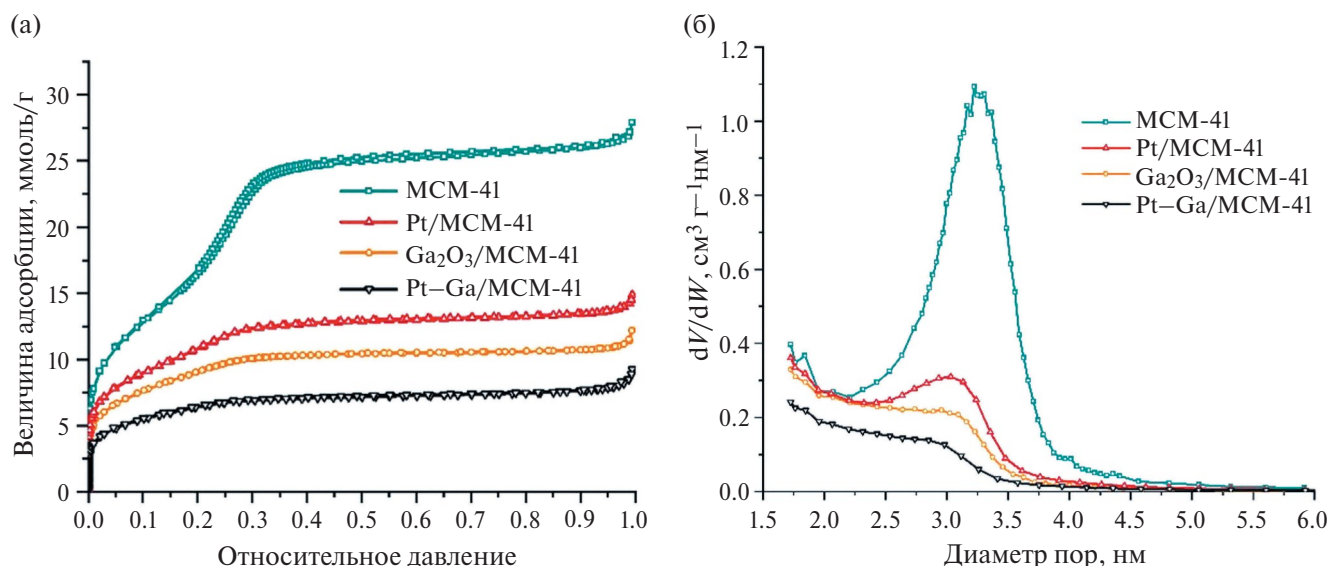


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и соответствующие распределения пор по размерам (б) для МСМ-41 и катализаторов на его основе.

**Таблица 1.** Текстуальные характеристики по результатам адсорбции азота и данные РФА для исследованных образцов

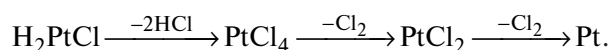
Образец	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{пор}}$ , нм	Характеристики фазы Pt (по данным РФА)			
				$d_{111}$ , Å	ОКР (Pt <sub>111</sub> ), нм	$d_{200}$ , Å	ОКР (Pt <sub>200</sub> ), нм
MCM-41	1080	0.92	3.10	—	—	—	—
Pt/MCM-41	842	0.51	2.86	2.27	35	1.39	40
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MCM-41	736	0.42	2.79	—	—	—	—
Pt–Ga/MCM-41	512	0.32	2.49	2.27	40	1.39	40

Примечание.  $S_{\text{БЭТ}}$  — удельная площадь поверхности;  $V_{\text{пор}}$  — объем пор;  $D_{\text{пор}}$  — диаметр пор; ОКР — область когерентного рассеяния;  $d$  — межплоскостное расстояние.

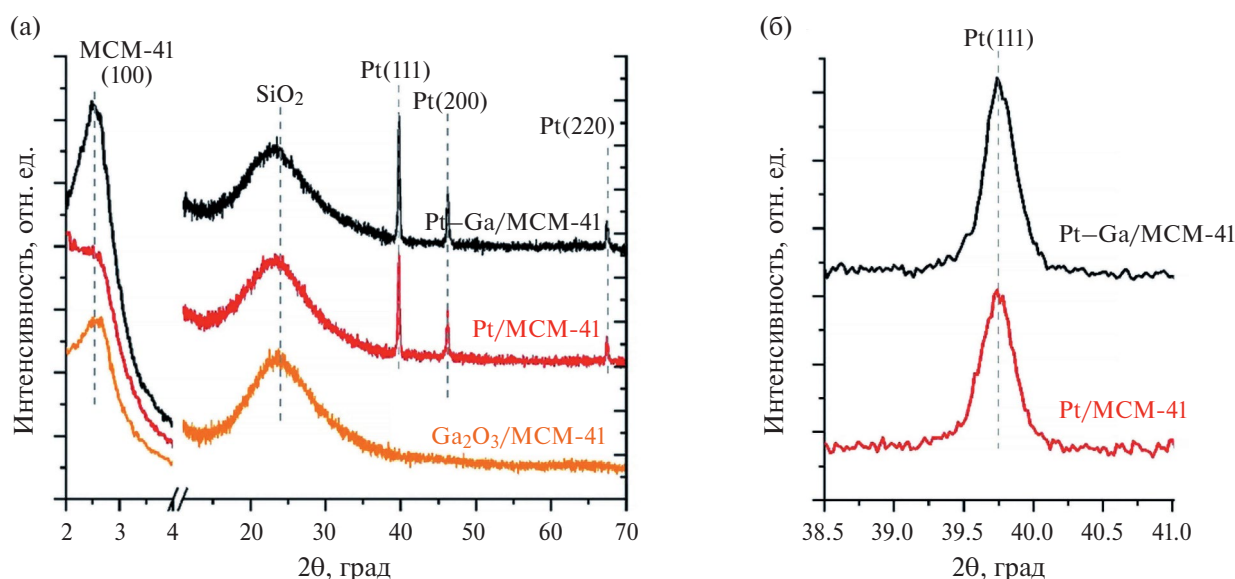
Прочерки означают отсутствие платины в составе катализатора.

На рис. 2а представлены рентгенограммы катализаторов. Все образцы характеризуются интенсивным рефлексом в области  $2\theta$  при  $2.5^\circ$ , который соответствует грани (100) гексагональной структуры (пространственная группа  $p6mm$ ) материала MCM-41 (ICDD#49-1712), что указывает на выраженную упорядоченную структуру мезопористого материала [44]. Это подтверждает сохранение структуры материала MCM-41 в составе катализаторов и хорошо согласуется с данными низкотемпературной адсорбции азота. Также для всех образцов наблюдается широкое гало в области  $2\theta$  при  $15^\circ$ – $25^\circ$ , которое относится к аморфной фазе оксида кремния (MCM-41). Рефлексы, характерные для фаз Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на рентгенограммах катализаторов, в состав которых входит оксид галлия, отсутствуют, что свидетельствует о высокой дисперсности Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в них.

Для образцов, содержащих Pt, зафиксированы рефлексы в области углов  $40^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $67^\circ$ , которые соответствуют гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре металлической платины (JCPDS Card 04-0802), что может указывать на разложение предшественника платины (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) и формирование частиц металла уже в ходе прокаливания образцов в атмосфере воздуха при  $500^\circ\text{C}$ . При этом процесс термохимического разложения H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, согласно литературным данным [45, 46], можно схематично представить следующим образом:



Кроме того, присутствие интенсивных рефлексов частиц металлической Pt на рентгенограммах Pt-содержащих образцов может свидетельство-

**Рис. 2.** Рентгенограммы полученных катализаторов (а) и область рентгенограммы, содержащая рефлекс для грани Pt(111) (б).

вать об агрегации Pt при высоких температурах с образованием крупных частиц вне каналов MCM-41. Также стоит отметить, что для катализаторов Pt/MCM-41 и Pt–Ga/MCM-41 наблюдается уширение рефлексов платины у основания (рис. 2б), что может указывать на формирование мелких частиц Pt размером менее 3 нм, локализованных в порах MCM-41. Аналогичный эффект формирования двух типов частиц зафиксирован при синтезе Ag/MCM-41 [47]. Для платиносодержащих катализаторов были рассчитаны области когерентного рассеяния (ОКР) и межплоскостные расстояния ( $d$ ) (табл. 1). Размер кристаллитов платины варьируется от 32 до 40 нм. Стоит отметить, что для катализатора Pt–Ga/MCM-41 не происходит смещения рефлексов металлической платины, и соответствующие межплоскостные расстояния не изменяются. Это указывает на то, что биметаллический сплав Pt–Ga в свежеприготовленных образцах не образуется.

#### *Исследование особенностей восстановления катализаторов*

Особенности восстановления полученных катализаторов изучали методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ- $H_2$ ). На рис. 3 представлены профили ТПВ образцов. Для Pt/MCM-41 в исследуемом диапазоне температур характерно наличие трех пиков поглощения водорода с максимумами при 151, 314 и 450°C, что говорит о присутствии трех форм окисленной платины в данном катализаторе. Это связано с восстановлением Pt в разной степени окисления ( $Pt^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$ ), разной дисперсности и/или разной силы взаимодействия с носителем. Низкотемпературный пик при 151°C может быть отнесен к восстановлению  $PtO_x$  до Pt на поверхности MCM-41 [48, 49]. Пик в области температур 220–390°C может предположительно указывать на восстановление частиц  $PtO_x$  большей дисперсности (не детектируемых методом РФА), распределенных внутри пор носителя MCM-41. С другой стороны, в случае формирования оксидов  $Pt^{2+}$  и  $Pt^{4+}$  два пика на профиле ТПВ могут также соответствовать ступенчатому восстановлению  $PtO_2$  или восстановлению  $Pt^{2+}$  при более низких температурах и восстановлению  $Pt^{4+}$ , характеризующемуся максимумом восстановления при 314°C [50]. Широкий пик с максимумом при 450°C, по разным данным, может быть обусловлен восстановлением форм Pt–O–Si, ионов платины, прочно связанных с поверхностью носителя, что и приводит к повышению температуры восстановления [51, 52], или восстановлением платины

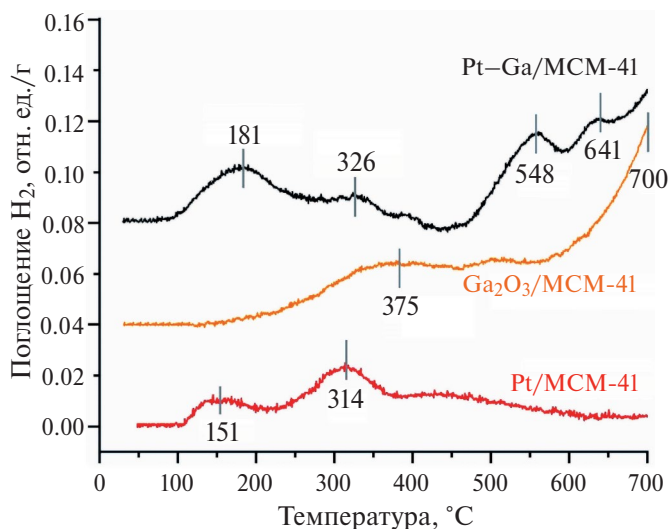


Рис. 3. Профили ТПВ- $H_2$  катализаторов, полученных на основе MCM-41.

из состояния  $PtO_xCl_y$  [53]. Однако масс-спектрометрический контроль газообразных продуктов восстановления не показал Cl-содержащих продуктов из-за их отсутствия или очень малого содержания.

В области исследуемых температур ТПВ-профиль образца  $Ga_2O_3$ /MCM-41 характеризуется наличием двух пиков поглощения водорода с максимумами при 375 и >700°C. Первый пик может быть отнесен к восстановлению высокодисперсных оксидных структур  $Ga_2O_3$  и/или форм  $GaO^+$ , связанных с носителем [54]. Второй пик соответствует восстановлению более крупных рентгеноаморфных частиц  $Ga_2O_3$  из объема [55, 56].

Для образца Pt–Ga/MCM-41 наблюдаются пики поглощения водорода с максимумами при 181 и 326°C и два высокотемпературных пика с максимумами при 548 и 641°C. Более низкотемпературные пики могут быть отнесены к восстановлению дисперсных оксидов PtO и  $PtO_2$ . При этом важно отметить возрастание интенсивности пика при 181°C, что указывает на увеличение доли окисленных состояний платины в катализаторе. Это может быть косвенным подтверждением повышения дисперсности платины. Пик с максимумом при 326°C может характеризовать восстановление не только окисленных форм платины, но и высокодисперсных оксидных структур  $Ga_2O_3$ . Высокотемпературные пики наиболее вероятно соответствуют восстановлению небольших частиц  $Ga_2O_3$  и/или  $GaO^+$  и прочно связанных с носителем или более крупных рент-



геноаморфных частиц  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Смещение температуры восстановления оксида галлия в более низкотемпературную область для катализатора Pt–Ga/MCM-41 может свидетельствовать о более легком восстановлении  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в присутствии платины [57, 58].

*Исследование каталитических свойств  
полученных катализаторов*

На рис. 4 представлены данные о конверсии пропана и селективности катализаторов, полученных на основе MCM-41, в течение трех последовательных каталитических циклов: дегидрирование (15%  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$  или 15%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) – окислительная регенерация (воздух) – восстановительная активация (15%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ). Катализатор  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$  проявляет низкую активность. В его присутствии конверсия пропана составляет <42%, селективность образования пропилена – <80%. Побочными продуктами реакции являются метан, этан и этилен (рис. 4б). Важно отметить, что основной побочный продукт в случае  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$  – именно метан (селективность 10–30%), в то время как суммарная селективность по этану и этилену значительно ниже. Добавление водорода в реакционную смесь приводит к снижению конверсии пропана, что, по-видимому, обусловлено сдвигом термодинамического равновесия по принципу Ле Шателье, поскольку реакция дегидрирования является обратимой, и селективности образования пропилена.

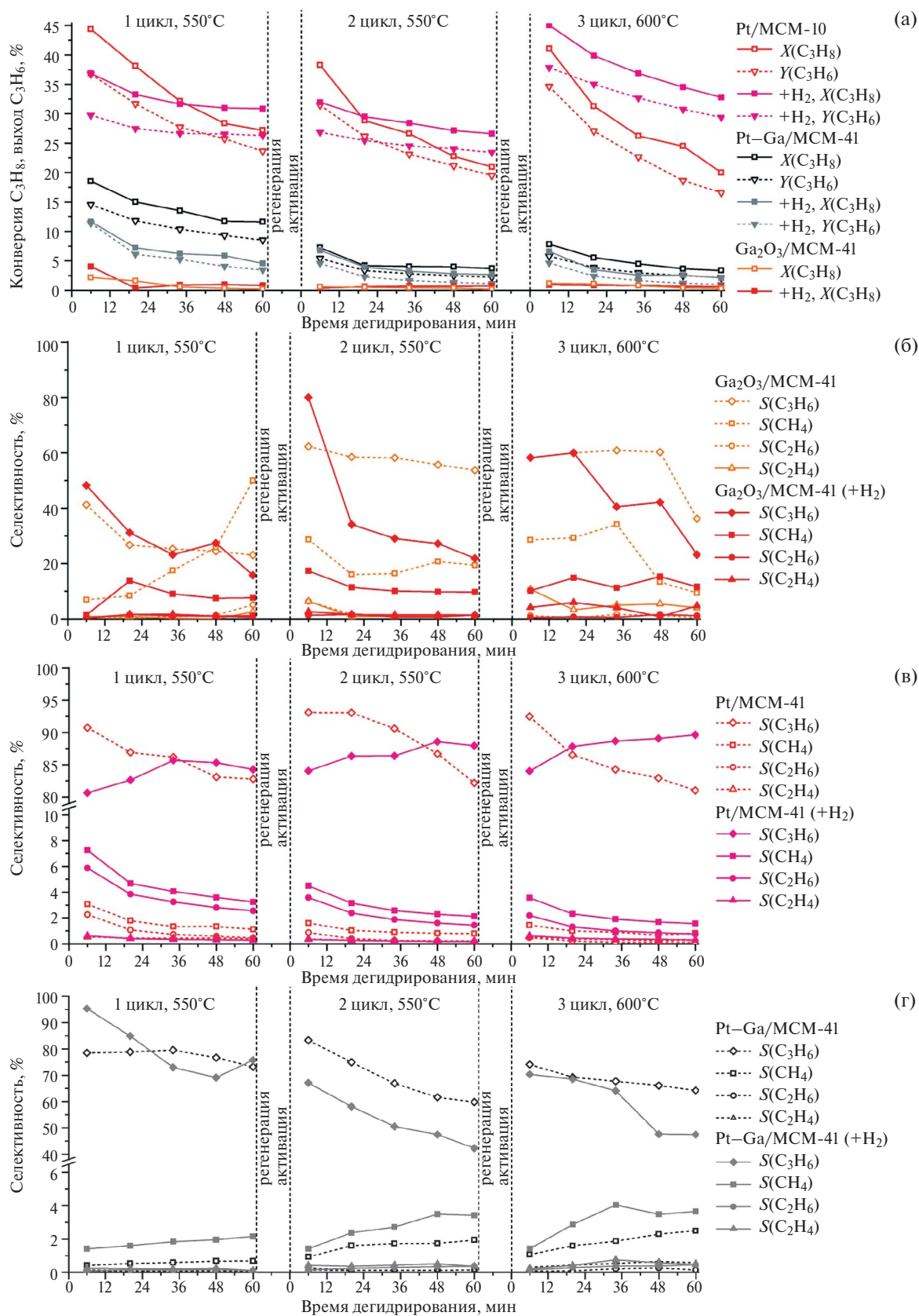
Низкая активность галлийсодержащего образца может быть связана с формированием аморфной фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , малоактивной в реакции дегидрирования пропана, тогда как, согласно литературным данным [59], наиболее эффективна фаза  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , образования которой после нанесения предшественника на MCM-41 и последующего прокаливания, согласно результатам РФА, не наблюдалось. В качестве активных центров катализаторов на основе оксидов галлия в литературе были предложены тетракоординированные льюисовские кислотные центры  $\text{Ga}^{3+}$  [58]. Высокая активность фазы моноклинного  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  предположительно обусловлена высоким соотношением тетраэдрически и октаэдрически координированных центров галлия в объеме  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ga}_{\text{IV}} : \text{Ga}_{\text{VI}} = 1 : 1$ ). Малая активность фазы гексагонального  $\alpha\text{Ga}_2\text{O}_3$  обосновывалась отсутствием центров  $\text{Ga}_{\text{IV}}$  в объеме. Координация центров Ga в полиморфных модификациях  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  определяет присутствие на поверхности кислотных центров

Бренстеда и Льюиса. Авторами [60] показано, что при использовании в качестве предшественника нитрата галлия при синтезе катализатора  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  образуется аморфная фаза  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , представленная тетра- и пентакоординированными центрами Ga, что приводит формированию сильнокислотных центров Бренстеда, и, как следствие, к низкой активности и селективности по пропилену в реакции дегидрирования пропана.

В присутствии образца Pt/MCM-41 начальная конверсия пропана составляет более 38%, что можно объяснить как большой удельной площадью поверхности катализатора, так и относительно высокой активной поверхностью металлической платины, изначально присутствующей в катализаторе (согласно данным РФА) и сформированной на стадии восстановления из окисленных форм платины. Введение водорода в состав реакционной смеси приводит к небольшому снижению начальной активности, но увеличивает стабильность платинового катализатора, что связано с меньшей дезактивацией катализатора из-за влияния водорода на образование “углеродной пленки” на его поверхности [61]. Значение конверсии пропана на 3 цикле дегидрирования при 600°C достигает 41%, а при добавке водорода возрастает до 45%.

Также для катализатора Pt/MCM-41 наблюдается повышение селективности образования пропилена в ходе каталитического процесса в присутствии водорода (рис. 4в), что может быть обусловлено протеканием побочных реакций на начальной стадии процесса и последующим уменьшением их вклада за счет блокировки формирующимся коксом неселективных центров. Это подтверждается снижением селективности по соответствующим побочным продуктам  $\text{C}_1\text{--C}_2$ . Меньшая селективность процесса в присутствии водорода может быть связана с более выраженным гидрированием образующихся углеродных отложений с образованием метана, как отмечается в работе авторов [62].

Для катализатора Pt–Ga/MCM-41 характерна более низкая конверсия пропана в сравнении с образцом Pt/MCM-41. В первом цикле дегидрирования значения конверсии и селективности по пропилену составляют 18 и ~95%, во втором уменьшаются до 8 и 83% соответственно, а в третьем сохраняются на уровне показателей для второго цикла несмотря на более высокую температуру (600°C). Значительная дезактивация этого катализатора от цикла к циклу может быть связана с перераспределением оксида галлия по



**Рис. 4.** Зависимости конверсии пропана ( $X(C_3H_8)$ ) и выхода пропилена ( $Y(C_3H_6)$ ) (а) и селективности образования продуктов ( $S$ ) (б–г) для катализаторов на основе МСМ-41 от времени реакции дегидрирования пропана при 550 и 600°C в течение трех последовательных циклов реакция–регенерация–активация.



поверхности катализатора в ходе окислительных и восстановительных обработок, в результате чего уменьшается активная поверхность платины.

Добавление водорода в реакционную смесь приводит к снижению и конверсии пропана, и селективности образования пропилена в присутствии катализатора Pt–Ga/MCM-41 (рис. 4а и 4г). Поведение этого образца в условиях каталитического процесса значительно отличается от такового Pt/MCM-41, поскольку на его поверхности находятся и платина, и оксид галлия, и под воздействием окислительных и восстановительных условий процесса происходит изменение отношения активных поверхностей этих фаз с уменьшением вклада поверхности платины, что приводит к снижению как активности, так и селективности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно сделать заключения о структуре и каталитических свойствах  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , Pt и Pt–Ga, нанесенных на МСМ-41. Катализаторы характеризуются особой упорядоченной мезопористой структурой носителя МСМ-41, при этом введение активных компонентов не приводит к ее разрушению, что подтверждается данными низкотемпературной адсорбции азота и РФА. Также из результатов РФА для Pt–Ga-катализатора следует, что в образце присутствует фаза аморфного кремнезема и аморфная высокодисперсная фаза  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (отсутствие рефлексов оксида галлия), а все Pt-содержащие образцы характеризуются наличием металлических частиц платины, сформировавшихся уже на стадии прокаливания. Стоит отметить, что для Pt–Ga-катализатора рефлексы платины и соответствующие межплоскостные расстояния не изменяются, что не подтверждает образование биметаллического сплава Pt–Ga в свежеприготовленных образцах. На основании данных ТПВ- $\text{H}_2$  можно сделать заключение, что присутствие платины увеличивает восстанавливаемость оксида галлия и приводит к сдвигу температуры восстановления пика оксида галлия в область меньших температур. Это указывает на наличие взаимодействия между Pt- и Ga-содержащими структурами, способное приводить к образованию сплавных Pt–Ga-частиц непосредственно в восстановительных условиях катализа.

Согласно результатам каталитического эксперимента, катализаторы, содержащие только Pt, проявляют более высокую активность и ста-

бильность в реакции дегидрирования пропана.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ /МСМ-41 характеризуется низкой активностью, что связано с формированием аморфной фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , в то время как наиболее активной в дегидрировании считается фаза  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Невысокая активность Pt–Ga-образца по сравнению с Pt-катализатором, несмотря на наличие взаимодействия Pt–Ga и ожидаемый синергетический эффект, может быть связана с введением относительно большого количества оксида галлия (9 мас. %), который закрывает активные центры Pt, образуя на поверхности частиц тонкую пленку и способствуя уменьшению их активности и селективности.

Изучено влияние добавок водорода в состав реакционной смеси. Показано, что введение водорода приводит к небольшому снижению активности и селективности Pt-катализатора, однако его стабильность возрастает. При повышении температуры от 550 до 600°C в присутствии добавки водорода выход пропилена на образце Pt/MCM41 возрастает. Однако реализация процесса дегидрирования при 600°C и выше приводит к росту затрат энергии на поддержание температурного режима [63]. Для  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - и Pt–Ga-катализаторов добавка водорода в реакционную смесь приводит к снижению как конверсии, так и селективности.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Минобрнауки РФ (проект FSWM-2020-0037).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lavrenov A.V., Saifulina L.F., Buluchevskii E.A., Bogdanets E.N.* Propylene production technology: Today and tomorrow // *Catal. Ind.* 2015. V. 7. P. 175. <https://doi.org/10.1134/S2070050415030083>
2. *Phung T.K., Pham T.L.M., Vu K.B., Busca G.* (Bio) Propylene production processes: A critical review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 4. 105673. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105673>
3. *Kharlamova T.S., Timofeev K.L., Salaev M.A., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V.* Monolayer  $\text{MgVO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for propane oxidative dehydrogenation: Insights into a role of structural, redox, and acid-base properties in catalytic performance // *Appl.*

- Catal. A: Gen. 2020. V. 598. 117574(1). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117574>
4. Hu Z.-P., Wang Y., Yang D., Yuan Z.-Y. CrO<sub>x</sub> supported on high-silica HZSM-5 for propane dehydrogenation // J. Energy Chem. 2020. V. 47. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.12.010>
  5. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 20. P. 10613. <https://doi.org/10.1021/cr5002436>
  6. Castro-Fernández P., Mance D., Liu C., Moroz I.B., Abdala P.M., Pidko E.A., Müller C.R. Propane dehydrogenation on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts: contrasting performance with coordination environment and acidity of surface sites // ACS Catal. 2021. V. 11. № 2. P. 907. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05009>
  7. Nykanen L., Honkala K. Selectivity in propene dehydrogenation on Pt and Pt<sub>3</sub>Sn surfaces from first principles // ACS Catal. 2013. V. 3. № 12. P. 3026. <https://doi.org/10.1021/cs400566y>
  8. Otroshchenko T., Radnik J., Schneider M., Rodermerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Bulk binary ZrO<sub>2</sub>-based oxides as highly active alternative-type catalysts for non-oxidative isobutane dehydrogenation // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 52. P. 8164. <https://doi.org/10.1039/C6CC02813F>
  9. Baronskiy M.G., Zaitseva N.A., Kostyukov A.I., Zhuzhgov A.V., Snytnikov V.N. Isobutane Dehydrogenation on CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Prepared by Laser Synthesis in Various Gases // Kinet. Catal. 2023. V. 64. P. 645. <https://doi.org/10.1134/S0023158423050014>
  10. Redekop E.A., Galvita V.V., Poelman H., Bliznuk V., Detavernier C., Marin G.B. Delivering a Modifying Element to Metal Nanoparticles via Support: Pt–Ga Alloying during the Reduction of Pt/Mg(Al,Ga)O<sub>x</sub> Catalysts and Its Effects on Propane Dehydrogenation // ACS Catal. 2014. V. 4. № 6. P. 1812. <https://doi.org/10.1021/cs500415e>
  11. Nykanen L., Honkala K. Selectivity in propene dehydrogenation on Pt and Pt<sub>3</sub>Sn surfaces from first principles // ACS Catal. 2013. V. 3. № 12. P. 3026. <https://doi.org/10.1021/cs400566y>
  12. Hu B., Schweitzer N.M., Zhang G., Kraft S.J., Childers D.J., Lanci M.P., Hock A.S. Isolated FeII on silica as a selective propane dehydrogenation catalyst // ACS Catal. 2015. V. 5. № 6. P. 3494. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00248>
  13. Wang X.S., Tao Y.A.N.G., Qin L.I., Liu Y.X., Ding Y.C. Phosphorous modified V-MCM-41 catalysts for propane dehydrogenation // J. Fuel Chem. Technol. 2022. V. 50. № 2. P. 227. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60138-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60138-X)
  14. Hu P., Lang W.Z., Yan X., Chen X.F., Guo Y.J. Vanadium-doped porous silica materials with high catalytic activity and stability for propane dehydrogenation reaction // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 553. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.014>
  15. Zenkovets G.A., Shutilov A.A., Bondareva V.M., Sobolev V.I., Prosvirin I.P., Suprun E.A., Ishchenko A.V., Marchuk A.S., Tsybulya S.V., Gavrilov V.Yu. Effect of Gadolinium Additives on the Active Phase Morphology and Physicochemical and Catalytic Properties of MoVSbNbGdO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene // Kinet. Catal. 2022. V. 63. P. 732. <https://doi.org/10.1134/S0023158422060179>
  16. Chen M., Wu J.L., Liu Y.M., Cao Y., Fan K.N. Dehydrogenation of propane in the presence of N<sub>2</sub>O over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide catalysts // Catal. Commun. 2011. V. 12. № 12. P. 1063. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.020>
  17. Tan S., Kim S.J., Moore J.S., Liu Y., Dixit R.S., Pendergast J.G., Jones C.W. Propane dehydrogenation over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides // Chem-CatChem. 2016. V. 8. № 1. P. 214. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500916>
  18. Otroshchenko T., Kondratenko E.V. Effect of hydrogen and supported metal on selectivity and on-stream stability of ZrO<sub>2</sub>-based catalysts in non-oxidative propane dehydrogenation // Catal. Commun. 2020. V. 144. 106068. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106068>
  19. Shao C.T., Lang W.Z., Yan X., Guo Y.J. Catalytic performance of gallium oxide based-catalysts for the propane dehydrogenation reaction: effects of support and loading amount // RSC Adv. 2017. V. 7. № 8. P. 4710. <https://doi.org/10.1039/C6RA27204E>
  20. Бельская О.Б., Низовский А.И., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Бухтияров В.И. Катализаторы Pt/(Ga) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные с использованием металлического алюминия, активированного галлием // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 1. <https://doi.org/10.31857/S0044461820010132>
  21. Ye J., Liu C., Ge Q. DFT study of CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation on the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 14. P. 7817. <https://doi.org/10.1021/jp3004773>
  22. Cybulska V.J., Pradhan S.U., Lovón-Quintana J.J., Hock A.S., Hu B., Zhang G., Miller J.T. The nature of the isolated gallium active center for propane dehydrogenation on Ga/SiO<sub>2</sub> // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 1252. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2028-2>
  23. Liu Y., Li Z.H., Lu J., Fan K.N. Periodic density functional theory study of propane dehydrogenation over perfect Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) surface // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 51. P. 20382. <https://doi.org/10.1021/jp807864z>
  24. Meng X., Duan X., Zhang L., Zhang D., Yang P., Qin H., Zhang Y., Xiao Sh., Duan L., Zhou R. Long-Chain Alkane Dehydrogenation over Hierarchically Porous Ti-Doped Pt–Sn–K/TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // Kinet.

- Catal. 2021. V. 62. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1134/S0023158422020070>
25. Zhu J., Yang M.-L., Yu Y., Zhu Y.-A., Sui Z.-J., Zhou X.-G., Holmen A., Chen D. Size-dependent reaction mechanism and kinetics for propane dehydrogenation over Pt catalysts // ACS Catal. 2015. V. 5. № 11. P. 6310. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01423>
  26. Searles K., Chan K.W., Mendes Burak J.A., Zemlyanov D., Safonova O., Copéret C. Highly productive propane dehydrogenation catalyst using silica-supported Ga–Pt nanoparticles generated from single-sites // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 11674. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05378>
  27. Abdelgaid M., Dean J., Mpourmpakis G. Improving alkane dehydrogenation activity on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> through Ga doping // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. № 21. P. 7194. <https://doi.org/10.1039/D0CY01474E>
  28. Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T., Xu Y., Wang Y., Gong J // Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. № 5. P. 3315. <https://doi.org/10.1039/D0CS00814A>
  29. Ponte M.V., Rivoira L.P., Cussa J., Martínez M.L., Beltramone A.R., Anunziata O.A. Optimization of the synthesis of SBA-3 mesoporous materials by experimental design // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 227. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.030>
  30. Esperanza Adrover M., Pedernera M., Bonne M., Lebeau B., Bucalá V., Gallo L. Synthesis and characterization of mesoporous SBA-15 and SBA-16 as carriers to improve alendazole dissolution rate // Saudi Pharm. J. 2020. V. 28. № 1. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.11.002>
  31. Enniful H.R.N.B., Schneider D., Kohns R., Enke D., Valiullin R. A novel approach for advanced thermoporometry characterization of mesoporous solids: Transition kernels and the serially connected pore model // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 309. P. 110534. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110534>
  32. Janus R., Wądrzyk M., Lewandowski M., Natkański P., Łatka P., Kuśtrowski P. Understanding porous structure of SBA-15 upon pseudomorphic transformation into MCM-41: Non-direct investigation by carbon replication // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 92. P. 131. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.032>
  33. Vaysipour S., Rafiee Z., Nasr-Esfahani M. Synthesis and characterization of copper (II)-poly (acrylic acid)/M-MCM-41 nanocomposite as a novel mesoporous solid acid catalyst for the one-pot synthesis of polyhydroquinoline derivatives // Polyhedron. 2020. V. 176. P. 114294. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114294>
  34. Meng J., Li C., Chen X., Song C., Liang C. Seed-assisted synthesis of ZSM-48 zeolite with low SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio for n-hexadecane hydroisomerization // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 309. P. 110565. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110565>
  35. Hu R., Zha L., Cai M. MCM-41-supported mercapto platinum complex as a highly efficient catalyst for the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane // Catal. Commun. 2010. V. 11. № 6. P. 563. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.12.020>
  36. Mamontov G.V., Gorbunova A.S., Vyshegorodtseva E.V., Zaikovskii V.I., Vodyankina O.V. Selective oxidation of CO in the presence of propylene over Ag/MCM-41 catalyst // Catal. Today. 2019. V. 333. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.015>
  37. Aprile C., Gobechiya E., Martens J.A., Pescarmona P.P. New mesoporous composites of gallia nanoparticles: high-throughput synthesis and catalytic application // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 41. P. 7712. <https://doi.org/10.1039/C0CC02729D>
  38. Yan H., Zhao S., Yao S., Liang W., Feng X., Jin X., Yang C. Influence of lewis acid on the activity and selectivity of Pt/MCM-41(Al) catalysts for oxidation of C<sub>3</sub> polyols in base-free medium // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 44. P. 20259. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04478>
  39. Vyshegorodtseva E.V., Larichev Yu.V., Mamontov G.V. The influence of CTAB/Si ratio on the textural properties of MCM-41 prepared from sodium silicate // J. Solgel Sci. Technol. 2019. Vol. 92. № 2. P. 496. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05034-y>
  40. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S. 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. № 9–10. P. 1051.
  41. Hong G.B., Wu W.S., Chang C.T., Ma C.M. Dichloromethane treatment by mesoporous metal catalysts // J. Chin. Inst. Eng. 2015. V. 38. № 7. P. 908. <https://doi.org/10.1080/02533839.2015.1039163>
  42. Chen C.Y., Li H.X., Davis M.E. Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41 // Micropor. Mater. 1993. V. 2. № 1. P. 17. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(93\)80058-3](https://doi.org/10.1016/0927-6513(93)80058-3)
  43. Martínez-Edo G., Balmori A., Pontón I., Martí del Rio A., Sánchez-García D. Functionalized ordered mesoporous silicas (MCM-41): Synthesis and applications in catalysis // Catalysts. 2018. V. 8. № 12. P. 617. <https://doi.org/10.3390/catal8120617>
  44. La-Salvia N., Lovón-Quintana J.J., Lovón A.S.P., Valença G.P. Influence of aluminum addition in the framework of MCM-41 mesoporous molecular sieve synthesized by non-hydrothermal method in an alkali-free system // Mater. Res. 2017. V. 20. P. 1461. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1064>
  45. Liu H., Lu G., Guo Y., Wang Y., Guo Y. Synthesis of spherical-like Pt–MCM-41 meso-materials with high catalytic performance for hydrogenation of nitrobenzene // J. Colloid Interf. Sci. 2010. V. 346. № 2. P. 486. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.018>



46. Hauff K., Tuttlies U., Eigenberger G., Nieken U. Platinum oxide formation and reduction during NO oxidation on a diesel oxidation catalyst – Experimental results // *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. V. 123. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.008>
47. Mamontov G.V., Gorbunova A.S., Vyshegorodtseva E.V., Zaikovskii V.I., Vodyankina O.V. Selective oxidation of CO in the presence of propylene over Ag/MCM-41 catalyst // *Catal. Today*. 2019. V. 333. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.015>
48. Jang J.H., Lee S.C., Kim D.J., Kang M., Choung S.J. Characterization of Pt-impregnated MCM-41 and MCM-48 and their catalytic performances in selective catalytic reduction for NO<sub>x</sub> // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 286. № 1. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.02.033>
49. Shen S.C., Kawi S. Mechanism of selective catalytic reduction of NO in the presence of excess O<sub>2</sub> over Pt/Si-MCM-41 catalyst // *J. Catal.* 2003. V. 213. № 2. P. 241. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00048-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00048-9)
50. Reyes P., Pecchi G., Morales M., Fierro J.L.G. The nature of the support and the metal precursor on the resistance to sulphur poisoning of Pt supported catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. V. 163. № 1–2. P. 145. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00138-5)
51. Buffoni I.N., Gatti M.N., Santori G.F., Pompeo F., Nichio N.N. Hydrogen from glycerol steam reforming with a platinum catalyst supported on a SiO<sub>2</sub>-C composite // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 18. P. 12967. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.047>
52. Ho L.W., Hwang C.P., Lee J.F., Wang I., Yeh C.T. Reduction of platinum dispersed on dealuminated beta zeolite // *J. Mol. Catal. A Chem.* 1998. V. 136. № 3. P. 293. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00081-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00081-8)
53. Jongpatiwut S., Rattanapuchapong N., Rirksomboon T., Osuwan S., Resasco D.E. Enhanced sulfur tolerance of bimetallic PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogenation of tetralin by addition of fluorine // *Catal. Lett.* 2008. V. 122. P. 214. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9391-3>
54. Shao C.T., Lang W.Z., Yan X., Guo Y.J. Catalytic performance of gallium oxide based-catalysts for the propane dehydrogenation reaction: effects of support and loading amount // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 8. P. 4710. <https://doi.org/10.1039/C6RA27204E>
55. Zheng B., Hua W., Yue Y., Gao Z. Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide // *J. Catal.* 2005. V. 232. № 1. P. 143. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.001>
56. Xiao H., Zhang J., Wang P., Zhang Z., Zhang Q., Xie H., Tan Y. Mechanistic insight to acidity effects of Ga/HZSM-5 on its activity for propane aromatization // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. № 112. P. 92222. <https://doi.org/10.1039/C5RA15227E>
57. Gebauer-Henke E., Grams J., Szubiakiewicz E., Farbotko J., Touroude R., Rynkowski J. Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts of selective hydrogenation of crotonaldehyde // *J. Catal.* 2007. V. 250. № 2. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.06.021>
58. Araujo H., Hernández D., Zárraga J., Finol D., Ferrer V., Domínguez F. Reducción de NO por CO en catalizadores Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Catalysts*. 2016. V. 5. P. 37. <https://zenodo.org/doi/10.5281/zenodo.6191857>
59. Nesterenko N.S., Ponomoreva O.A., Yuschenko V.V., Ivanova I.I., Testa F., Di Renzo F., Fajula F. Dehydrogenation of ethylbenzene and isobutane over Ga- and Fe-containing mesoporous silicas // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 254. № 2. P. 261. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00488-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00488-5)
60. Castro-Fernández P., Mance D., Liu C., Moroz I.B., Abdala P.M., Pidko E.A., Müller C.R. Propane dehydrogenation on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts: contrasting performance with coordination environment and acidity of surface sites // *ACS Catal.* 2021. V. 11. № 2. P. 907. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05009>
61. Zhao Z.J., Wu T., Xiong C., Sun G., Mu R., Zeng L., Gong J. Hydroxyl-mediated non-oxidative propane dehydrogenation over VO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with improved stability // *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 2018. V. 57. № 23. P. 6791. <https://doi.org/10.1002/anie.201800123>
62. Veselov G.B., Ilyina E.V., Vedyagin A.A. Two-Component Ni–Mg–O/V–Mg–O Catalytic System: II. The Dehydrogenation of Ethane // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. P. 747. <https://doi.org/10.1134/S0023158422060167>
63. Shelepova E.V., Vedyagin A.A. Comparative Analysis of the Dehydrogenation of Hydrocarbons and Alcohols in a Membrane Reactor // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. P. 43. <https://doi.org/10.1134/S0023158422010074>

## Pt–Ga Catalysts Based on Highly Porous Silica MCM-41 for Propane Dehydrogenation

A. V. Zubkov<sup>1, \*</sup>, T. A. Bugrova<sup>1</sup>, E. V. Evdokimova<sup>1</sup>, and G. V. Mamontov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Tomsk State University, Lenin Ave., 36, Tomsk, 634050 Russia*

*\*e-mail: zubkov.chem@gmail.com*

Highly porous SiO<sub>2</sub> supports with the MCM-41 structure were synthesized by template method. Pt–Ga catalysts for propane dehydrogenation were obtained using the impregnation method. The structure of the synthesized samples was studied by low-temperature nitrogen adsorption and X-ray phase analysis (XRD), and the properties of catalyst reduction were studied by temperature-programmed reduction in hydrogen (TPR-H<sub>2</sub>). The catalytic properties were studied in the reaction of propane dehydrogenation, and the influence of hydrogen in the composition of the reaction mixture was studied. It has been shown that the addition of hydrogen into the reaction mixture leads to an increase in the stability and activity of platinum catalysts.

**Keywords:** MCM-41, Pt–Ga catalysts, dehydrogenation, propane, propylene

### FUNDING

This study is supported by the State assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. (project FSWM-2020-0037).