

## PtCrNi-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ БИЦИКЛОГЕКСИЛА НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ СИБУНИТА

© 2024 г. А. Н. Каленчук<sup>a, б, \*</sup>, В. И. Богдан<sup>a, б</sup>, Л. М. Кустов<sup>a, б</sup>, Teng He<sup>б</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,  
119991, Москва, Россия

<sup>б</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия

<sup>a</sup>Dalian Institute of Chemical Physics, Dalian, China

\*e-mail: akalenchuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.03.2024 г.

После доработки 17.03.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

Исследовано дегидрирование бициклогексила на PtCrNi-содержащих катализаторах на основе окисленного углеродного носителя сибунита как ключевой стадии систем хранения водорода и его выделения с использованием жидких органических носителей водорода. Показано, что модифицирование платины никелем и хромом приводит к значительному увеличению удельной активности катализатора в отношении выделения водорода при низком содержании благородного металла (0.1 мас. % Pt). Установлено, что использование окисленного углеродного носителя сибунита для синтеза активных Pt-нанесенных катализаторов дегидрирования бициклогексила не приводит к образованию продуктов побочных реакций.

**Ключевые слова:** PtCrNi-содержащие катализаторы, бициклогексил, дегидрирование, сибунит

**DOI:** 10.31857/S0044453724120085, **EDN:** EOLFAW

В связи с переходом от загрязняющего окружающую среду ископаемого топлива к экологически чистым источникам энергии в качестве перспективного экологически чистого энергоносителя рассматривается водород [1–3]. В отличие от возобновляемых источников энергии, водород с разной степенью чистоты может быть получен при помощи электролиза воды, а также путем преобразования ископаемых видов топлива, таких как уголь и метан. Однако, системы транспортировки и хранения водорода в настоящее время также слабо приспособлены к широкому использованию. Ныне применяемые системы основаны на использовании сжатого и компримированного водорода, что, либо взрывоопасно, либо дорого. Учитывая это, в последнее время все больший интерес вызывает разработка альтернативных систем на основе жидких органических носителей водорода (Liquid Organic Hydrogen Carrier – LOHC), способных к регенерации посредством реакций гидрирования-дегидрирования [4–13]. Целью данной работы является исследование возможностей модификации нанесенных Pt-катализаторов на основе углеродного носителя сибунита с целью увеличения их производительности в отношении

выделения химически чистого водорода на примере дегидрирования бициклогексила, одного из типичных представителей LOHC. Полученные данные показывают эффективность применения систем на основе пары соединений арен/нафтен для обеспечения полного цикла хранения и выделения водорода, а также его повторного аккумулирования с помощью катализитических процессов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для дегидрирования использовали бициклогексил, полученный гидрированием коммерческого ароматического бифенила, 99% (Acros Organics). Гидрирование исходного бифенила и субстрата, полученного после первичной процедуры дегидрирования проводили в автоклаве высокого давления PARR-5500 (США) с внутренним объемом 600 мл при температуре 180°C и давлении 70 атм с перемешиванием реакционной массы со скоростью 600 об./мин. Полноту реакции определяли хроматографически. В качестве катализатора гидрирования использовали самостоятельно приготовленный катализатор 3 мас. % Pt/C (сибунит, Омск, Россия,  $\rho = 0.62 \text{ г/см}^3$ ) [12]. Платину диспергировали на

поверхности углеродного носителя методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором  $[H_2PtCl_6]$  ( $\omega Pt = 36.3\%$ ). Объемное соотношение субстрат/катализатор составляло  $10/1$  ( $V_{\text{суб}}/V_{\text{кат}}, \text{ см}^3$ ). Перед реакцией катализатор активировали в реакторе при температуре  $320^\circ\text{C}$  в токе водорода (30 мл/мин) в течение 2 ч.

Реакцию дегидрирования бициклогексила проводили в оригинальной проточной каталитической установке. Температуру контролировали с помощью внешней (задающей) и внутренней (контрольной) термопар. Для реакции брали навеску катализаторов объемом 6  $\text{cm}^3$ , помещали в центр стально-го реактора и насосом высокого давления НРР 5001 подавали субстрат с линейной скоростью подачи 6 мл/ч. Водород и продукты реакции сепарировали с помощью системы из охлаждающих элементов и мембран. Активирование катализатора проводили также как перед реакцией гидрирования.

Образовавшиеся продукты после 4 ч реакции анализировали на хроматографе Кристаллок-4000М (Россия) с использованием капиллярной колонки ZB-5 ("Zebtron", США) и на пламенно-ионизационном детекторе хромато-масс-спектрометра FOCUS DSQ II ("Thermo Fisher Scientific", США) с капиллярной колонкой TR-5ms. Анализ выполняли в программируемом режиме температуры  $70$ – $220^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Чистоту выделяемого водорода определяли методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Porapak Q.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что LOHC представляют собой органические соединения, которые существуют в виде жидкостей или полутвердых веществ с низкой температурой плавления в условиях хранения при комнатной температуре. Система LOHC представляет собой пару соединений, насыщенных водородом ( $H_2+$ ; нафтеновое соединение) и ненасыщенных ( $H_2-$ ; ароматическое соединение), способных к выделению водорода и регенерации образуемого арена в нафтен посредством сопряженных реакций дегидрирования и гидрирования. Одним из основных требований к LOHC является способность к проведению реакций гидрирования и дегидрирования с высокой селективностью по целевым продуктам без побочных реакций разложения. Выполнение последнего условия позволяет обеспечить большое число циклов гидрирования-дегидрирования, а также высокую чистоту высвобождаемого водорода. На сегодняшний день разработано не так уж и много эффективных систем хранения и выделения водорода на основе LOHC. Например, нафталин/декалин, N-этилкарбазол/пергидро-N-этилкарбазол, бензилтолуол/пергидробензилтолуол

и дibenзилтолуол/пергидробензилтолуол, а также толуол/метилциклогексан и системы на основе *ортос*-, *мета*- и *пара*-изомеров терфенила [12]. Однако ни одна из них не отвечает в полной мере всем требованиям, предъявляемым к системам хранения водорода [4–13]. В то же время показано [14, 15], что высокую реализацию заложенной в нафтеновом субстрате емкости по водороду показала сопряженная пара субстратов бифенил/бициклогексил. На катализаторе 3%Pt/C для достижения конверсии бифенила 50% потребовалось менее 10 минут, а для полного превращения в бициклогексил с конверсией 99.95% – около 40 минут. Поэтому, как и в большинстве случаев при выборе LOHC, основной упор делается на разработку катализатора дегидрирования его нафтеновой составляющей. В отношении бициклогексила [16] использование окисленных углеродных нанотрубок для синтеза активных Pt-нанесенных катализаторов позволило снизить концентрацию активного компонента с 3 до 0.5 мас. % при значительном увеличении удельной активности катализатора при выделении водорода в реакции дегидрирования. Похожего результата удалось достичь при использовании углеродного носителя сибунита вместо углеродных нанотрубок. При этом Pt-катализаторы на сибуните в целом проявили даже более высокую активность в реакции дегидрирования, чем Pt-катализаторы на углеродных нанотрубках [17]. Было показано, что кинетика дегидрирования бициклогексила на катализаторе 3%Pt/C достаточно хорошо описывается простым выражением скорости, предполагающим первый порядок относительно концентрации исходных субстратов:  $k_d = (1/t) \ln(C_0/C)$ , где  $k_d$  – константа скорости,  $C_0$  – концентрация субстрата при  $t=0$ ,  $C$  – текущая концентрация субстрата [14]. В то же время, требование к еще большему снижению содержания благородного металла стимулировало поиск новых подходов к синтезу катализатора, в частности за счет комбинирования платины с переходными металлами, используя подход, основанный на изменении электронной плотности платины при введении второго и третьего переходного металла [18]. В данном случае использовали никель и хром, для которых работа выхода электронов ниже, чем для платины [14]: Pt–5.93, Ni–5.04, Cr–4.50 эВ.

Последнее означает, что при контакте каждого из указанных металлов с платиной возможно частичное ее заряжение, что в случае реакции гидрирования ароматических углеводородов и в ряде других процессов приводит к увеличению активности катализаторов [18].

Действительно, при нанесении платины на систему Cr-Ni/C нам удалось повысить конверсию и селективность в реакции дегидрирования бициклогексила на получаемых трехкомпонентных катализаторах по сравнению с исходным

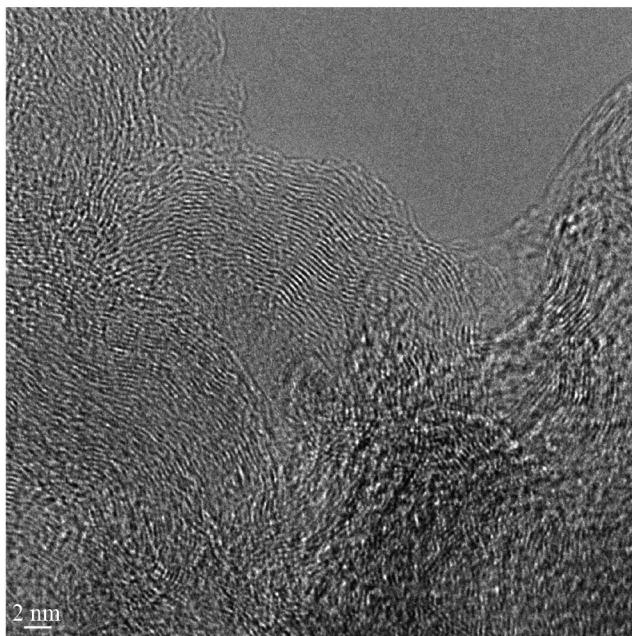


Рис. 1. Микрофотография поверхности катализатора 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C.

катализатором Pt/C [19]. Интересно, что превышение изменилось в зависимости от порядка нанесения Cr и Ni на окисленный углеродный носитель сибунит. При концентрации Pt 0.1 мас. % удельная активность (TOF) трехкомпонентной системы в реакции составила 1139 и 1157 ммол $(H_2)/g(Pt)$  мин при нанесении хрома после никеля (0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C) и при совместном нанесении хрома и никеля (0.1Pt/(1.5Cr-3Ni)/C) на носитель, соответственно. При нанесении никеля после нанесения хрома удельная активность на катализаторе 0.1Pt/3Ni/1.5Cr/C оказалась ниже (1108 ммол $(H_2)/g(Pt)$  мин), но при этом также превысила TOF, достигнутый на однокомпонентном катализаторе 0.1Pt/C (1012 ммол $(H_2)/g(Pt)$  мин). Отметим при этом высокую чистоту выделяемого водорода при полном отсутствии продуктов побочных реакций. В то же время удельная активность соответствующих двухкомпонентных катализаторов 0.1Pt/1.5Cr/C и, особенно, 0.1Pt/3Ni/C при дегидрировании бициклогексила более чем на порядок уступала катализатору 0.1Pt/C.

Анализ электронных микрофотографий двухкомпонентных систем показывает рост средних размеров частиц Pt, особенно в платино-никелевой системе, в которой частицы платины обладают сформированной кристаллической структурой. Вместе с этим, на профилях ТПВ катализатора PtCr/C максимум пика, относящегося к взаимодействию платины и углеродного носителя, смещается в сторону низких температур. На ТПВ катализатора PtNi/C данный пик вообще практически

исчезает, по-видимому, из-за блокирования взаимодействия частиц Pt и Ni с углеродным носителем при их совместном присутствии. Образование при этом Pt–Ni-сплава коррелирует с резким падением конверсии бициклогексила.

Напротив, на электронных микрофотографиях одно- и трехкомпонентных катализаторов кристаллическая решетка не разрешается, что свидетельствует о рентгеноаморфности (или о несформированной поликристаллической структуре) в них частиц платины (рис. 1). При этом данные РФЭС свидетельствуют об образовании в данных катализаторах больших количеств электронодефицитной платины  $Pt^{\delta+}$ . На это указывает заметная разница между энергией связи, характерной для незаряженной платины (71.1 эВ) и энергией связи основной компоненты платины на РФЭ-спектрах Pt 4f-электронов (72 эВ), что связано с переносом электронов от частиц платины к углеродному носителю ( $Pt^0 - de = Pt^{\delta+}$ ). По-видимому, поликристаллический характер наночастиц Pt способствует возникновению множества устойчивых связей с функциональными группами носителя, что, с одной стороны, обуславливает высокую дисперсность данных катализаторов. С другой стороны, стабилизация частиц  $Pt^{\delta+}$  посредством взаимодействия с функционализированной поверхностью сибунита приводит к уменьшению на них электронной плотности, что способствует высокой активности одно- и трехкомпонентных катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила [19].

Интересно, что более высокая конверсия достигается на трехкомпонентных катализаторах, в которых соотношение между незаряженной и электронодефицитной платиной является близким к паритетному. Анализ профилей ТПВ показывает, что в тройных системах наблюдается понижение температур всех процессов, связанных с восстановлением хрома и никеля, по сравнению с соответствующими однокомпонентными Cr- и Ni-системами, а также изменяется интенсивность пика, относящегося к взаимодействию Pt и углеродного носителя. Это указывает на наличие взаимодействия не только между Pt и углеродным носителем, но также и между металлами. При этом данные, полученные методами РФА и электронной микроскопии высокого разрешения для трехкомпонентных катализаторов, показывают увеличение параметров кристаллической решетки ( $d_{cp}$ ), а метод магнитометрии – снижение температуры Кюри ( $T_K$ ), по сравнению с однокомпонентным никелевым катализатором 3Ni/C (таблица 1). Последнее в случае ферромагнитных металлов (Ni) происходит при внедрении в их структуру немагнитных элементов (Cr) в результате образования твердого раствора замещения хрома в никеле.

Характерно, что по сравнению с 3Ni/C наибольшее снижение  $d_{cp}$  и  $T_K$  среди тройных систем

Таблица 1. Характеристики катализаторов

Катализатор	$T_K, ^\circ\text{C}$	$d_{\text{cp}}, \text{нм}$
3Ni/C	350	0.3525
0.1Pt/3Ni/1.5Cr/C	342	0.3526
0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C	323	0.3541

Обозначения:  $T_K$  – температура Кюри,  $d_{\text{cp}}$  – параметры кристаллической решетки.

происходит в катализаторе 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C, который характеризуется наибольшее высокой активностью TOF в реакции дегидрирования бициклогексила. По-видимому, образование термодинамически более стабильного Cr–Ni-сплава препятствует образованию Pt–Ni-сплава, что снижает дезактивацию частиц платины никелем и препятствует их агрегации. Рост активности платины в реакции дегидрирования в области локальной агломерации твердых Cr–Ni-растворов создает дополнительное преимущество в активности трехкомпонентных катализаторов по сравнению с однокомпонентным платиновым катализатором.

Таким образом, полученные данные показывают, что современные углеродные носители способны улучшать активность катализаторов без образования продуктов побочных реакций благодаря изменению химического состава поверхности. В свою очередь, модифицирование платины переходными  $d$ -металлами позволяет снизить содержание в них благородного металла. Разработанная авторами углеводородная пара бифенил-бициклогексил вместе с катализатором 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C способна обеспечить в реакции дегидрирования конверсию бициклогексила и селективность по бифенилу не менее 95% за один цикл гидрирования–дегидрирования без образования побочных продуктов реакций крекинга и гидрогенолиза. Данная система служит наглядным примером высокой перспективы использования LOHC для целей насыщения, хранения, транспортировки и выделения химически связанного водорода, что является важным вкладом в создание будущей экологически чистой “безуглеродной” экономики. Вместе с этим используемые в работе подходы к разработке каталитических систем с низким содержанием благородных металлов могут быть использованы в других областях гидрогенизационного катализа, демонстрируя большую активность по сравнению с известными катализаторами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

Российской Федерации в рамках совместного проекта с Китаем, проект 075-15-2023-585 (РФ), № 2023YFE0198900 (Китай).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reuß M., Grube Th., Robinius M., et al.* // *Appl. Energy*. 2017. V. 200. P. 290.
2. *Preuster P., Alekseev A., Wasserscheid P.* // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017. V. 8. P. 445.
3. *Кузык Б.Н., Яковец Ю.В.* Россия: стратегия перехода к водородной энергетике. М.: Институт экономических стратегий, 2007. 398 с.
4. *Tour J.M., Kittrell C., Colvin V.L.* // *Nat. Mater.* 2010. V. 9. P. 871.
5. *Shafee S., Topal E.* // *Energy Policy*. 2009. V. 37. P. 181.
6. *Rao P. Ch., Yoon M.* // *Energies*. 2020. V. 13. P. 6040.
7. *Makaryan I.A., Sedova I.V., Maksimov A.L.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. P. 1815.
8. *Jorschick H., Geißelbrecht M., Eßl M., et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 14897.
9. *Cipriani G., Di Dio V., Genduso F., La Cascia D.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 8482.
10. *Sekine Y., Higo T.* // *Topics in Catalysis*. 2021. V. 64. P. 470.
11. *Cho J.-Y., Kim H., O J.-E., Park B.Y.* // *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 14971525.
12. *Кустов Л.М., Каленчук А.Н., Богдан В.И.* // Успехи химии. 2020. Т. 89(6) С. 897 [Kustov L.M., Kalenchuk A.N., Bogdan V.I. // *Rus. Chem. Rev.* 2020. V. 89. P. 897].
13. *Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 289.
14. *Kalenchuk A.N., Kustov L.M.* // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 2236.
15. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M.* // *Fuel*. 2020. V. 280. P. 118625.
16. *Каленчук А.Н., Черняк С.А., Лунин В.В., Богдан В.И.* // ДАН. Физическая химия. 2018. Т. 482(1). С. 121 [Kalenchuk A.N., Chernyak S.A., Bogdan V.I., Lunin V.V. // *Doklady Phys. Chem.* 2018. V. 482(1). P. 121].
17. *Каленчук А.Н., Давшан Н.А., Богдан В.И., и др.* // *Изв. АН.* 2018. Т. 67. С. 28 [Kalenchuk A.N., Davchan N.A., Bogdan V.I., et al. // *Rus. Chem. Bull.* 2018. V. 67(1). P. 28].
18. *Sachtler W.M.H., Stakheev A. Yu.* // *Catal. Today*. 1992. V. 12. P. 283.
19. *Bogdan V.I., Kalenchuk A.N., Chernavsky P.A., et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 1.