

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

© 2024 г. А. Н. Каленчук^{а, б, *}, В. И. Богдан^{а, б}, Л. М. Кустов^{а, б}, Teng He^в

^аМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Россия

^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия

^вDalian 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 – ЛОНС), способных к регенерации посредством реакций гидрирования-дегидрирования [4–13]. Целью данной работы является исследование возможности модифицирования 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 ЛОНС. 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 каталитических 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 ($V_{суб}/V_{кат}$, $см^3$). Перед реакцией катализатор активировали в реакторе при температуре $320^\circ C$ 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 см^3 , помещали в центр стального 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 Кристалюкс-4000М (Россия) с использованием капиллярной колонки ZB-5 ("Zebron", 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 $70\text{--}220^\circ C$ при скорости нагрева $6^\circ C/\text{мин}$. Чистоту выделяемого водорода определяли методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Porapak Q.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что ЛОНС представляют собой органические соединения, которые существуют в виде жидкостей или полутвердых веществ с низкой температурой плавления в условиях хранения при комнатной температуре. Система ЛОНС 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 ЛОНС 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 ЛОНС. Например, нафталин/декалин, N-этилкарбазол/пергидро-N-этилкарбазол, бензилтолуол/пергидробензилтолуол

и дибензилтолуол/пергидробензилтолуол, а также толуол/метилциклогексан и системы на основе *орто*-, *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 ЛОНС, 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 заряджение, 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

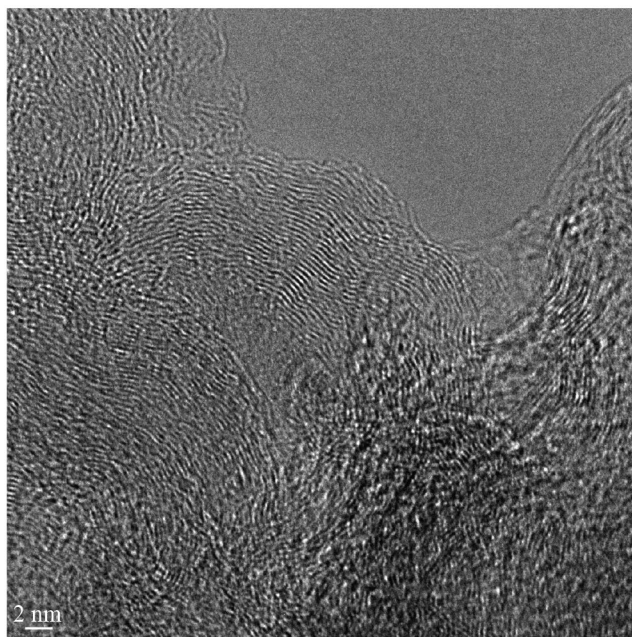


Рис. 1. Микрофотография поверхности катализатора 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C.

катализатором Pt/C [19]. Интересно, что превышение изменялось 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 ммоль(H_2)/г(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 ммоль(H_2)/г(Pt) мин), но при этом также превысила TOF, достигнутый на однокомпонентном катализаторе 0.1Pt/C (1012 ммоль(H_2)/г(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 ($Pt^0 - \delta e = Pt^{\delta+}$). 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_{cr}), 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_{cr} и T_K среди тройных систем

Таблица 1. Характеристики катализаторов

Катализатор	T_K , °C	d_{cp} , 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_{cp} — параметры кристаллической решетки.

происходит в катализаторе 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C, который характеризуется наибольшее высокой активностью ТОФ 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 одноконтактным 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 ЛОНС 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), No. 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. Shafiee 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., Davshan 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.