

ФИО соискателя Каленчук Александр Николаевич

Название диссертации *Гетерогенно-каталитические реакции гидрирования-дегидрирования полициклических углеводов как основа для хранения химически связанного водорода и его выделения*

Шифр специальности – 02.00.15 – кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002 222 02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

Е-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

17 декабря 2020 года

Дата приема к защите

22 декабря 2020 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

29 декабря 2020 года

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской
академии наук**

На правах рукописи



КАЛЕНЧУК Александр Николаевич

**ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ-
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК
ОСНОВА ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО ВОДОРОДА
И ЕГО ВЫДЕЛЕНИЯ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

доктора химических наук

Москва - 2021

В тексте использованы следующие **сокращения**: ТЭ - топливные элементы; ВТЭ – водородные топливные элементы; ВСУ – водородсодержащее устройство; СХВ – система хранения водорода; УНТ - углеродные нанотрубки; Сиб (Сиб_{ок}) – сибунит (окисленный сибунит); АС – активированный уголь; ПГМТ – пергидро-*мета*-терфенил; МТ – *мета*-терфенил; ПГОТ – пергидро-*орто*-терфенил; ОТ – *орто*-терфенил; ПППТ – пергидро-*пара*-терфенил; ПТ – *пара*-терфенил; ЦГ – циклогексан; МСН – метилциклогексан; ПГА – пергидроантрацен; ДГА – дигидроантрацен; ТГА – тетрагидроантрацен; ОГА – октагидроантрацен; АН - антрацен

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время расширение инструментальных возможностей для исследований нередко приводит к возобновлению интереса к реакциям, открытых и, казалось бы, изученных много лет назад. При этом сами классические реакции находят совершенно новое применение для решения современных проблем, часто отличное от традиционных представлений. Одним из наиболее интересных примеров служат обратимые реакции гидрирования-дегидрирования и их использование для решения актуальных проблем водородной энергетики и экологии.

Замена ископаемого сырья на водород даже в некоторых процессах способна существенно снизить выбросы, загрязняющие атмосферу. Однако его широкое применение для мобильных целей сдерживает отсутствие компактных систем хранения водорода (СХВ), которые должны иметь ёмкость по H₂ не ниже 6,5% мас., объёмную плотность не менее 0,06 кг/л и при этом обладать высокой скоростью заправки и низкой энергией высвобождения водорода, а также быть экономичной и безопасной. У известных сегодня СХВ для выполнения этих условий требуется создание специальных условий по температуре, давлению и герметичности. В отличие от них, в химических соединениях, обогащённых водородом, водород как элемент входит в состав субстратов, благодаря чему его содержание и плотность не зависят от влияния внешних факторов (P , T). Поэтому в составе соединений водород может безопасно транспортироваться на большие расстояния и храниться при нормальных условиях. К сожалению, для большинства химических соединений с высоким содержанием водорода (NH₃, H₂O, CH₃OOH и т.д.) его выделение является либо весьма энергозатратным, либо носит необратимый характер. Среди регенерируемых водородсодержащих соединений наибольший интерес как СХВ представляют ароматических углеводороды с ёмкостью по водороду выше 7,2 мас. % и способные к обратимой реакции гидрирования-дегидрирования.

В наиболее известной паре субстратов бензол-циклогексан (7,14 мас. % H₂) высокое давление насыщенных паров ($P_{\text{нп}}=12,7/13,0$ кПа) способствует уносу субстратов вместе с водородом, что помимо потери ёмкости по H₂ нивелирует преимущество в безопасности

данной системы. Введение в структуру заместителей помогает решить проблему летучести, но приводит к падению ёмкости по водороду, которое в наиболее простой паре толуол-метилциклогексан ($P_{\text{нп}}=3,8/6,2$ кПа) составляет почти 1% мас., что в итоге ниже заявленных значений. При увеличении числа углеводородных циклов в молекулах требуется решение ряда вопросов, принципиальных как для теории, так и практики гетерогенного катализа. Применительно к СХВ это связано с разработкой методологических подходов к созданию системы «субстрат-катализатор», которая способна обеспечить реализацию заложенной в паре арен-нафтен высокой ёмкости по H_2 в многократных циклах насыщения-выделения. Вместе с этим основным требованием является низкая скорость протекания побочных реакций (крекинг, гидрогенолиз), которые ведут к разрушению исходного субстрата и загрязнению выделяемого водорода. Разработка эффективного катализатора для процессов насыщения-выделения водорода требует определения роли электронных и геометрических факторов и их взаимной способности к модифицированию под влиянием взаимодействия металл-носитель, которые в значительной степени могут определять каталитические свойства наночастиц, находящихся на поверхности носителя. Решение задачи становится существенно более сложным и интересным при переходе к полициклическим углеводородам. Вместе с этим в части гидрирования при увеличении числа ненасыщенных углеводородных циклов в молекулах проблема СХВ пересекается с не менее актуальными проблемами переработки и использования ароматических и полиароматических углеводородов в моторных маслах и топливах, а также с проблемой ожижения угля, которое как раз интересно в условиях глубокого гидрирования. Исследование углеводородов с разной степенью конденсации в качестве основы для систем хранения водорода и его выделения чрезвычайно важно как для общего понимания влияния структуры субстрата на эффективность систем «субстрат-катализатор», так и для дальнейшей целенаправленной настройки изменением их структуры. Работы, связанные с решением этой проблемы, безусловно, являются актуальными в научном отношении, а также в плане развития экологически чистой водородной энергетики.

Целью исследования в рамках проблемы создания новых материалов для хранения водорода являлась разработка научных и прикладных основ определения функционально активных компонентов для системы «субстрат-катализатор», способных при совместном присутствии обеспечить конверсию и селективность не менее 95% в многократных циклах гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов.

Для достижения поставленной цели решались следующие самостоятельные **задачи**:

1. Исследование и выбор носителя способного обеспечить наименьшую степень протекания реакций крекинга и гидрогенолиза, снижающих ёмкость по H_2 из-за разрушения субстратов в циклических реакциях гидрирования-дегидрирования ароматических углеводородов и их нафтеновых аналогов. Сравнение гидрирующей и дегидрирующей способности нанесённых каталитических систем на основе наиболее эффективных металлов Pt и Pd, используемых в гидрогенизационных процессах, в т.ч. промотированных другими металлами, обладающими разными с ними окислительно-восстановительными свойствами (Ni, Cr и др.).
2. Изучение закономерностей протекания процессов глубокого гидрирования ароматических соединений с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен, бифенил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры терфенила) и сопряжённого дегидрирования их нафтеновых аналогов (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры пергидротерфенила) в присутствии специально предложенной для этих целей каталитической системы.
3. Установление связи структуры молекул исследуемых полициклических углеводородов и конверсии и селективности в реакциях гидрирования и дегидрирования. Обоснование и выбор пары арен-нафтен как наилучшего кандидата для применения в системе «субстрат-катализатор».
4. Выяснение механизма взаимодействия наночастиц платины с промотирующими переходными металлами, приводящего к изменению электронного состояния и повышению активности катализатора в реакции каталитического дегидрирования на примере бициклогексила.
5. Разработка новых подходов к созданию гетерогенных катализаторов с низким содержанием благородных металлов, в присутствии которых исследованные полициклические углеводороды способны максимально эффективно выполнять функцию носителей химически связанного водорода.

Научная новизна настоящей работы заключается в значительном количестве полученных автором новых результатов и сделанных впервые обобщений:

1. Для разработки материалов для хранения и выделения химически чистого водорода проведено систематическое исследование закономерностей протекания гетерогенно-каталитических процессов глубокого гидрирования карбоциклических ароматических углеводородов с разной степенью конденсации и сопряжённого дегидрирования их нафтеновых аналогов с ёмкостью по H_2 выше 7,1% мас. Впервые установлены зависимости от структуры субстратов в этих реакциях для трициклических систем на

основе *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров терфенила/пергидротерфенила и антрацена/пергидроантрацена.

2. Для *мета*-изомера пары терфенил/пергидротерфенил впервые проведено сравнительное исследование влияния состава носителей (активированный уголь, сибунит и углеродные нанотрубки; Al_2O_3 и SiO_2) на возможность достичь конверсии и селективности не менее 95% за один цикл без потери субстрата в обратимой реакции гидрирования-дегидрирования каталитическими нанесёнными системами (Pt, Pd), в том числе промотированных изменяющих электронное состояние наночастиц Pt и Pd металлами (Ni, Cr и др.). Обосновано преимущество сибунита и систем Pt/C способностью обеспечить эти критерии без образования побочных продуктов реакции (крекинг, гидрогенолиз), которые ведут к деградации субстратов в многократных циклах.

3. Впервые в ходе изучения реакций гидрирования-дегидрирования на платинированном сибуните 3%Pt/C исследуемых полициклических углеводородов выявлены и систематически изучены конкурентные реакции, включая конденсацию и взаимную изомеризацию структурных и конформационных изомеров. Показано влияние конкурентных реакций на цикличность обратимой реакции гидрирования-дегидрирования. Установлена роль *твист*-конформации центрального углеводородного цикла в маршрутах и селективности процессов дегидрирования *цис*- и *транс*-форм *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров пергидротерфенила, отличной от L-структуры в *цис*-декалине. Показано, что при гидрировании антрацена стадия трансформации 9,10-дигидроантрацена в 1,2,3,4-тетрагидроантрацен влияет на выход конформационных изомеров окта- и пергидроантрацена.

4. Для катализа на системе Pt/Сибунит каждого из исследованных моно-, би- и трициклических соединений впервые проведено количественное сравнение способности полициклических углеводородов к связыванию и выделению водорода в реакциях гидрирования-дегидрирования на основе рассчитанной начальной скорости гидрирования, констант скоростей и кажущейся энергии активации дегидрирования, в том числе для промежуточных продуктов. Дано объяснение её изменению для молекул с конденсированными углеводородными циклами по сравнению с аналогами с линейно-сочленёнными циклами C₆ на разных стадиях реакций. Обоснован выбор пары бифенил/бициклогексил для применения в системе «субстрат-катализатор» в качестве носителя водорода как лучшего кандидата среди исследуемых полициклических углеводородов, содержащих шестичленные циклы.

5. Впервые проведено исследование и установлены основные закономерности, связывающие изменение зарядового состояния наночастиц Pt в одно-, двух- и

трёхкомпонентных PtCrNi-системах, нанесённых на окисленный углеродный носитель сибунит, с их каталитической активностью при генерации водорода при дегидрировании бициклогексила. Показано, что активность в данной реакции сохраняется даже при содержании в катализаторах Pt (0,1% мас.) при примерно паритетном соотношении количеств в них неокисленной и электронодефицитной платины ($Pt^0/Pt^{\delta+}$).

6. В сравнении с оксидом алюминия для сибунита установлено стабилизирующее действие функциональных групп окисленного носителя, выступающих в качестве электроноакцепторных центров, взаимодействие которых с наночастицами платины приводит к повышению дисперсности металла и подавлению процессов агломерации наночастиц. Показано, что стабилизация частиц $Pt^{\delta+}$ на поверхности однокомпонентных систем Pt/C происходит за счёт уменьшения электронной плотности на наночастице Pt при контакте с функциональными группами сибунита.

7. Установлена связь повышения каталитической активности в реакции дегидрирования бициклогексила систем Pt/C, промотированных Cr и Ni с разными окислительно-восстановительными свойствами с платиной, с формированием высокостабильных сплавов Cr_xNi_{1-x} . Показано, что образование твёрдых растворов замещения Cr-Ni на стадии газовой термообработки при синтезе катализаторов Cr-Ni/C и Pt-Cr-Ni/C препятствует образованию сплава Pt_xNi_{1-x} , контакт с которым способствует дезактивации частиц платины и их агломерации. Эти факторы повышают стабильность действия катализатора в тройных системах Pt/Cr/Ni/C.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты сравнительного исследования реакций глубокого гидрирования ароматических углеводородов с разной степенью конденсации (бензол, бифенил, нафталин, антрацен, *орто*-, *мета* и *пара*-изомеры терфенила) и сопряжённого дегидрирования соответствующих полициклических нафтен (циклогексан, бициклогексил, декалин, пергидроантрацен, *орто*-, *мета* и *пара*-изомеры пергидротерфенила) на промотированных Pt-нанесённых катализаторах;
- механизм формирования высокоселективных активных фаз Pt-Ni-Cr/C катализаторов гидрирования-дегидрирования с исключительно низким содержанием Pt (0,1% мас.);
- методики функционализации углеродных носителей - сибунита, активированного угля, углеродных нанотрубок для синтеза закреплённых наноразмерных нанесённых катализаторов гидрирования-дегидрирования как фактора многократного циклического использования в системах хранения и выделения водорода без потери каталитической активности;

- обоснование связи повышения активности наноразмерных нанесённых каталитических систем Pt/C, в том числе промотированных Ni и Cr, с зарядением малых кластеров платины и образованием электронодефицитных частиц Pt^{δ+};
- обоснование выбора эффективной пары субстратов арен-нафтен в качестве компонента комплексной системы аккумуляции, хранения и генерации химически чистого водорода на основе каталитических реакций гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов с разной степенью конденсации.

Практическая значимость работы заключается в разработке методологических подходов к прогнозированию и практическому обоснованию определения компонентов системы «субстрат-катализатор» и создании на их основе новой химической системы аккумуляции, хранения химически связанного водорода и его выделения на основе циклической пары бифенил-бициклогексил, способной к поглощению и выделению водорода с конверсией 95% за один цикл гидрирования-дегидрирования. В пересчёте на водород достигнутая ёмкость системы составляет 7,0% мас., что соответствует требованиям Международного энергетического агентства и Министерства энергетики США (DOE)* к системам хранения водорода. Разработаны и синтезированы нанесённые катализаторы Pt-Cr-Ni/C с исключительно низким содержанием Pt (0,1% мас.) на основе окисленного сибунита, которые имеют большую активность по сравнению с известными ранее катализаторами и могут быть рекомендованы для создания систем хранения и транспортировки химически связанного водорода, а также выделения химически чистого водорода на основе реакций гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов. Данные, полученные при разработке каталитических систем, расширяют представление о влиянии электронных и размерных эффектов на реакцию дегидрирования бициклического нафтенного субстрата.

* DOE Hydrogen Program, www.hydrogen.energy.gov.

Личный вклад соискателя заключается в определении цели исследований, формулировании задач, выборе подходов к их решению, планировании, получении и анализе результатов, а также в их обобщении. Экспериментальная часть работы выполнена автором совместно с сотрудниками Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 и Группы катализа и процессов в сверхкритических средах № 15 ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского с привлечением оборудования ЦКП МГУ имени М.В. Ломоносова и оборудования ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы докладывались на ведущих российских и международных конференциях, в том числе на III Международной конференции «Водородная энергетика будущего: регионы и отрасли» (ВЭБРО) 2008 г. (МИРЭА, Москва), III Международном симпозиуме по водородной энергетике 2009 г. (МЭИ, Москва), XXVII Симпозиуме «Современная химическая физика» 2015 г. (Туапсе, Россия), European Congress on Catalysis – 2015 г. «EuroCat-XXII» (Казань, Россия), IX International Conference on Environmental Catalysis 2016 г. (Newcastle, Australia), Международной конференции «Наноматериалы: новые методы синтеза» 2017 г. (Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия), Fourth International Conference «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals CRS-4» 2107 г. (Gabicce Mare, Italy), III Российском конгрессе по катализу «Роскатализ-2017» г. (Н-Новгород, Россия), Симпозиуме по наноматериалам (с международным участием) 2019 г. (Москва, МИСиС, Россия), межинститутском семинаре по катализу – 2019 г. (Москва, ИФХ РАН), семинаре Лаборатории водородных энергетических технологий – 2019 г. (Москва, ОИВТ РАН), расширенном Учёном Совете Института проблем химической физики – 2019 г. (Черноголовка, ИПХФ РАН).

Основное содержание диссертации изложено в 30 публикациях, индексируемых в Web of Science и Scopus и входящих в список ВАК, а также в публикациях и тезисах 3 международных и 6 российских конференций с иностранным участием.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 377 страницах и состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (главы 3,4), выводов и библиографии. Работа содержит 101 рисунок, 41 таблицу и список литературы из 406 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обсуждаются актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, а также научная новизна и практическая значимость.

Глава 1 посвящена обзору литературы, в котором проанализированы данные, посвященные современному состоянию исследований и разработок в области систем аккумуляции, хранения, транспортировки и генерации водорода, структурированные по характеру взаимодействия водорода с материалом (устройством) хранения – физические, физико-химические и химические. Показано преимущество последних в части хранения и транспортировки водорода при нормальных условиях. Среди водородсодержащих химических соединений дано обоснование выбора для целей настоящего исследования

систем на основе ароматических углеводородов, способных к обратимой реакции гидрирования-дегидрирования. Приводятся сведения о структурных особенностях карбоциклических ароматических углеводородов и соответствующих нафтеновых соединений с конденсированной системой сопряжения циклов (нафталин-декалин; антрацен-пергидроантрацен) в сравнении с гетероциклическими аналогами (карбазол-пергидрокарбазол), а также ароматических углеводородов с изолированными циклами (бензол-циклогексан; бифенил-бициклогексил; терфенил-пергидротерфенил) в сравнении с системами на основе толуола (толуол-метилциклогексан; дифенилметан-дициклогексилметан; ди- и бензилтолуол-пергидробензил-толуол). Показано преимущество выбора карбоциклических соединений ($>7,2\%$ мас.) для системы «субстрат-катализатор» над гетероциклическими соединениями ($<6,0\%$ мас. H_2) и системами на основе замещённых толуолов ($<6,0\%$ мас. H_2) по ёмкости хранимого в них водорода. На основании литературного обзора сформулированы задачи работы.

В **Главе 2** рассмотрены подходы, связанные с методической частью исследований. В частности, описаны методики проведения каталитических экспериментов по изучению процессов глубокого гидрирования ароматических соединений с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен, бифенил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры терфенила) и сопряжённого дегидрирования их нафтеновых аналогов (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры пергидротерфенила) – схемы и конструкции экспериментальных каталитических установок и реакторов; способы функционализации поверхности углеродного носителя «сибунита» и приготовления катализаторов на его основе, процедуры предобработки катализаторов перед реакцией и условия проведения экспериментов; методики анализа газофазного и жидкофазного состава реакционной смеси, обработка результатов; методика синтеза и использования керамической мембраны для очистки выделяемого в реакции дегидрирования водорода; а также методики охарактеризования получаемых катализаторов современными физико-химическими методами (РФА, СЭМ, ПЭМ, в т.ч. с атомным разрешением, ЭДС-картирование, РФЭС, хемосорбция CO , *in-situ* магнитометрия, ТПВ).

Изучение реакций глубокого гидрирования проводили в стационарных условиях (P , T) в автоклаве высокого давления R-201 (Корея) с внутренним объёмом 100 мл и PARR-5500 (США) с внутренним объёмом 600 мл с перемешиванием реакционной массы со скоростью 600 об/мин^{-1} . Температуру и давление варьировали в зависимости от гидрируемого ароматического углеводорода: жидкофазное гидрирование нафталина и антрацена проводили при температуре 280°C и давлении 90 атм, а бензола, бифенила и

изомеров терфенила - при 18⁰oC и 70 атм, соответственно. Во всех опытах объёмное соотношение субстрат/катализатор составляло 10/1 ($V_{\text{суб}}/V_{\text{кат}}$, см³). Поглощение водорода контролировали по изменению давления на манометре автоклава. Полноту реакцию оценивали хроматографически.

В реакции дегидрирования изучали температурные режимы выделения водорода в спроектированной с участием автора проточной каталитической установке. Её основной частью являлся реактор из нержавеющей стали 12X18H10T объёмом 25 мл с неподвижным слоем гранулированного катализатора (1-5 см³) в центральной части, зафиксированном кварцевой ватой. Реакцию проводили при атмосферном давлении в диапазоне температур 250-340⁰C с объёмной скоростью $V_L = 1 \text{ ч}^{-1}$, в некоторых случаях – дополнительно с $V_L = 0,5$ и $1,5 \text{ ч}^{-1}$. Реактор помещали в печь с программируемым нагревом до 800⁰C. Температуру реакции контролировали с помощью двух термодпар, закреплённых на внутренней и внешней стенке реактора. Скорость потока жидкого нефтяного субстрата задавали поршневым насосом высокого давления НРР 5001. Все коммуникации каталитической установки термостатировали при температуре 90-95⁰C. На выходе из реактора водород и продукты реакции сепарировали. В оптимальных условиях (T , P и V_L) оценивали конверсию и селективности после 4 часов проведения реакции. Объём выделяемого водорода определяли барабанным счётчиком газа РГ7000.

Продукты реакций гидрирования и дегидрирования анализировали на хроматографе КристалЛюкс-4000М, оснащённом ПИД с капиллярной колонкой ZB-5 (ZEBRON, USA). Анализ выполняли в программируемом режиме 70-220⁰C при скорости нагрева 6⁰C/мин. Идентификацию полугидрированных и побочных продуктов реакции проводили на хроматомасспектрометре FOCUS DSQ II (“Thermo Fisher Scientific”, США) с капиллярной колонкой TR-5MS (“Thermo”, США). Чистоту выделяемого водорода определяли методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Porapak Q. Химически чистый водород получали с помощью водород-проницаемых керамических трубчатых мембран на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленных по методике ФГУП РНЦ «Курчатовский институт». Конверсию углеводородов в гидрировании и дегидрировании (X) рассчитывали по формуле: $X = (c_0 - c) / c_0 \times 100\%$, где c_0 и c - начальная и конечная концентрации превращаемого субстрата. Селективность (S) рассчитывали по формуле: $S(i) = \sum c(i) / \sum c(k) \times 100\%$, где $\sum c(i)$ и $\sum c(k)$ – сумма концентраций группы продуктов и всех продуктов реакции, соответственно. По двум реакциям определяли условный коэффициент извлечения водорода (K).

Исходя из цели исследований экспериментальная часть настоящей работы естественным образом поделена на две равных по значимости частей, посвящённых

изучению и определения компонентов для системы «субстрат-катализатор», способных при совместном присутствии обеспечить конверсию и селективность не менее 95% в многократных циклах гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов.

Глава 3 посвящена изучению закономерностей протекания процессов глубокого гидрирования ароматических соединений с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен, бифенил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры терфенила) и сопряжённого дегидрирования их нафтеновых аналогов (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры пергидротерфенила). Основной целью данной части исследований был выбор из них наиболее эффективной пары арен-нафтен для разрабатываемой системы «субстрат-катализатор». Чтобы не анализировать большое число неизвестных параметров на начальной стадии исследований ограничились изучением пары *мета*-терфенил/пергидро-*мета*-терфенил, для которых выбирали наиболее эффективный «предкатализатор» из массива промышленных и оригинальных катализаторов, так или иначе имеющих отношение к гидрогенизационным процессам. Однако, основываясь на литературных данных в том, что выбор эффективных катализаторов дегидрирования нафтеновых субстратов более ограничен, по сравнению с реакцией гидрирования ароматических углеводородов, скрининг катализаторов для данной пары субстратов проводили с акцентом на реакцию дегидрирования. В связи с этим выбор высококипящих трициклических соединений как модельных субстратов обоснован возможностью проведения реакции дегидрирования без дезактивации катализатора. В условиях, когда температура кипения дегидрируемого субстрата выше ($T = 369^{\circ}\text{C}$), чем температура процесса ($T = 300\text{-}340^{\circ}\text{C}$), каталитическое извлечение водорода в жидкофазной реакции на Pt- или Pd-катализаторах происходит более селективно и эффективно, чем в перегретом состоянии более легкокипящих субстратов на традиционных катализаторах дегидрирования. Так как реакция дегидрирования является эндотермической, то в условиях реакции не происходит перегрева катализатора, что понижает вероятность его дезактивации и коксообразования. Вместе с этим сделанные на основании полученных результатов выводы и обоснования для этой пары субстратов могут быть экстраполированы как на *орто*-, так и на *пара*-изомеры терфенила/пергидротерфенила, а также допускают возможность перенесения на другие субстраты с меньшей степенью конденсации.

В ходе скрининга основное внимание уделили изучению способности носителей с разной кислотностью, удельной поверхностью и размерами пор самостоятельно или за счёт взаимодействия металл-носитель катализировать побочные реакции крекинга и гидрогенолиза, снижающих ёмкость по H_2 из-за разрушения субстратов, и выбору

наименее активных из них в этих реакциях. Также изучали активность нанесённых металлических каталитических систем на основе Pt и Pd, в том числе промотированных изменяющих их электронное состояние наночастиц другими металлами (Ni, Cr и др.), при насыщении и выделении водорода в реакциях гидрирования-дегидрирования без разрушения субстрата. Отметим при этом, что в задачу скрининга не входило изучение влияния металлов на активность Pt- и Pd-катализаторов, но которое подробно изучается на заключительной стадии данного исследования (Глава 4) при разработке катализаторов с низким содержанием благородных металлов для системы «субстрат-катализатор».

Таблица 1 - Активность катализаторов дегидрирования ПГМТ (320°C, 1 ч⁻¹, 1 атм)

№	Катализатор	Кон- версия X, %	Селек- тивность S, %	Насыпная плотность, г/см ³	TOF, (mmol(H ₂)/g _{Pt(Pd)} * min)
1	10Pt/AC (Aldrich)	88	65	0,42	11
2	5%Pt/C (Сиб)	93	95	0,67	17
3	5%Pt/C (УНТ)	83	81	0,42	22
4	3Pt/C (Сиб)	91	95	0,65	27
5	3Pt/AC (Aldrich)	92	94	0,325	56
6	5Pt/Al ₂ O ₃	43	38	0,53	7
7	4,8Pd/AC (АРД)	77	95	0,61	15
8	2,5Pd/Al ₂ O ₃	35	90	0,56	14
9	(0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al ₂ O ₃	26	85	0,76	157
10	(0,7Pt-3Ni-1,5Cr)/Al ₂ O ₃	80	72	0,67	89
11	(0,8Pt-3Ni)/SiO ₂	65	83	0,66	68
12	1Pt/C (Сиб)	92	73	0,65	73

Наиболее важные результаты для участвовавших в скрининге катализаторов представлены в табл. 1. Приведенные в ней данные указывают на увеличение при дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила удельной активности катализаторов, где активный металл (Pt, Pd), нанесённый на оксиды алюминия и кремния с разными окислительно-восстановительными свойствами, был модифицирован никелем и хромом. Но по целевым показателям (конверсия, селективность, объём водорода) результаты, полученные на модифицированных катализаторах, оказались ниже, чем на немодифицированных Pt-катализаторах, нанесённых на разные углеродные носители.

Данные по гидрированию *мета*-терфенила на некоторых наиболее типичных катализаторах также свидетельствуют, что для достижения полной его конверсии в пергидро-*мета*-терфенил на катализаторах на Al_2O_3 требуется намного больше времени, чем на катализаторах Pt/C (табл. 2). В то же время при нанесении металлов на SiO_2 (также более инертный носитель, чем Al_2O_3) активность катализатора ниже, чем на катализаторах, нанесённых на Al_2O_3 (см. табл.1). Можно предположить, что разница в активности связана с различиями в текстурных свойствах носителя и катализатора. Однако по данным электронной микроскопии (СЭМ) на макроуровне морфология поверхности катализатора 3Pt/Сиб имеет больше сходства с катализатором 5Pt/ Al_2O_3 , чем с катализатором 3Pt/АС. Значения удельной площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) в целом не выходят за рамки стандартных технических показателей для этих носителей.

Таблица 2 - Текстурные характеристики катализаторов гидрирования *мета*-терфенила и дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила

№	Катализатор	Конверсия, X%	Время, t час	Площадь поверхности, $S_{\text{БЭТ}}$ м ² /г	Размер частиц, d нм	Дисперсность, D , %
1	5Pt/ Al_2O_3	99	15	230	1,5-2	67
2	2,5Pd/ Al_2O_3	73	20	215	4,5-5	25
3	(0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/ Al_2O_3	86	16	130	25-27	4
4	3Pt/АС	100	4	760	5-5,5	22
5	3Pt/Сиб	99	5	300	2-2,5	49

Разница в размере и морфологии металлических компонентов, нанесённых на углеродные носители и на оксид алюминия, проявляется на ПЭМ-изображениях (рис. 1,2). Наноструктуру катализатора 3Pt/АС формируют агрегаты разной формы, в объёме которых равномерно распределяются частицы платины (рис. 1). В катализаторе 3Pt/Сиб (б) частицы Pt располагаются больше на поверхности глобул. Вместе с этим в катализаторе 3Pt/С преобладают мелкие кластеры платины (до 2 нм), в катализаторе 3Pt/АС распределение частиц Pt по размерам ($d_{\text{ср}}=7$ нм) более широкое. Значения средних размеров частиц Pt, определённые методом хемосорбции СО и в ходе ПЭМ-анализа, в целом, согласуются друг с другом. Поровое пространство активного угля определяют микро-, мезо- и макропоры, а сибунит является преимущественно мезопористым материалом.

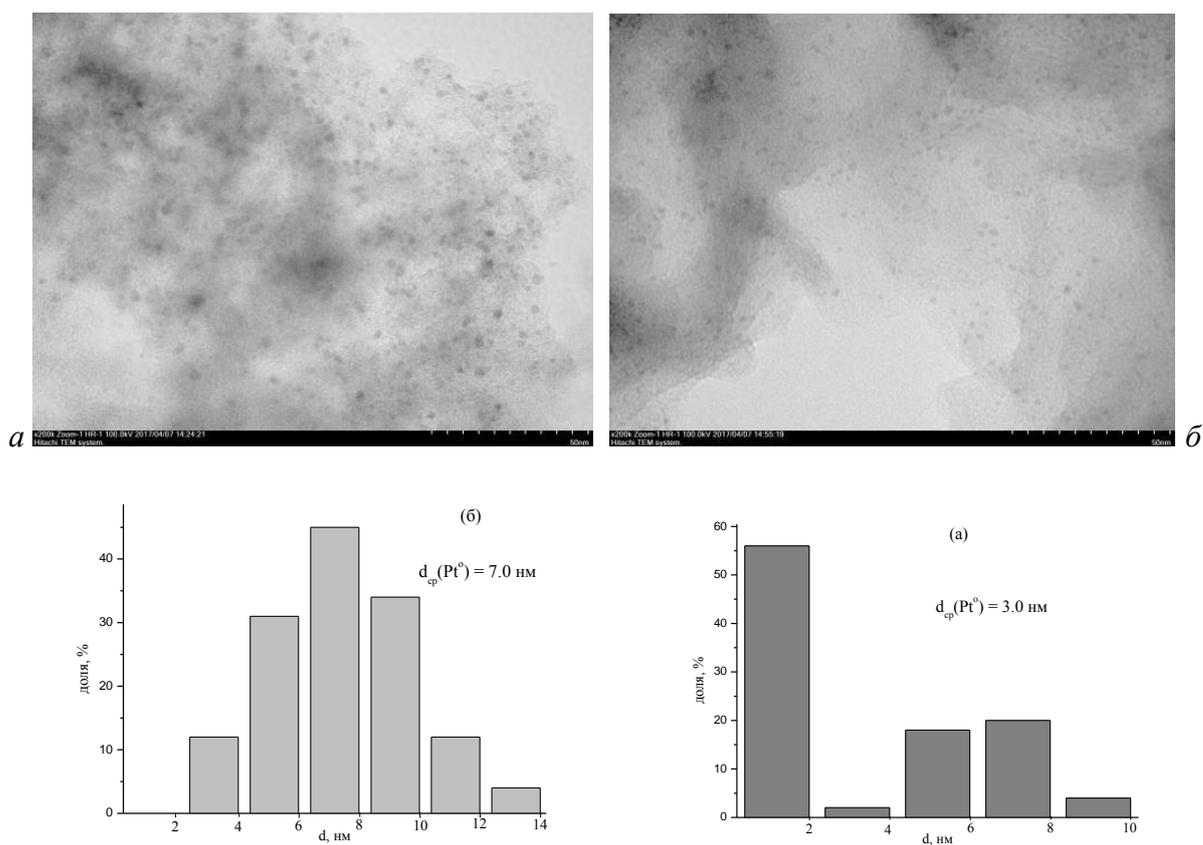


Рисунок 1 - ПЭМ-изображения и гистограммы распределения частиц Pt по размерам для катализаторов 3Pt/AC (а), 3Pt/Сиб (б)

Микроструктуру Pt- и Pd-катализаторов на оксиде алюминия определяют иглоподобные кристаллиты (~25-30 нм), в промежутках между которыми располагаются микропоры и мезопоры (рис. 2). Частицы активного компонента располагаются на поверхности только некоторых из иглоподобных кристаллитов оксида алюминия.

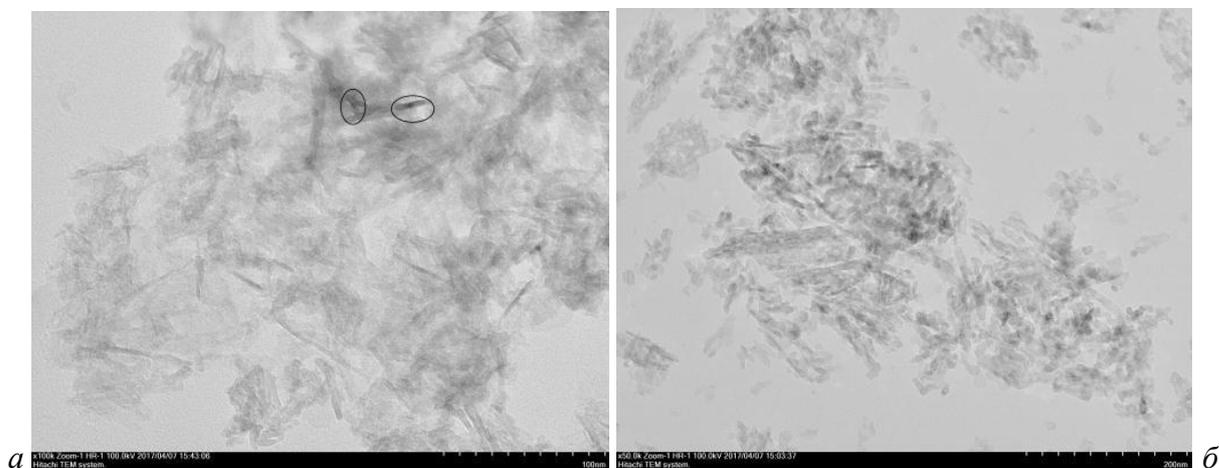


Рисунок 2 - ПЭМ-изображения катализаторов 5Pt/Al₂O₃ (а), (0,12Pd-3,8Ni-4,3Cr)/Al₂O₃ (б)

Проведенные скрининговые исследования гидрирования *мета*-терфенила и дегидрирования пергидро-*мета*-терфенила показали, что активность каталитических систем в данных реакциях может существенно различаться при схожих показателях дисперсности и площади поверхности. Удельная активность однокомпонентных Pd-катализаторов, нанесённых на активные угли и на оксид алюминия примерно равна, тогда как катализаторы Pt/C имеют заметное преимущество над Pt-катализаторами, нанесёнными на Al₂O₃. Основным недостатком оксида алюминия как носителя катализатора для разрабатываемых систем «субстрат-катализатор» проявился в относительно большом содержании в газовой пробе продуктов побочных реакций. Это соответствует литературным данным о возрастании удельной активности наночастицы металла в гидрогенолизе при их нанесении на кислотные носители, но неприемлемо для целей хранения водорода из-за разрушения субстратов. Среди систем Pt/C для дальнейших исследований с субстратами был выбран оригинальный Pt-катализатор, нанесённый на сибунит и содержащий 3 мас. %Pt. Проведенное сопоставление с каталитическими свойствами промышленных катализаторов продемонстрировало, что при примерно равной активности катализаторов на основе сибунита и активного угля, первый обладает более высокими эксплуатационными характеристиками (прочность на истирание и т.д.). В нанотрубках часть Pt находится внутри каналов (рис. 3), что уменьшает степень использования поверхности и, соответственно, эффективность реакции (см. табл. 1). Вместе с этим согласно результатам исследования физико-химическими методами частицы платины в катализаторе 3Pt/C обладают высокой дисперсностью, катализатор обладает достаточной активностью, а метод его приготовления легко масштабируется, что важно для целей хранения водорода.

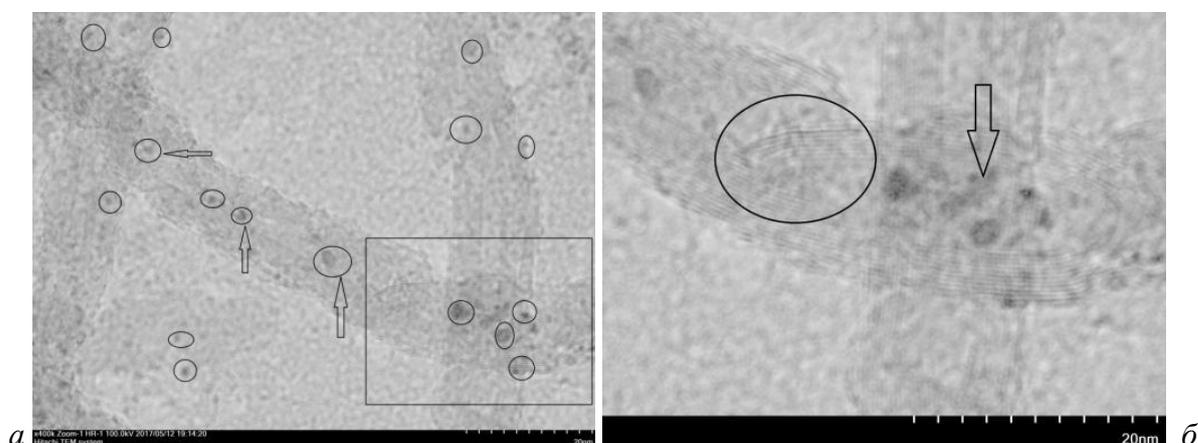


Рисунок 3 - Распределение Pt внутри каналов углеродных нанотрубок

С использованием платинированного сибунита 3Pt/C изучили возможность очистки водорода от паров летучих продуктов реакции. При дегидрировании пергидро-*мета*-терфенила с этой целью на выходе из реактора использовали водород-проницаемые керамические трубчатые мембраны на основе α -Al₂O₃. В случае керамической мембраны с карбонизированным слоем содержание примесей в газовой пробе составило менее 0,03% после 25 часов дегидрирования, а скорость выделения водорода не снизилась. В качестве прекурсора для карбонизованного слоя использовали фенолформальдегидную смолу резольного типа марки ЛБС-1. Карбонизованный слой толщиной ~ 100 мкм на наружной поверхности без проникновения в структуру приповерхностного слоя создавался посредством увеличения адгезионной способности смолы к подложке с помощью использования разных режимов сушки, термостабилизации и модификации поверхности подложки. На предварительном этапе такая чистота водорода достаточна, и, руководствуясь полученными результатами, перешли к следующему этапу, в котором исследовали каталитические реакции гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов с разной степенью конденсации с целью определения оптимальных субстратов для разрабатываемых систем «субстрат-катализатор». Отметим при этом, что состояние отработанных катализаторов, как и степень их возможного зауглероживания на выполнение поставленной в работе задачи напрямую влияния не оказывает, и потому в данном исследовании не рассматривалось.

Выбор органической компоненты для систем «субстрат-катализатор» является важной частью разработки систем хранения и выделения водорода, так как от поведения субстрата в реакциях гидрирования-дегидрирования зависят характеристики всей системы в целом (цикличность, количество и скорость выделения водорода, скорость насыщения водородом). Исключительная особенность органической компоненты связана с наличием двух соединений арен-нафтен, различающихся по физическим и химическим свойствам, но в то же время способных к обратимому взаимопревращению друг в друга в процессе реакций гидрирования-дегидрирования с учётом термодинамического равновесия. Разницу в поведении пар арен-нафтен в реакциях гидрирования и дегидрирования оценивали в сравнении с результатами, полученными в этих реакциях для молекул бензола и циклогексана, которые как структурные элементы составляют основу всех исследуемых полициклических углеводородов с разной степенью конденсации.

Конверсия бензола 99,9% в циклогексан при температуре 180°C и давлении 70 атм на платинированном сибуните (3Pt/C) в качестве катализатора была достигнута уже через 24 минуты с начала реакции. Температурные зависимости конверсии дегидрирования циклогексана в интервале 250-340°C (1 атм., 1 ч⁻¹) в пределах ошибки опыта почти

совпали со значениями концентраций образуемого бензола, рассчитанными с учётом термодинамического равновесия. Это указывает на то, что в данном температурном интервале эффективность платинированного сибунита близка к максимальному значению, система циклогексан-бензол близка к равновесию. Вместе с этим при температуре 320°C, выбранной для сравнения всех субстратов, конверсия циклогексана в бензол не превысила 98%. С учётом реакции гидрирования условный коэффициент извлечения водорода в паре бензол-циклогексан уже в первом цикле не достиг максимального значения ($K=0,98$).

В процессе гидрирования бициклических соединений наблюдалось образование одного промежуточного продукта – частично гидрированных тетралина ($C_{10}H_{12}$; I) при гидрировании нафталина ($C_{10}H_8$) и циклогексилбензола ($C_{12}H_{16}$; I) в случае бифенила ($C_{12}H_{10}$). Для обоих соединений упрощённая схема реакции может быть представлена в виде: $A \xrightarrow{(I)} B \xrightarrow{(II)} C$.

В ходе гидрирования антрацена ($АН$, $C_{14}H_{10}$) было установлено образование 9,10-дигидроантрацена ($ДГА$, $C_{14}H_{12}$; I), 1,2,3,4-тетрагидроантрацена ($ТГА$, $C_{14}H_{14}$; I), изомеров октагидроантрацена ($ОГА$, $C_{14}H_{18}$; II) - 1,2,3,4,5,6,7,8-ОГА (*сим-ОГА*) и конформационные изомеры - 1,2,3,4,4аа,9,10,10а-ОГА (*транс-ОГА*) и 1,2,3,4,4аа,9,9аа,10-ОГА (*цис-ОГА*), а также конечный пергидроантрацен ($ПГА$, $C_{14}H_{24}$; III):

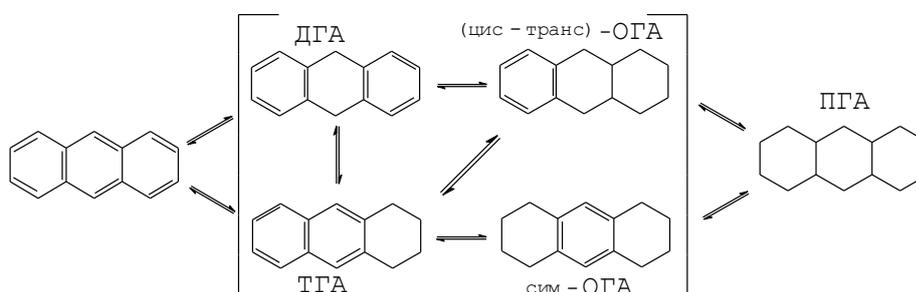


Схема 1

Интересно, что полностью насыщенный ПГА представлял собой смесь из пяти изомеров - *транс-цисоид-цис* (56%), *цис-цисоид-цис* (24%), *транс-син-транс*-изомер (10%), *транс-трансоид-транс* (9%) и *транс-цисоид-цис* (1%). С учётом образования основных продуктов упрощённая схема гидрирования антрацена была представлена как: $АН \xrightarrow{(I)} ДГА \text{ (или } ТГА) \xrightarrow{(II)} ОГА \xrightarrow{(III)} ПГА$.

В процессе гидрирования *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров терфенила (F , $C_{18}H_{14}$) установлено образование четырёх частично гидрированных полупродуктов - дифенилциклогексана (K , $C_{18}H_{20}$; I), циклогексил-бифенила (G , $C_{18}H_{20}$; I), бициклогексил-бензола (M , $C_{18}H_{26}$; II) и дициклогексан-фенилена (H , $C_{18}H_{26}$; II). В зависимости от изомера количественные соотношения между ними разные, но во всех случаях в первую очередь образуются терминальные продукты реакции. Конечными продуктами являются

соответствующие *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры пергидротерфенила (*L*, C₁₈H₃₂; III), каждый из которых состоит из *цис*- и *транс*-конформеров:

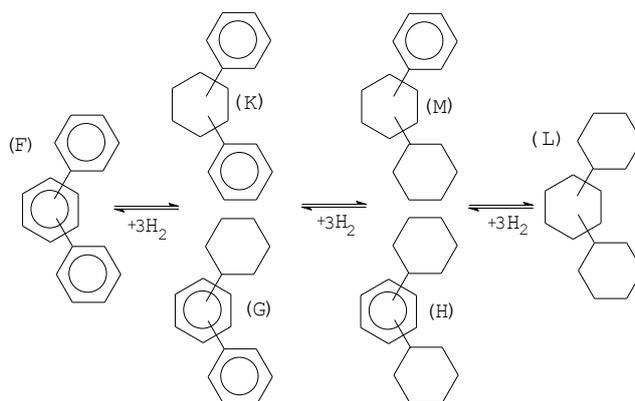


Схема 2

С учётом преобладания терминальных продуктов реакции упрощённую схему гидрирования изомеров терфенила представили как: $F \xrightarrow{\text{I}} G \xrightarrow{\text{II}} H \xrightarrow{\text{III}} L$. Таблицы 3 и 4 содержат значения начальных скоростей гидрирования исследуемых субстратов для различных стадий процесса, рассчитанные по представленным выше схемам.

Таблица 3 - Начальные скорости гидрирования линейно-сочленённых ароматических углеводородов на разных стадиях реакции ($T=180^{\circ}\text{C}$, $P=70$ атм, $X=15\%$)

Гидрируемый субстрат	Скорость гидрирования, моль/г(Pt) * ч ⁻¹ (*10 ⁻²)		
	V _I	V _{II}	V _{III}
Бензол	2525,8	-	-
Бифенил	706,7	176,7	-
<i>пара</i> -Терфенил	58,3	9,2	5,3 <i>транс</i> - 4,6 <i>цис</i> -
<i>мета</i> -Терфенил	21,2	9,7	5,3 <i>транс</i> - 3,9 <i>цис</i> -
<i>орто</i> -Терфенил	10,2	2,6	3,1 <i>транс</i> - 1,0 <i>цис</i> -

Из данных табл. 3 и 4 видно, что, как и ожидалось, начальные скорости гидрирования нафталина и антрацена с конденсированными циклами, на стадии образования продукта реакции I превышают скорости гидрирования термодинамически более стабильных изомеров бифенила и терфенила с изолированными кольцами. А в целом скорости гидрирования бициклических молекул нафталина и бифенила, протекающие с образованием одного промежуточного продукта (тетралина и

циклогексилбензола, соответственно), превышают скорости гидрирования исследованных трициклических молекул. В процессе насыщения водородом скорости образования продуктов (II) и (III) при гидрировании всех изученных полициклических ароматических углеводородов значительно снижаются.

Таблица 4 - Начальные скорости гидрирования конденсированных ароматических углеводородов на разных стадиях реакции ($T=280^{\circ}\text{C}$, $P=90$ атм, $X=15\%$)

Гидрируемый субстрат	Скорость гидрирования, моль/г(Pt) * ч ⁻¹ (*10 ⁻²)		
	V _I	V _{II}	V _{III}
Нафталин	1116,6	117,5 <i>цис</i> - 131,4 <i>транс</i> -	-
Антрацен	607,9* 91,2**	10,1 <i>сим</i> -	0,2 <i>транс-син-транс</i> -

*9,10-дигидроантрацен; **1,2,3,4-тетрагидроантрацен

Стандартные энтальпии образования (ΔH_o) исследуемых ароматических углеводородов с разной степенью конденсации показывают увеличение с ростом числа атомов углерода в соединении: бензол ($\Delta H^o=49,5\pm 0,5$ кДж/моль) – нафталин ($77,9\pm 0,1$ кДж/моль) – бифенил ($100,5\pm 1,5$ кДж/моль) – антрацен ($129,2\pm 0,1$ кДж/моль) – *пара*-терфенил ($158,8\pm 3,4$ кДж/моль). Сравнение ΔH_o с данными таблиц 3 и 4 показывает, что для бензола, нафталина, бифенила и антрацена существует корреляция между стандартными энтальпиями образования и скоростями образования ($1/V_I$) промежуточных продуктов реакции (I) с одним насыщенным кольцом (рис. 4).

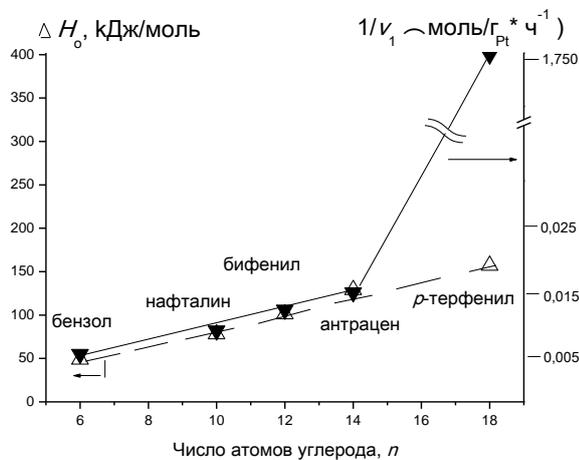


Рисунок 4 - Зависимость изменения стандартных энтальпий образования (ΔH^o) и скорости гидрирования (V_I) исходных субстратов от числа атомов углерода

Отсутствие отклонений в данной зависимости между нафталином и антраценом на этой стадии реакции, вероятно, можно объяснить повышенной реакционной способностью центральных атомов C9 и C10 в антраcene. Вместе с этим начальная скорость гидрирования антрацена ниже, чем можно было ожидать, поскольку дестабилизация ароматической системы должна приводить к противоположному результату. Этот эффект, возможно, связан с увеличением количества путей реакции (см. Схему 1), а также с ростом стерических препятствий при адсорбции на катализаторе из-за увеличения размера молекулы антрацена по сравнению с нафталином.

Для трициклических молекул терфенила корреляции между изменениями ΔH° и скорости гидрирования ($1/V_I$) не наблюдается даже для *para*-терфенила, несмотря на такую же его термодинамическую стабильность по отношению к бифенилу, что можно предположительно объяснить более сильным влиянием стерических препятствий на процесс гидрирования. Для *орто*- и *мета*-терфенильных изомеров значения стандартных энтальпий образования ($182,5 \pm 3,6$ и $161,3 \pm 3,8$ кДж/моль, соответственно) выше, чем ΔH_o *para*-терфенила, что свидетельствует о росте влияния внутримолекулярного взаимодействия на термодинамическую стабильность этих соединений. Вместе с этим установлено, что в процессе гидрирования также протекают конкурентные реакции изомеризации *орто*-терфенила в производные *мета*- и *para*-изомеров и *мета*-терфенила в *para*-терфенил, что вместе обуславливает заметно более низкие скорости гидрирования V_I и V_{II} *орто*-терфенила (табл. 3), по сравнению с другими изомерами терфенила: *para*-терфенил > *мета*-терфенил > *орто*-терфенил.

При дальнейшем гидрировании образование циклогексановых колец снижает эффект деформации системы π -связей у непрореагировавших бензольных колец в молекулах тетралине и частично гидрированных соединений антрацена и создает условия для усиления стерических препятствий. При гидрировании изначально более стабильных соединений бифенила и терфенила, напротив, степень делокализации электронной плотности σ -комплекса в промежуточных продуктах - циклогексилбензоле и циклогексилбифениле выше, чем у незамещённого π -комплекса бензола. Эти эффекты, а также низкая доступность узловых атомов углерода в конденсированных соединениях способствуют меньшей скорости насыщению водородом нафталина и антрацена, по сравнению с бифенилом и изомерами терфенила. Следует отметить, что в процессе образования конечных полициклических нафтенных в большинстве случаев образуются стерические изомеры, причём преимущественно более стабильные *транс*-изомеры. Скорость образования таких *транс*-изомеров превышает скорость образования предшествующих промежуточных продуктов реакции, что также вносит вклад в общую конверсию.

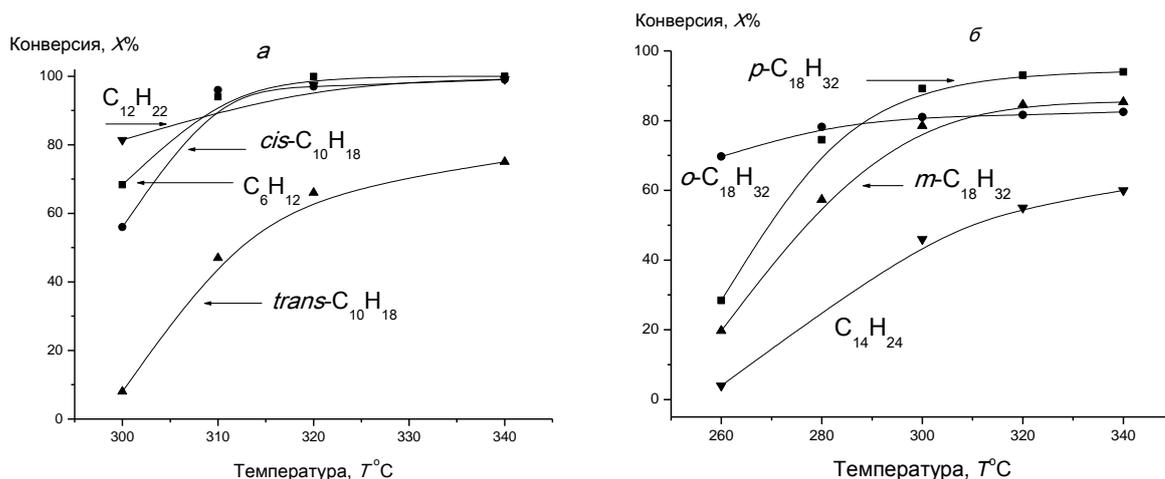


Рисунок 5 - Температурные зависимости конверсии дегидрирования полициклических нафтенов: а) циклогексан, бициклогексил, *цис*- и *транс*-изомеры декалина; б) пергидроантрацен и *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры пергидротерфенила

На рис. 5 приведены температурные зависимости конверсии при дегидрировании полученных насыщенных субстратов с разной степенью конденсации на катализаторе 3%Pt/C. Следствием образования стерических изомеров является увеличение количества маршрутов обратной реакции дегидрирования по сравнению с прямым процессом гидрирования. Это приводит к тому, что характер зависимостей дегидрирования для исследуемых нафтенных субстратов различается. Так при дегидрировании *цис*- и *транс*-изомеров декалина, в отличие от циклогексана, кривая дегидрирования *цис*-декалина сильно отстаёт от рассчитанной для равновесных условий теоретической кривой и совпадает с ней только в интервале температур 310-340°C, где конверсия приближается к максимальным значениям. При этом *транс*-декалина в этом интервале дегидрируется с гораздо меньшей скоростью и его конверсия едва достигает 70%, в результате чего коэффициент извлечения водорода из пары нафталин-декалин не превышает $K=0,7$. Вместе с этим расчёт констант равновесия (K_p) всех элементарных актов дегидрирования декалина и других исследуемых нафтенных субстратов показал, что на всём исследуемом интервале температур более активный *цис*-изомер может переходить в менее активную *транс*-форму, дегидрирование которой происходит при более высокой температуре. Данные для пергидроантрацена, который представляет собой смесь пяти конденсированных изомерных соединений, также характеризуется относительно быстрым превращением менее стабильных изомеров в конечные продукты, а также их изомеризацией в наиболее стабильный *транс-син-транс*-изомер. После достижения этой

стадии количество реакционных путей уменьшается, и дегидрирование *транс-син-транс*-пергидроантрацена, по аналогии с *транс*-декалином, также происходит при повышенных температурах. В обоих случаях температурный сдвиг приводит к усилению образования продуктов крекинга по сравнению с другими изученными полициклическими соединениями.

Линейно-сочленённые нафтеновые соединения обладают несколько лучшими характеристиками в реакции дегидрирования (см. рис. 5) по сравнению с конденсированными кольцевыми системами. Сравнительное дегидрирование пергидротерфенила показало корреляцию экспериментальных данных, когда в *цис*-форме *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров центральный углеводородный цикл существует в *твист*-конформации, а не в виде *V*-структуры, как в декалине. Из-за меньших различий в структуре *цис*- и *транс*-конформаций реакционная способность изомеров пергидротерфенила в исследуемом интервале температур не так сильно различается в реакции дегидрирования. Поэтому реакции взаимной *цис-транс*-изомеризации не оказывают такого влияния на общую конверсию и скорость выделяемого водорода, как при дегидрировании декалина. Вместе с тем реакцию дегидрирования замедляет образование большего числа промежуточных соединений, что способствует снижению коэффициента извлечения водорода за один цикл реакции до $K=0,93$ для *пара*-изомера и $K=0,91$ для *мета*-изомера. Помимо этого, отличительной особенностью дегидрирования пергидро-*орто*-терфенила является наличие конкурентной реакции конденсации с образованием производных трифенилена, а также изомеризации в производные *мета*- и *пара*-изомеров, из-за которых данный коэффициент пары *орто*-терфенил - пергидро-*орто*-терфенил не превышает $K=0,4$. Наибольший коэффициент достигается при дегидрировании циклогексана ($K=0,98$) и бициклогексила ($K=0,99$), то есть соединений, не имеющих стерических изомеров.

Поскольку объективно разработанных критериев для сравнения столь разных субстратов нет, а экспериментальные кривые для большей части из них на начальном этапе выглядят как кривые первого порядка, для формального сравнения использовали кинетику первого порядка: $k_d = 1/t * \ln(C_0/(C_0-C))$, где k_d – константа скорости, C_0 – концентрация субстрата при $t=0$, C – текущая концентрация субстрата. Это согласуется с литературными данными, так как первый порядок по углеводородным субстратам обнаружен в случае дегидрирования циклогексана и метилциклогексана. При этом рассчитанные по тангенсу угла наклона зависимостей $(\ln(k_d) - 1/T \text{ К})$ кажущиеся энергии активации (E_a) для превращения линейно-сочленённых соединений уменьшаются, а предэкспоненциальные множители (A) увеличиваются с увеличением числа колец в

соединениях, подлежащих дегидрированию. В ряду циклогексан – бициклогексил – пергидро-*пара*-терфенил наблюдается линейный вид зависимости E_a и $\ln A$ (рис. 6). Параметры для *цис*-декалина, для которого процесс дегидрирования протекает не менее эффективно, также близки к представленной корреляционной зависимости. *Мета*- и *орто*-изомеры пергидротерфенила отклоняются от линейной зависимости, предположительно, из-за конкурирующих процессов, которые влияют на процесс дегидрирования этих соединения. В частности, наблюдались реакции взаимной изомеризации *орто*-изомера в *мета*- и *пара*-изомеры и межмолекулярная циклизация пергидро-*орто*-терфенила в циклический трифенилен. В случае других конденсированных соединений зависимость между энергией активации и предэкспонентой отсутствует. Очевидно, что причина этого эффекта заключается в различном поведении стерических изомеров.

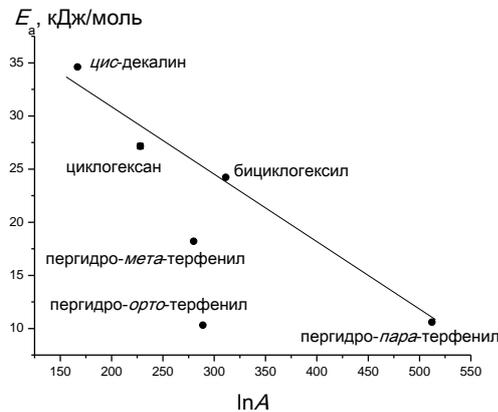


Рисунок 6 - Зависимость между предэкспоненциальными множителями и кажущимися энергиями активации

Таким образом, анализ скоростей реакций гидрирования полициклических ароматических субстратов с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен, бифенил, *орто*-, *мета*- и *пара*-терфенил), а также дегидрирования соответствующих полициклические нафтены (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры пергидротерфенила) демонстрируют, что углеводороды с линейно-сочленёнными циклами C₆ являются лучшими кандидатами для использования в системах «субстрат-катализатор» по сравнению с соединениями с конденсированными циклами. Проведённое сопоставление полученных экспериментальных данных показывает, что скорость каталитического гидрирования исследуемых ароматических субстратов на начальной стадии процесса определяется их термодинамической стабильностью и энергией дестабилизации сопряженной ароматической системы. По мере

того, как субстрат все больше и больше насыщается водородом на более поздних стадиях процесса гидрирования, роль стерических факторов возрастает. Среди стерических факторов критической является низкая доступность узловых атомов углерода в конденсированных системах.

Для обратной реакции особенности кинетики каталитического дегидрирования определяются структурой, конфигурацией и степенью конденсации исследуемых полициклических нафтенов. В случае конденсированных нафтенов целесообразным является синтез преимущественно более активных *цис*-изомеров селективным гидрированием исходных аренов, поскольку различное поведение стерических изомеров ведёт к уменьшению скорости дегидрирования и объёмов водорода, подаваемого на топливный элемент по сравнению с аналогами с линейно-сочленёнными циклами С6. Основываясь на лучших целевых показателях (конверсия, селективность, коэффициент извлечения водорода и т.д.) в реакциях обратимого гидрирования-дегидрирования среди исследуемых С6 полициклических углеводородов пара бифенил-бициклогексил была выбрана в качестве кандидата для применения в системах хранения водорода. Достигнутый для данной пары результат соответствует ёмкости по водороду 7,2% мас., что при требовании в 6,5% мас. допускает работу катализатора на уровне 90%-ной конверсии. С учётом трудностей, которые существуют при доведении реакции до 100%-ной конверсии, при гидрировании это позволяет снизить время обработки системы водородом, а при дегидрировании - температуру реакции, что является важным для целей хранения водорода.

Глава 4 посвящена разработке гетерогенных катализаторов с низким содержанием благородных металлов, в присутствии которых пара бифенил-бициклогексил способна максимально эффективно выполнять функцию носителей химически связанного водорода. Основываясь на ключевой роли в системах хранения водорода стадии подачи водорода на топливный элемент в данной части исследований также главный акцент делали на реакцию дегидрирования бициклогексила. При простом снижении концентрации платины в нанесённых на сибунит системах Pt/C конверсия реакции дегидрирования бициклогексила ожидаемо понижается (табл. 5). При этом удельная активность каждого катализатора с меньшим содержанием Pt превышала активность предыдущего.

С учётом того, что высокая химическая инертность углеродных носителей не способствует стабилизации на их поверхности металла, эффективность катализатора при снижении содержания Pt повышали за счёт частичного окисления поверхности сибунита с целью достижения большей её функционализации, а также с помощью комбинирования платины с активными в гидрогенизационных процессах *d*-металлами.

Таблица 5 - Активность катализаторов Pt/C (Сиб – сибунит; Сиб_{ок} -окисленный сибунит) в реакции дегидрирования бициклогексила ($T=320^{\circ}\text{C}$, $P=1$ атм, $V_L=2,8$ ч⁻¹)

№	Катализатор	Конверсия, X% ($\pm 5\%$)	Селективность, S%		TOF, (ммоль(H ₂)/гр(Pt)*мин)
			C ₁₂ H ₁₆	C ₁₂ H ₂₂	
1	3,0Pt/Сиб	79	28	72	42
2	3,0Pt/Сиб _{ок}	84	29	71	47
3	0,5Pt/Сиб	63	39	61	184
4	0,5Pt/Сиб _{ок}	73	16	84	238
5	0,3Pt/Сиб	57	25	75	287
6	0,3Pt/Сиб _{ок}	64	21	79	359
7	0,1Pt/Сиб	26	42	58	855
8	0,1Pt/Сиб _{ок}	55	32	68	1012

Хорошие результаты получены при окислении «сибунита» концентрированной азотной кислотой, использование которой привело к росту конверсии и селективности по сравнению с катализаторами на необработанном носителе в среднем на 10-20% в зависимости от концентрации Pt. Хотя на первый взгляд, должно было бы произойти обратное, так как по данным, полученным при хемосорбции CO, при окислении сибунита произошло снижение удельной площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) с 360 см²/г (Сиб) до 240 см²/г (Сиб_{ок}) и общего объема пор ($V_{\text{пор}}$) с 0,55 см³/г (Сиб) до 0,45 см³/г (Сиб_{ок}). Дисперсность частиц платины (D) в катализаторах 3Pt/C на их основе также снизилась с 49% (Сиб) до 41% (Сиб_{ок}), а их размер ($d_{\text{ср(Pt)}}$) увеличился с 2,3 до 2,8 нм, что должно способствовать снижению кинетических параметров. Вместе с этим исследование поверхности методом РФЭС показало, что при общем доминировании sp^2 -гибридизованных атомов углерода на C1s спектрах окисленного сибунита наблюдается увеличение содержания sp^3 -гибридизованных атомов углерода (8,6%). При этом в 4 раза возросло содержание кислородсодержащих групп с 1,3% (O=C-O) до 5,3% (O=C-O – 2,4%, C=O – 0,2% и C-O – 2%). Рост разрывов C-C связей и большая функционализация поверхности инертного углеродного носителя способствуют закреплению активного компонента и формированию активных центров, что в данном случае, видимо, играет более важную роль, чем ухудшение текстурных характеристик катализатора. При этом, по данным хемосорбции CO, средний размер пор ($r_{\text{пор}}$) увеличился с 3,8 нм (Сиб) до 4,2 нм (Сиб_{ок}), что важно для снижения диффузионных ограничений при дегидрировании больших молекул, таких как бициклогексил.

Отметим, что эффект окисления поверхности сибунита носит ограниченный характер, поскольку при длительной обработке происходит деградация носителя, вплоть до полного разрушения. Замена сибунита на углеродные нанотрубки (УНТ_{окс}), обладающих большей устойчивостью к окислению к успеху не привела. При примерно равных значениях удельной площади поверхности УНТ_{окс} и Сиб_{окс} ($S_{уд} = 212$ и 240 см²/г, соответственно) окисление УНТ привело к резкому снижению среднего размера пор ($r_{пор}$) с 15 до 2 нм, что сопоставимо с критическими диаметрами молекулы бициклогексила и образуемых молекул бифенила и циклогексилбензола, которые составляют не менее 1,4 нм, и способствует диффузионным ограничениям при дегидрировании. Основываясь на полученных результатах, для дальнейших исследований использовали только катализаторы на окисленном сибуните - Сиб_{окс} (далее С).

В силу ограниченных возможностей окисления сибунита, для дополнительного повышения эффективности катализатора при снижении содержания платины в систему вводили менее дорогие *d*-металлы. В первую очередь использовали Ni и Cr, обладающие работой выхода электронов более низкой, чем у Pt (табл. 6).

Таблица 6 - Работа выхода электронов и поверхностная энергия металлических Pt, Ni и Cr

Металл	Работа выхода электронов, эВ [1]	Поверхностная энергия, Дж/м ² [2]
Pt	5,30-5,55	1,966
Ni	4,91-5,01	2,087
Cr	4,60	2,174

Проведенное сопоставление с каталитическими свойствами систем Pt/C показало гораздо меньшую активность одно- и двухкомпонентных Ni- и Cr-катализаторов без платины при дегидрировании бициклогексила. Так, конверсия бициклогексила и селективность по конечному бифенилу на катализаторах 3Ni/C и 1,5Cr/C заметно ниже, чем на платинированном сибуните 0,1Pt/C (табл. 7) даже при существенно большем содержании металлов. Для двойных Ni-Cr-систем наблюдается схожая ситуация независимо от порядка нанесения никеля и хрома.

При дополнительном нанесении платины активность образуемого хромсодержащего катализатора 0,1Pt/1,5Cr/C увеличилась, но по-прежнему уступает катализатору 0,1Pt/C. Нанесение платины на никельсодержащий катализатор 3Ni/C оказало слабое влияние на активность двухкомпонентного катализатора 0,1Pt/3Ni/C. При этом увеличение концентрации никеля в системах Ni/C и PtNi/C уже начиная с концентрации Ni 3 мас. % ведёт к образованию продуктов крекинга, что неприемлемо для целей хранения водорода.

Таблица 7 - Конверсия и селективность Pt-, Ni- и Cr-содержащих катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила ($T=320^{\circ}\text{C}$, $P=1$ атм, $V_L=2,8$ ч⁻¹)

№	Состав катализатора	Конверсия, X% ($\pm 5\%$)	Селективность, S%	
			C ₁₂ H ₁₆	C ₁₂ H ₁₀
1	3Ni/C	4	65	35
2	1,5Cr/C	5	40	60
3	1,5Cr/3Ni/C	2	53	47
4	3Ni/1,5Cr/C	2	52	48
5	(3Ni-1,5Cr)/C	3	51	49
6	0,1Pt/3Ni/C	9	54	46
7	0,1Pt/1,5Cr/C	31	33	67

Конверсия в дегидрировании бициклогексила и селективность заметно повышается в трёхкомпонентных катализаторах PtCrNi/C, в которых каталитически активная Pt диспергируется поверх NiCr/C композитов (табл. 8).

Таблица 8 - Конверсия и селективность PtNiCr/C катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила ($T=320^{\circ}\text{C}$, $P=1$ атм, $V_L=2,8$ ч⁻¹)

№	Состав катализатора	Конверсия, X% ($\pm 5\%$)	Селективность, S%		TOF, (mmol(H ₂)/g _{Pt} * min)
			C ₁₂ H ₁₆	C ₁₂ H ₁₀	
1	0,7Pt/(3Ni-1,5Cr)/C	45	40	60	138
2	0,5Pt/(3Ni-1,5Cr)/C	47	34	66	200
3	0,5Pt/(3Ni-3Cr)/C	45	35	65	199
4	0,3Pt/(3Ni-1,5Cr)/C	39	33	67	335
5	0,3Pt/(10Ni-1,5Cr)/C	59	19	81	363
6	0,1Pt/3Ni/1,5Cr/C	62	16	84	1108
7	0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C	73	11	89	1139
8	0,1Pt/(3Ni-1,5Cr)/C	72	8	92	1157

Эффект сохраняется и разных соотношениях металлов, но при концентрации Pt (0,1 мас. %) контролируемые значения X и S превосходят показатели, полученные на однокомпонентном катализаторе 0,1Pt/C, в среднем на 15-35% в зависимости от порядка нанесения никеля и хрома (табл. 7). Удельная активность таких систем приближается к удельной активности в реакции дегидрирования моноциклических углеводородов

(циклогексан, металициклогексан) на катализаторах 3,82% мас. Pt/AC с гораздо большим содержанием платины (1800 и 1700 mmol(H₂)/g_{Pt} * min, соответственно) и существенно превосходит TOF для декалина (460 mmol(H₂)/g_{Pt} * min) [3]. Поскольку эффект в наибольшей степени проявился при содержании Pt 0,1% мас., то данные катализаторы дополнительно изучали методами физико-химического анализа. Для этого были приготовлены пропиточные катализаторы (табл. 9).

Таблица 9 – Условия приготовления катализаторов

Катализатор	Последовательность стадий приготовления
3Ni/C; 3Ni/1,5Cr/C	Пропитка (C; 1,5Cr/C) водным раствором Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O, сушка (120°C), прокаливание в N ₂ (500°C), восстановление Ni в H ₂ (500°C)
1,5Cr/C 1,5Cr/3Ni/C	Пропитка (C; 3Ni/C) водным раствором Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O, сушка (120°C), прокаливание в N ₂ (500°C), восстановление Cr в H ₂ (500°C)
(1,5Cr-3Ni)/C	Совместная пропитка (C) водными растворами Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O и Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O, сушка (120°C), прокаливание в N ₂ (500°C), восстановление Ni и Cr в H ₂ (500°C)
0,1Pt/C; 0,1Pt/3Ni/C; 0,1Pt/1,5Cr/C; 0,1Pt/3Ni/1,5Cr/C; 0,1Pt/1,5Cr/3Ni C; 0,1Pt/(1,5Cr-3Ni)/C	Пропитка (C; 3Ni/C; 1,5Cr/C; 3Ni/1,5Cr/C; 1,5Cr/3Ni/C; (1,5Cr-3Ni)/C) водным раствором H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O, сушка (120°C), прокаливание в N ₂ (350°C), восстановление Pt в H ₂ (320°C)

Сравнительный анализ, проведенный на основании данных РФА, СЭМ, ПЭМ, в т.ч. с атомным разрешением, хемосорбции CO, дифракции электронов и ЭДС-картирования, РФЭС, *in-situ* магнитометрии, анализа ТПВ, позволил следующим образом суммировать полученные для данных катализаторов результаты:

1. Поверхность двух- и трёхкомпонентных катализаторов имеет полифазный характер (табл. 10). Средние размеры частиц хрома ($d_{Cr} \sim 5$ нм) и, особенно, никеля ($d_{Ni}=15-30$ нм) заметно превышают средние размеры d_{Pt} частиц платины. Практически вся Pt равномерно распределяется по поверхности носителя, но на некоторых участках наблюдаются отдельные более крупные её частицы. В двухкомпонентных катализаторах PtNi/C и PtCr/C d_{Pt} выше (особенно в никельсодержащем), чем в катализаторе 0,1Pt/C. В присутствии третьего металла значения дисперсность частиц Pt в трёхкомпонентных катализаторах PtCrNi/C возрастает ($D>80\%$), по сравнению с катализатором 0,1Pt/C ($D>60\%$), что коррелирует с изменением конверсии в реакции дегидрирования бициклогексила.

Таблица 10 – Фазовый состав катализаторов

Катализатор	Металлические фазы	Размер кристаллитов, нм	Фазы на поверхности металлических кристаллитов
0,1Pt/C	Рентгеноаморфные частицы Pt	1,5-2 (до 10)	-
0,1Pt/1,5Cr/C	Рентгеноаморфные частицы Pt	3-5	Cr, Cr ₂ O ₃ , Cr ₃ C ₂
0,1Pt/3Ni/C	Pt, Ni, твердый раствор Pt _x -Ni _{1-x}	10-20	Pt ₃ O ₄ , PtO ₂ NiO
3Ni/1,5Cr/C	Ni, Cr, твердый раствор Cr _x -Ni _{1-x}	10-50	NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄ , Cr ₃ C ₂
0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C	Pt, твердые растворы Cr _x -Ni _{1-x} и Pt _x -Ni _{1-x}	1-1,5 (до 30)	Pt ₃ O ₄ , PtO ₂ , NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄ , CrO ₃ , Cr ₂₃ O ₆ , Cr ₃ C ₂

2. На поверхности однокомпонентных систем Pt/C металл находится преимущественно в форме электронодефицитной платины Pt^{δ+} (табл. 11). В двухкомпонентной системе Pt-Ni/C происходит резкое уменьшение положительного заряда на наночастицах Pt. Напротив, поверхность системы Pt-Cr/C характеризуется увеличенной степенью электронодефицитности платины Pt^{δ+}. В трёхкомпонентных катализаторах PtCrNi/C соотношение содержания неокисленной и электронодефицитной платины (Pt⁰/Pt^{δ+}) ближе к паритетному и варьируется в зависимости от порядка нанесения никеля и хрома в композитах Ni-Cr/C, на которые диспергируется платина. Никель Ni⁰ в данных двух- и трёхкомпонентных катализаторах окисляется, по сравнению с однокомпонентным катализатором 3Ni/C.

Таблица 11 - Содержание элементов в различных степенях окисления на поверхности исследованных образцов катализаторов по данным РФЭС.

Катализатор	Pt 4f				Ni2p			
	Pt ⁰		Pt ^{δ+}		Ni ⁰		Ni ²⁺ (Ni ^{δ++})	
	E _{св} , эВ	%	E _{св} , эВ	%	E _{св} , эВ	%	E _{св} , эВ	%
0,1Pt/C	71,2	21	72,0	79	-	-	-	-
0,1Pt/3Ni/C	71,2	91	72,0	9	852,7	32	855,8	68
3Ni/C	-	-	-	-	852,7	53	855,8	47
0,1 Pt/1,5Cr/C	71,2	13	72,0	87	-	-	-	-
0,1Pt(3Ni-1,5Cr)/C	71,3	49	72,0	51	852,7	38	855,8	62
0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C	71,3	33	72,0	67	852,7	39	855,8	61

3. Смещение температур выхода пиков на кривых ТПВ двух- и трёхкомпонентных

катализаторов в сравнении с ТПВ однокомпонентных катализаторов свидетельствует о взаимном влиянии металлов на процессы их восстановления и взаимодействия с углеродным носителем (табл. 12). Установлено, что в присутствии никеля процессы восстановления оксида хрома в исследованных катализаторах ускоряются, что показывает возможность образования частиц металлического хрома в процессе приготовления катализаторов при их прокаливании при $T=500^{\circ}\text{C}$.

Таблица 12 - Температуры максимумов пиков по ТПВ исследуемых катализаторов

Катализатор	Положение пиков поглощения водорода		
	$T = 50-270^{\circ}\text{C}$	$T = 300-450^{\circ}\text{C}$	$T = 450-850^{\circ}\text{C}$
3Ni/C	190	336	540
1,5Cr/C	265	390	610
(3Ni-1,5Cr)/C	138	384	497
1,5Cr/3Ni/C	146	369	511
3Ni/1,5Cr/C	170	370	531
0,1Pt/(3Ni-1,5Cr)/C	171	337	539
0,1Pt/3Ni/1,5Cr/C	182	346	543
0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C	166	337	539

4. Температурные зависимости намагниченности, полученные в процессе восстановления и охлаждения восстановленных катализаторов в токе водорода (рис. 7), указывают на снижение температуры Кюри для всех трёхкомпонентных катализаторов по сравнению с 3Ni/C ($T_K = 350^{\circ}\text{C}$), особенно в катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C ($T_K = 323^{\circ}\text{C}$).

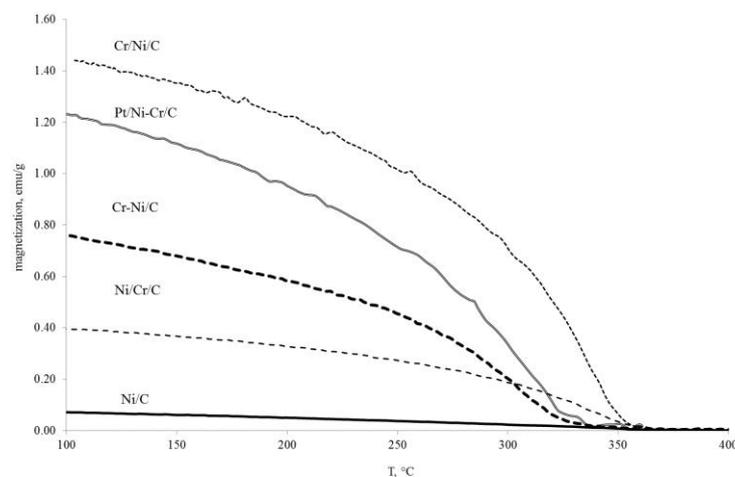


Рисунок 7 - Зависимость намагниченности от температуры для Pt-Ni-Cr/C катализаторов

Подобный эффект происходит при растворении немагнитных элементов в ферромагнитных металлах, в данном случае хрома в никеле. Для катализатора 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C разница в изменении T_K эквивалентна образованию Ni-Cr твёрдого раствора, в котором концентрация примесей хрома составляет порядка 1,0 ат. %.

5. Основной вклад в объёмную фазу катализаторов вносят частицы никеля. Параметры ГЦК-решётки никеля были увеличены для композитов Ni-Cr и всех трёхкомпонентных катализаторов (табл. 13). Оценку увеличения периода кристаллической решетки Ni проводили на основании смещения рефлексов 111 и 200 на дифрактограммах двух- и трёхкомпонентных катализаторов, по сравнению с катализатором 3Ni/C.

Таблица 13 – Параметры ГЦК-решётки Ni для разных катализаторов по данным РФА

Катализатор	Данные РФА			Рассчитанный период для индекса, d_{hkl} нм	Среднее значение периода, d_{cp} нм	Cr (ат.%) в твёрдом растворе Cr_xNi_{1-x}
	Угол $2\theta, ^\circ$	Индекс рефлекса hkl	Межплоскостное расстояние, d_{hkl} нм			
Ni/C	44,4	111	0,2040	0,3534	0,3525	0
	52,0	200	0,1759	0,3517		
(Cr-Ni)/C	44,4	111	0,2040	0,3534	0,3530	3
	51,8	200	0,1765	0,3530		
Cr/Ni/C	44,45	111	0,2038	0,3530	0,3528	2
	51,85	200	0,1763	0,3527		
Pt/Ni/Cr/C	44,45	111	0,2038	0,3530	0,3526	1
	51,9	200	0,1762	0,3523		
Pt/Cr/Ni/C	44,25	111	0,2047	0,3545	0,3541	10
	51,7	200	0,1777	0,3536		

Установлена корреляция между данными РФА и магнитометрии - для катализатора 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C, который характеризуется наибольшим понижением T_K , происходит наибольшее увеличение параметра решетки (с 0,3525 до 0,3541 нм). Для систем, для которых T_K изменялась в меньшей степени, характерно небольшое изменение параметра решетки никеля. Увеличение параметра ГЦК-решетки Ni, сопровождающееся уменьшением T_K , связано с образованием твердых растворов замещения Cr_xNi_{1-x} . Содержание хрома в них не совпадает в разных катализаторах.

6. Данные ПЭМ подтверждают образование твердых растворов замещения Cr_xNi_{1-x} на поверхности катализаторов Ni-Cr/C и Pt/Ni/Cr/C, что проявляется в увеличении

межплоскостных расстояний d_{111} и d_{200} ГЦК-решетки Ni, рассчитанных по микрофотографиям ПЭМ с атомным разрешением (рис. 8) и подтверждённых методом дифракции электронов.

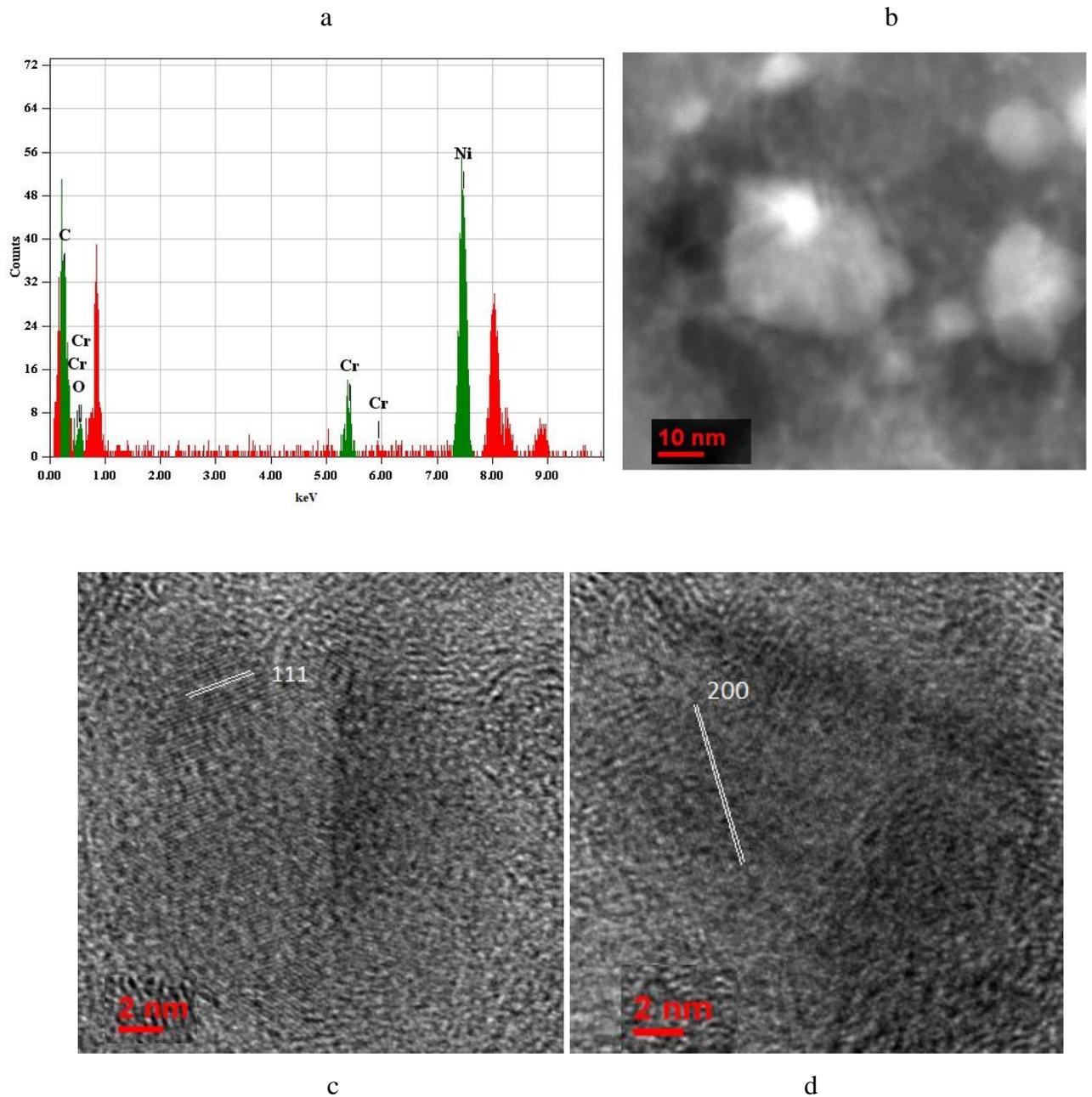


Рисунок 8 - ПЭМ-фотографии катализатора Cr-Ni/C: (а) данные ЭДС о составе металлических частиц на поверхности катализатора; (б) Микрофотография поверхности катализатора Cr-Ni/C; (с,d) Микрофотографии поверхности металлических частиц $\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}$, выбраны плоскости (111) и (200).

Таким образом, полученные в работе данные показывают, что в однокомпонентных системах Pt/C металл находится в высокодисперсном состоянии ($D > 60\%$), преимущественно в форме электронодефицитной платины $\text{Pt}^{\delta+}$. В катализаторе 0,1Pt/C

соотношение $Pt^{\delta+}/Pt^0$ составляет 21/79. Признаки формирования кристаллической фазы на носителе обнаруживаются только на некоторых участках катализатора с большей концентрацией Pt. В остальном методы ПЭМ ВР и дифракции электронов указывают на аморфное состояние платины, которое препятствует агрегации наночастиц при формировании каталитически активных слоев. Вместе с этим при исследовании модельной пары субстратов *мета*-терфенил/пергидро-*мета*-терфенил конверсия при дегидрировании нафтена на катализаторе Pt/C была выше, чем на Pt/Al₂O₃, даже при большей дисперсности последнего. Поскольку считается, что на оксиде алюминия электронодефицитная платина $Pt^{\delta+}$ образуется с большей вероятностью [4], то полученные в работе данные, по-видимому, указывают на особую специфику взаимодействия платины и сибунита, который не является обычным углеродным носителем. В данном случае функциональные группы окисленного сибунита выступают в роли электроноакцепторных центров, взаимодействие с которыми приводит к уменьшению электронной плотности на наночастице Pt и к стабилизации частиц $Pt^{\delta+}$ на поверхности однокомпонентных систем Pt/C, что оказывает положительное влияние на её активность в реакции дегидрирования бициклогексила.

При взаимодействии двух металлов с разными окислительно-восстановительными свойствами поверхность двухкомпонентного катализатора 0,1Pt/3Ni/C характеризуется образованием отдельных крупных частиц Pt и твердых растворов Pt_xNi_{1-x} (см. табл. 10). Агломерация металла приводит к резкому уменьшению положительного заряда на наночастицах Pt ($Pt^{\delta+}/Pt^0 = 9/91$), а твердые растворы Pt_xNi_{1-x} на их поверхности создают геометрические затруднения для эффективного размещения атомов платины. Агломерация металла и изменение состава биметаллической наночастицы негативно влияет на ее каталитические свойства, что сопровождается резким падением конверсии дегидрирования бициклогексила, по сравнению с Pt/C. Напротив, поверхность системы Pt-Cr характеризуется увеличенной степенью электронодефицитности платины $Pt^{\delta+}$ ($Pt^{\delta+}/Pt^0 = 87/13$) по сравнению с катализатором 0,1Pt/C, при том, что энергия выхода электрона из хрома ниже, чем из никеля (см. табл. 6). Реокисление платины Pt^0 , видимо, происходит при её взаимодействии с оксидом хрома. Однако, несмотря на большее содержание $Pt^{\delta+}$, чем в катализаторе 0,1Pt/C, конверсия бициклогексила в реакции дегидрирования ниже, чем на платинированном сибуните. Это может быть связано с недостаточной стабилизацией частиц $Pt^{\delta+}$ при нанесении платины на оксидированную поверхность подложки 1,5Cr/C, по сравнению с нанесением на углеродный носитель.

В тройных PtCrNi-системах негативное влияние никеля на платину, по сравнению с PtNi-системами, блокируется благодаря сильному взаимодействию Ni и Cr, в результате

которого образуются твердые растворы замещения хрома в никеле $\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}$. Образование высокостабильных $\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}$ сплавов [405] ингибирует образование сплава $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$, тем существенно затрудняя процессы дезактивации частиц платины сплавообразованием с никелем и их агломерации. Это повышает стабильность действия катализатора в тройных системах Pt/Cr/Ni/C. Известно также, что движущей силой многих процессов, проходящих на поверхности, является стремление системы минимизировать поверхностную свободную энергию. Так, при наличии примесей в системе её свободная энергия понижается благодаря сегрегации таковых ближе к поверхности, а не в объём [5]. При дегидрировании бициклогексила на трёхкомпонентных катализаторах PtCrNi/C повышение его конверсии и селективности по бифенилу по сравнению с катализатором 0,1Pt/C происходит на фоне снижения размеров частиц ($d_{\text{Pt}} < 1,5$ нм) и повышения их дисперсности ($D > 80\%$). Это указывает на то, что вследствие поверхностной сегрегации Ni-Cr твёрдый раствор замещения формирует на поверхности на поверхности тройных PtCrNi-систем локальные области, в которых интенсивность электронных переносов от платины к никелю ниже, чем в катализаторах без хрома. Уменьшение поверхностной энергии способствует более свободному распределению частиц платины и повышению их дисперсности, что открывает для частиц платины больше свободы для участия в реакции дегидрирования.

С другой стороны известно, что максимальная скорость реакции возможна при оптимальной силе адсорбционного взаимодействия, которая зависит от природы и энергии взаимодействия металлической частицы с носителем. Если адсорбция реагирующих молекул слишком велика, то образуемые адсорбаты могут стать неактивными для последующей реакции, даже если их поверхностная концентрация будет высокой. При слабой адсорбции может быть мала концентрация активных частиц. В данном случае более высокая конверсия дегидрирования бициклогексила на трёхкомпонентных катализаторах по сравнению с одно- и двухкомпонентными катализаторами достигается при большем соотношении содержания электронодефицитной неокисленной и платины ($\text{Pt}^{\delta+}/\text{Pt}^0$) в тройных системах. Эффект усилен в случае нанесения хрома поверх никеля в катализаторе 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C (67/33). В катализаторе 0,1Pt(3Ni-1,5Cr)/C, полученном первичной пропиткой носителя смешанными растворами солей никеля и хрома, соотношение $\text{Pt}^{\delta+}/\text{Pt}^0$ ближе к паритетному (49/51). Поскольку значительная часть поверхности катализатора является свободной от твёрдого раствора Ni-Cr, то с учётом терминального характера дегидрирования бициклогексила это может говорить о специфике влияния электронных свойств наночастиц Pt на изменение адсорбционных характеристик металла на начальной и последующих стадиях реакции.

Обобщая приведённые данные, следует сказать, что повышение конверсии бициклогексила и селективности по бифенилу в реакции дегидрирования на трёхкомпонентных катализаторах обусловлено ростом активности платины на окисированных CrNi-участках поверхности и в области локальных скоплений Cr-Ni твёрдых растворов. На свободной от Cr-Ni твёрдых растворов высокая активность катализаторов зависит от морфологии и дисперсности (размера частиц) металлов, а также от их электронных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании настоящего исследования разработан методологический подход к созданию системы «субстрат-катализатор», которые при совместном присутствии способны обеспечить в парах арен-нафтен конверсию и селективность не менее, чем на 95% за один цикл реакций в многократных циклах гидрирования-дегидрирования без образования продуктов побочных реакций (крекинг, гидрогенолиз), которые ведут к разрушению субстрата и загрязняют выделяемый водород. Для понимания механизма влияния органической составляющей на эффективность химических композитов с целью дальнейшего направленного их изменения путём управления процессами, происходящими в системе «субстрат-катализатор», изучены закономерности протекания процессов глубокого гидрирования полициклических ароматических соединений с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен, бифенил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры терфенила) и сопряжённого дегидрирования их нафтоновых аналогов (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры пергидротерфенила). Со стороны катализатора с привлечением современных методов физико-химического анализа изучена роль электронных и геометрических факторов и их способности к модифицированию под влиянием взаимодействия металл-носитель, которые в значительной степени могут определять каталитические свойства наночастиц, находящихся на поверхности носителя. Выявлено образование твёрдых растворов и показана их роль в повышении активности трёхкомпонентных Pt-катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила. Выработанные экспериментальные подходы к разработке каталитических систем с низким содержанием благородных металлов, способных селективно и максимально эффективно проводить реакции поглощения и выделения химически чистого водорода, могут быть использованы в других областях гидрогенизационного катализа, демонстрируя большую активность по сравнению с известными катализаторами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Систематически исследованы гетерогенно-каталитические процессы полного гидрирования моно-, би- и трикарбоциклических ароматических углеводородов с разной степенью конденсации и исчерпывающего дегидрирования их нафтеновых аналогов в качестве субстратов для хранения водорода с ёмкостью по H_2 (количеству водорода, обратимо поглощаемого при гидрировании и выделяемого при дегидрировании) выше 7,1% мас. Установлены закономерности протекания этих процессов в зависимости от структуры субстратов. Впервые для целей хранения и выделения химически чистого водорода детально исследованы трициклические системы на основе *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров терфенила/пергидротерфенила и антрацена/пергидроантрацена.
2. Для каждого из исследованных моно-, би- и трициклических соединений установлены маршруты реакций, предложены оптимизированные их схемы, рассчитаны начальные скорости гидрирования, константы скорости и кажущиеся энергии активации дегидрирования, включая реакции промежуточных продуктов. Показано, что скорость каталитического гидрирования исследованных ароматических субстратов на начальной стадии процесса определяется их термодинамической стабильностью и энергией дестабилизации сопряженной ароматической системы. На более поздних стадиях существенной является роль стерических факторов, прежде всего низкая доступность узловых атомов углерода в конденсированных системах.
3. Для обратной реакции дегидрирования нафтеновых соединений показано влияние конкурентных процессов, включая конденсацию и взаимную изомеризацию структурных и конформационных изомеров, на кинетику каталитического дегидрирования и в целом на цикличность обратимых реакций. Показано, что из-за особенностей структуры соединения с линейно-сочленёнными циклами C_6 имеют преимущество для целей хранения водорода и его выделения над конденсированными соединениями. Продемонстрирована целесообразность использования для выделения водорода преимущественно более активных в дегидрировании *цис*-изомеров, которые могут быть получены селективным гидрированием исходных аренов.
4. Для широкого круга объектов, включая разные углеродные и оксидные носители, активные (Pt, Pd) и модифицирующие металлы (Ni, Cr и др.), способных изменить электронное состояние активных металлических наночастиц, впервые проведено сравнительное исследование их влияния на возможность достижения конверсии и селективности не менее 95% за один цикл реакций гидрирования-дегидрирования би- и трициклическими углеводородами (бифенил/бициклогексил и *мета*-терфенил/пергидро-*мета*-терфенил). Обосновано преимущество сибунита и систем Pt/C способностью

обеспечить эти критерии при отсутствии образования побочных продуктов реакции (крекинг, гидрогенолиз), которые ведут к деградации субстратов в многократных циклах гидрирования-дегидрирования. Показано стабилизирующее действие функциональных групп окисленного сибунита как электроноакцепторных центров, контакт которых с наночастицами электронодефицитной платины ($Pt^{\delta+}$) приводит к повышению их дисперсности и подавлению агломерации.

5. Впервые предложен и использован подход к повышению скорости выделения водорода в реакции дегидрирования бициклогексила на нанесенных металлических катализаторах с низким содержанием платины, основанный на увеличении электронной плотности на частицах Pt путём введения не одного, а двух модифицирующих металлов, обладающих работой выхода электронов более низкой, чем у платины. На стадии газофазной термообработки при синтезе катализаторов Cr-Ni/C и Pt-Cr-Ni/C сформирован термодинамически стабильный Ni-Cr твёрдый раствор, контакт с которым позволяет избежать процесса сплавообразования платины с модифицирующими металлами, ингибирующего активность наночастиц Pt. Формирование Ni-Cr твёрдого раствора подтверждено магнитными *in-situ* измерениями, методом РФА и методом ПЭМ ВР. Показано, что максимальная активность в реакции дегидрирования бициклогексила достигается на нанесённых на окисленный сибунит тройных Pt-Cr-Ni-системах с концентрацией Pt (0,1 мас. %) при примерно паритетном соотношении содержания в них неокисленной и электронодефицитной платины ($Pt^0/Pt^{\delta+}$).

6. На основе разработанных методологических подходов к прогнозированию и практическому обоснованию определения компонентов системы «субстрат-катализатор» впервые углеводородная пара бифенил-бициклогексил вместе с катализатором 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C (Сиб_{ок}) предложена в качестве основы для хранения химически связанного водорода и его выделения. Разработанный для неё катализатор 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C способен 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.

Список цитированной литературы.

- [1] Open database www.dpva.ru
- [2] Oleshko, V.S.; Pigovkin, I.S. Rapid determination of the surface energy of metal parts aviation technology. *Naukovedenie*. – 2016. – Т. 8. – С. 1-15.
- [3] Sachtler, W.M.H., Stakheev, A.Yu. Electron-deficient palladium clusters and bifunctional sites in zeolites // *Catal. Today*. – 1992. - V. 12. – P. 283-295.

[4] Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2013. – 504 С.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях, индексируемых в базе данных Web of Science, Scopus, RSCI:

1. Кустов Л. М., Каленчук А. Н., Богдан В. И. Системы аккумуляции, хранения и выделения водорода // Успехи химии. - 2020. – Т. 89. – С. 897-916. (обзор)
2. Kalenchuk A. N., Bogdan V. I., Dunaev S. F., Kustov L. M. Influence of steric factors on reversible reactions of hydrogenation-dehydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons on a Pt/C catalyst in hydrogen storage systems // Fuel. - 2020. – V. 280. – N. 15. – P. 118625
3. Bogdan V. I., Koklin A. E., Kalenchuk A. N., Mashchenko N. V., Bogdan T. V., Kustov L. M. Production of hydrogen by supercritical water reforming of O-containing organic components of plant raw materials // Biomass and Bioenergy. – 2020. – V. 143. – P. 105849
4. Bogdan V. I., Koklin A. E., Bogdan T. V., Kalenchuk A. N., Mishanin I. I., Laptinskaya T. N., Kustov L. M. Hydrogen generation by gasification of phenol and alcohols in supercritical water // Int. J. Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – P. 30178-30187.
5. Kalenchuk A. N., Bogdan V. I., Dunaev S. F., Kustov L. M. Dehydrogenation of Polycyclic Naphthenes on a Pt/C Catalyst for Hydrogen Storage in Liquid Organic Hydrogen Carriers // Fuel Processing Technology. - 2018. - V. 169. - P. 94-100.
6. Kalenchuk A. N., Bogdan V. I., Dunaev S. F., Kustov L. M. Effect of surface hydrophilization on Pt/Sibunite catalytic activity in bicyclohexyl dehydrogenation in hydrogen storage application // International Journal of Hydrogen Energy. - 2018. - V. 43. - P. 6191-6196.
7. Kalenchuk A. N., Bogdan V. I., Dunaev S. F., Kustov L. M. Effect of isomerization on the reversible reaction of the hydrogenation-dehydrogenation of ortho-terphenyl on a Pt/C catalyst // Chemical Engineering & Technology. - 2018. - V. 41. - P. 1842-1846.
8. Bogdan V. I., Koklin A. E., Kalenchuk A. N., Kustov L. M. Hydrogenation of acetylene into ethane–ethene mixtures over modified Pd–alumina catalysts // Mendeleev Communications. – 2020. – V. 30. - P. 462-464.
9. Kustov L. M., Kalenchuk A. N., Dunaev S. F., Bogdan V. I. Effect of Isomerization on the Performance of Aromatic Hydrogen Storage Systems with Different Condensation Extents. // Mendeleev Communication. - 2019. - V. 29. - P. 25-28.
10. Каленчук А.Н., Леонов А.В., Богдан В.И., Кустов Л.М. Дегидрирование бициклогексила на Ni-нанесённых катализаторах на окисленном сибуните // Журнал Физической Химии. Химическая кинетика и катализ. -2019. - Т. 93. - С. 529-535.
11. Богдан Т. В., Каленчук А.Н., Максимов С. В., Богдан В. И. Структура поверхности Pt-

- Ni-Cr/C катализаторов. Журнал Физической Химии. Кинетика и катализ. - 2021. – Т. 95. - № 3. – 1-8.
12. Каленчук А. Н., Коклин А. Е., Богдан В. И., Лунин В. В. Гидрирование антрацена и дегидрирование пергидроантрацена на Pt/C-катализаторах // Журнал Физической Химии. Химическая кинетика и катализ. - 2018. - Т. 92. - С. 560-566.
13. Каленчук А. Н., Черняк С. А., Лунин В. В., Богдан В. И. Дегидрирование бициклогексила в присутствии Pt-катализатора на основе окисленных углеродных нанотрубок // Доклады Академии Наук. Физическая химия. - 2018. - Т. 482. - С. 121-124.
14. Каленчук А. Н., Давшан Н. А., Богдан В. И., Дунаев С. Ф., Кустов Л. М. Обратимые реакции гидрирования-дегидрирования мета-терфенила на катализаторах с разной морфологией. // Известия АН. Серия химическая. - 2018. - Т. 1. - С. 28-32.
15. Каленчук А. Н., Коклин А. Е., Богдан В. И., Кустов Л. М. Гидрирование нафталина и антрацена на платиносодержащем катализаторе Pt/C // Известия АН. Серия химическая. - 2018. - Т. 8. - С. 1406-1411.
16. Мишанин И. И., Каленчук А. Н., Маслаков К. И., Лунин В. В., Коклин А. Е., Финашина Е. Д., Богдан В. И. Окислительное дегидрирование этана на оксидном Mo-V-Te-Nb-O катализаторе в циклическом режиме // Кинетика и катализ. – 2017. - Т. 58. - С. 170-175.
17. Каленчук А. Н., Коклин А. Е., Богдан В. И., Кустов Л. М. Гидрирование бифенила и изомерных терфенилов на Pt-содержащем катализаторе // Известия АН. Серия химическая. - 2017. - Т. 7. - С. 1208-1212.
18. Каленчук А. Н., Богдан В. И., Богородский С. Э., Кустов Л. М. Влияние структурных различий *o*, *m* и *p*-изомеров пергидротерфенила на их реакционную способность в реакции гетерогенно-каталитического дегидрирования // Кинетика и катализ. - 2016. -Т. 57. - С. 213–217.
19. Каленчук А. Н., Богородский С. Э., Богдан В. И. Кинетические и термодинамические параметры выделения водорода в реакции гетерогенно-каталитического дегидрирования *cis*- и *trans*-изомеров пергидро-*m*-терфенила. // Журнал Физической Химии. Химическая кинетика и катализ. - 2016. - Т. 90. - С. 1447-1451.
20. Мишанин И. И., Каленчук А. Н., Маслаков К. И., Лунин В. В., Коклин А. Е., Финашина Е. Д., Богдан В. И. Дезактивация смешанного оксидного катализатора состава Mo-V-Te-Nb-O в реакции окислительного дегидрирования этана // Журнал Физической Химии. Химическая кинетика и катализ. - 2016. - Т. 90. - С. 855-859.
21. Каленчук А. Н., Сметнёва Д. Н., Богдан В. И., Кустов Л. М. Кинетика дегидрирования декалина на катализаторе Pt/C // Известия АН. Серия химическая. - 2015. - Т. 11. - С. 2642-2645.

22. Кустов А. Л., Каленчук А. Н., Лунин В. В., Коклин А. Е., Богдан В. И. Превращение алкилбензолов в окислительной среде на катализаторе H-ZSM-5 в сверхкритических условиях // Сверхкритические флюиды: теория и практика. -2015. - Т. 10. - С. 39-48.
23. Каленчук А. Н., Богдан В. И., Кустов Л. М. Использование керамических мембран для отделения водорода в реакции дегидрирования пергидро-м-терфенила // Журнал Физической Химии. Химическая кинетика и катализ. - 2015. - Т. 89. - С. 20-23.
24. Каленчук А. Н., Богдан В. И., Кустов Л. М. Сравнение активности катализаторов в реакции дегидрирования пергидро-м-терфенила // Катализ в промышленности. - 2014. - Т. 6. - С. 59-63.
25. Богдан В. И., Кустов А. Л., Глухов Л. М., Каленчук А. Н., Кустов Л. М., Белецкая И. П. Каталитическая окислительная конденсация диметилового эфира в сверхкритических условиях // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2012. - Т. 7. - С. 1-6.
26. Тарасов А. Л., Кустов Л. М., Исаева В. И., Каленчук А. Н., Мишин И. В., Капустин Г. И., Богдан В. И. Pt-содержащие катализаторы на основе металлоорганических каркасных структур (MOFs) в реакции селективного окисления бензиловых спиртов в альдегиды // Кинетика и катализ. - 2011. - Т. 52. - С. 282-285.
27. Тарасов А. Л., Кириченко О. А., Толкачев Н. Н, Каленчук А. Н., Кустов Л. М. Влияние дисперсности металлов на активность Pt/C и Pd/C катализаторов в реакции дегидрирования полициклических нафтеновых углеводородов // Журнал Физической Химии. Химическая кинетика и катализ. - 2010. - Т. 84. - С. 1244-1248.
28. Коклин А. Е., Каленчук А. Н., Машенко Н. В., Лунин В. В., Богдан В. И. Дегидроциклодимеризация н-бутана в ароматические углеводороды в газофазных и сверхкритических условиях на цеолите ZSM-5 в H-форме и модифицированных Ga и Pt // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. – 2020. - Т. 15. - № 2. – С. 59-65.
29. Тарасов А. Л., Кустов А. Л., Каленчук А. Н., Соколовский П. В., Богданов В. Н., Гилядов И. Г. Паровая конверсия глицерина на Ni-оксидных катализаторах // Журнал Физической Химии. Кинетика и катализ. - 2020. – Т. 94. - С. 1738-1740.
30. Тарасов А. Л., Кустов А. Л., Каленчук А. Н., Соколовский П. В., Богданов В. Н., Гилядов И. Г. Паровая конверсия метана на фехрале // Журнал Физической Химии. Кинетика и катализ. - 2020. – Т. 94. – С. 1962-1964.

Благодарности:

Автор выражает благодарность всем соавторам работ, сотрудникам лаб. №14 и группы №15 ИОХ РАН, а также сотрудникам Химфака МГУ, оказавшим помощь в выполнении настоящего исследования. Отдельно хочется отметить д.х.н. Грейша А.А., д.х.н. Мишина

И.В. и д.х.н. Серых А.А. за ценные указания при написании текста диссертации. Особую благодарность хотелось бы выразить проф. Кустову Л.М. и научному консультанту работы д.х.н. Богдану В.И., без помощи которых она вряд ли бы была начата и завершена.