

УДК 544.169; 544.162; 541.68

СРАВНЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПЕРГИДРО-*m*-ТЕРФЕНИЛА

© 2014 г. **А.Н. Каленчук**^{2,1},
В.И. Богдан^{1,2},
Л.М. Кустов^{1,2}

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Разработка высокоэффективных процессов для решения проблем современной химической технологии, транспорта, экологии связана с исследованием новых альтернативных источников энергии. Водородная энергетика является несомненным приоритетным направлением развития науки и техники. В этой связи изучаются различные физические, химические, биологические способы аккумуляирования, хранения и использования водорода в энергетике. Принципиально новый подход в этом направлении основан на использовании органических химических гидридов, т.е. органических соединений, обладающих повышенной емкостью по водороду (7,0—7,5 мас.%) и работающих на основе обратимых циклов гидрирования-дегидрирования [1—5].

Целью настоящей работы являлось сопоставление активности катализаторов в проточных условиях в реакции дегидрирования пергидро-*m*-терфенила (ПГМТ), имеющего емкость по водороду 7,2 мас.%. Преимуществами этого соединения в сравнении с другими подобными соединениями (циклогексан, декалин, пергидро-*N*-этилкарбазол, другие изомеры пергидротерфенила) являются достаточно высокая температура кипения и, соответственно, низкая летучесть при температурах реакции дегидрирования, высокая емкость по водороду, отсутствие побочных реакций при сохранении жидкого

состояния гидрированного субстрата при температурах 300—350 °С.

Экспериментальная часть

Для изучения каталитической активности были использованы коммерческие катализаторы с различным содержанием как активных компонентов (Pt, Pd, Ni, Cr, Mo, Au, Cs, Ti), так и носителей (оксид алюминия, силикагель, углерод).

Нами также был приготовлен ряд катализаторов. Платину в качестве активного компонента диспергировали на поверхности разных типов инертных углеродных носителей (многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные носители марок БАУ, АРБ, АРД и сибунит). В качестве способа приготовления катализаторов была использована пропиточная методика, основанная на нанесении предшественников металлов из водных растворов хлоридных комплексов с последующим восстановлением водородом. Исходным реактивом для платиносодержащих катализаторов служил водный раствор H_2PtCl_6 (содержание Pt, $\omega(Pt) = 36,3$ мас.%) квалификации Ч, который готовился на основе рассчитанного объема платинохлористоводородной кислоты 6-водной [$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$] и раствора 30 %-ного формалина (250 % по отношению к объему платинохлористоводородной кислоты). Нанесение проводили при температуре 10 °С, затем обработанный образец пропитывали 50 %-ным раствором КОН (300 % по отношению к массе образца) при температуре 5 °С. Полученную массу последовательно нагревали на пару при температуре 55—65 °С в течение 1 ч, отмывали дистиллированной водой до нейтральной pH и высушивали катализатор в сушильном шкафу при температуре 105—110 °С в течение 2,5 ч [6]. После этого образцы катализаторов восстанавлива-

Каленчук А.Н. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, ведущий инженер ИОХ РАН.
Тел.: (499) 135-64-26. E-mail: akalenchuk@yandex.ru

Богдан В.И. – д-р хим. наук, ведущий науч. сотрудник ИОХ РАН, ведущий науч. сотрудник химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.
Тел.: (499) 135-64-36. E-mail: vibogdan@gmail.com

Кустов Л.М. – д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией ИОХ РАН, зав. лабораторией химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.
Тел.: (499) 137-29-35. E-mail: lmk@ioc.ac.ru

ли при температуре 320 °С в токе водорода 30 мл/мин в течение 2 ч.

Определение каталитической активности

Изучение влияния состава катализаторов на процесс дегидрирования ПГМТ проводилось в проточной каталитической установке [7]. Основным критерием сопоставления активности катализаторов являлась их способность к извлечению максимального количества водорода по реакции дегидрирования пергидро-*m*-терфенила при прочих равных реакционных условиях.

Образец катализатора (6 см³) загружали в стальной реактор диаметром 10 мм и длиной 230 мм. Неподвижный слой катализатора фиксировался в центре реактора с помощью кварцевой ваты. Реактор помещали в печь и нагревали до температуры реакции. Пергидро-*m*-терфенил в жидком состоянии при температуре 90–95 °С с объемной скоростью 1 ч⁻¹ подавали в реактор насосом высокого давления типа НРР 5001. Субстрат для реакции дегидрирования — пергидро-*m*-терфенил получали предварительным полным гидрированием коммерческого *m*-терфенила, 99 % (Aldrich) в автоклаве R-201 (Reaction Engineering Inc). На выходе из реактора водород и продукты реакции сепарировались. Все коммуникации термостатировались при температуре 90–95 °С. Объем выделившегося водорода определяли с помощью барабанного счетчика газа типа РГ7000. Теоретическое расчетное значение объема водорода, которое может быть получено при дегидрировании пергидро-*m*-терфенила при объемной скорости подачи 1 ч⁻¹ (линейная скорость подачи 6 мл/ч; объем катализатора 6 см³ с насыпной плотностью 1 г/см³) должно составлять 4,88 л/ч, что соответствует максимальной емкости по водороду 7,2 мас. %.

Предварительная активация катализаторов проводилась непосредственно в стальном проточном реакторе восстановлением в токе водорода (40–50 мл/мин) при температуре 320 °С, а никельсодержащие катализаторы активировали в течение 2 ч при температуре 500 °С.

Хроматографический анализ

Продукты реакции анализировали на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с использованием капиллярной колонки ZB-5 (ZEBRON, USA) на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД). Анализ выполняли в программируемом режиме 70–220 °С при скорости нагрева 6 °С/мин. Отдельные пробы катализата для детальной идентификации полугидрированных и побочных продуктов дегидрирования пергидро-*m*-терфенила проводили на хромато-масс-спектрометре FOCUS DSQ II с

капиллярной колонкой TR-5ms. Чистоту выделяемого водорода в реакции дегидрирования определяли методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Porapak Q.

Результаты и обсуждение

Основным продуктом полного дегидрирования органического химического гидро пергидро-*m*-терфенила (ПГМТ) является *m*-терфенил (МТ). В качестве промежуточных продуктов реакции дегидрирования ПГМТ образуются частично гидрированные формы *m*-терфенила: циклогексил-бифенил, дифенилциклогексан и бициклогексилбензол. Конструкционные особенности используемой проточной каталитической установки позволили получать на выходе водород без примесей побочных газов. В более жестких условиях проведения реакции (повышенная температура, минимальная скорость подачи субстрата) наблюдались следовые количества продуктов крекинга и изомеризации *m*-терфенила: бифенил, бензол, *n*-терфенил, *o*-терфенил. Никаких продуктов, осложняющих работу водородных топливных элементов, не было обнаружено.

Каталитические данные по реакции дегидрирования ПГМТ в МТ с использованием Pt-содержащих катализаторов на углеродных носителях, а также с использованием модифицированных другими металлами катализаторов представлены соответственно в табл. 1 и 2.

Анализ данных табл. 1 и 2 показывает, что из всех катализаторов, испытанных в проточном каталитическом реакторе дегидрирования ПГМТ, наиболее высокие значения объемов выделяемого водорода достигаются на катализаторах, содержащих платину в качестве основного активного компонента.

Установлено, что все показатели, контролируемые в ходе реакции дегидрирования ПГМТ в проточном режиме, при использовании катализаторов на основе углеродных носителей превосходят аналогичные показатели, полученные с катализаторами на основе оксидных носителей. Ряд активности рассмотренных катализаторов с наиболее высокими показателями в данной каталитической реакции может быть представлен следующим образом: Pt/C > Pd/C > Pt/Al₂O₃ ≥ Pt/SiO₂. При этом видно, что селективность по МТ для катализаторов на основе палладия такая же высокая, как у платиновых катализаторов, однако конверсия пергидро-*m*-терфенила и, как следствие, объемы выделяемого водорода при использовании Pd-катализаторов имеют более низкие значения. При модифицировании Pt-содержащего катализатора (№ 1, см. табл. 2) никелем и

Таблица 1

Активность Pt-содержащих катализаторов на углеродных носителях в реакции полного дегидрирования ПГМТ (температура 320 °С, объемная скорость – 1 ч⁻¹, количество катализатора – 6 см³)

Катализатор		Углеродный носитель		Время реакции, мин	V(H ₂), л/ч	Конверсия, %	Селективность по МТ, %
№	Обозначение	Тип/размер зерна (гранулы)	Насыпная плотность, г/см ³				
1	10%Pt/C	БАУ/2–3 мм	0,28	60	2,88	99,2	92,8
				120	2,76	86,4	82,4
				600	2,70	73,2	74,0
2	10%Pt/C*	Aldrich/<0,1 мм	0,42	90	4,57	87,5	65,3
				300	3,58	80,9	57,0
				390	3,28	73,5	60,6
3	5%Pt/C	Сибунит/3 мм	0,71	90	5,15	92,6	95,0
				180	5,15	80,9	89,1
				600	4,54	79,3	89,0
4	5%Pt/C	УНТ/<0,1 мм	0,42	90	5,04	83,2	81,1
				210	3,61	83,1	74,4
5	5%Pt/C	АРБ/>2 мм	0,55	90	4,62	88,9	74,9
				210	4,22	78,9	83,5
6	5%Pt/C	Сибунит/1,5–1,8 мм	0,65	90	4,79	93,7	94,6
				150	4,74	74,4	96,2
7	3%Pt/C*	Aldrich/<0,1 мм	0,32	90	4,92	91,6	93,7
				300	4,80	87,2	92,7
				720	4,75	84,6	79,9
8	3%Pt/C	АРБ/>2 мм	0,51	90	3,80	75,6	65,3
				210	3,46	69,7	69,1
9	3%Pt/C	Сибунит/1,5–1,8 мм	0,67	90	5,32	90,3	95,2
				360	4,70	90,6	78,0
10	1%Pt/C	Сибунит/0,1 мм	0,66	210	4,28	92,2	72,7
				330	4,15	91,9	71,3
11	1%Pt/C	Сибунит/1,5–1,8 мм	0,65	90	5,35	98,2	81,4
				210	4,67	80,5	59,1

* Коммерческие катализаторы фирмы Aldrich.
Примечание. МТ – м-терфенил.

хромом (№ 2 и 3, см. табл. 2) активность и селективность катализаторов в данной реакции повышается. Прочие катализаторы на основе металлов Ni, Cr, Mo, Au, Cs и Ti в качестве активного или модифицирующих компонентов катализаторов являются менее эффективными в исследуемой реакции дегидрирования ПГМТ.

Используемые платиновые катализаторы на углеродных носителях были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 с де-

тектором вторичных и обратнорассеянных электронов. Изображение скола зерна катализатора № 7 (см. табл. 1) приведено на рисунке.

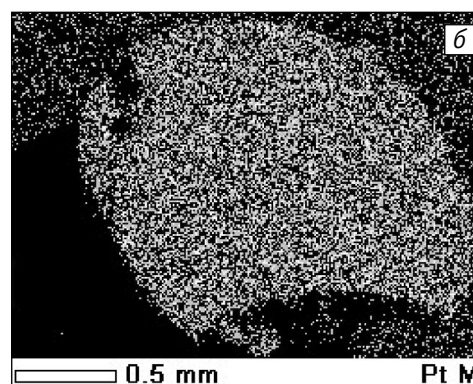
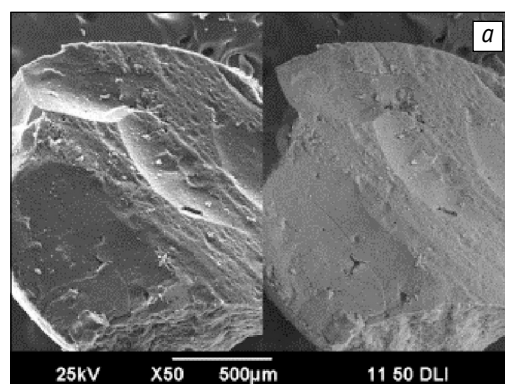
Микрофотографии катализаторов указывают на равномерное распределение активного компонента — платины по поверхности углеродного носителя мелкодисперсных катализаторов № 2 и 7 (Aldrich), № 4 на основе углеродных нанотрубок УНТ и № 10 на основе измельченного сибунита. У всех других катализаторов

Таблица 2

Активность модифицированных катализаторов в реакции полного дегидрирования ПГМТ

№	Катализатор		Носитель		Время реакции, мин	V(H ₂), л/ч	Конверсия, %	Селективность по МТ, %
	Обозначение	Тип/размер зерна (гранулы)	Насыпная плотность, г/см ³					
1	5%Pt/Al ₂ O ₃ *	γ-Al ₂ O ₃	0,53	150 600	2,26 1,23	42,6 44,4	38,3 14,4	
2	0,7%Pt-3%Ni-1,5%Cr /Al ₂ O ₃ *	γ-Al ₂ O ₃	0,67	90 360	4,50 3,51	79,7 80,2	72,3 60,8	
3	0,8%Pt-3%Ni/SiO ₂ *	Силикагель	0,66	120 600	4,11 2,78	64,6 63,7	82,8 76,0	
4	4,8%Pd/C*	АРД/ > 2 мм	0,61	90 360	4,62 3,61	77,1 70,5	95,4 94,8	
5	2%Pd-1,5%Cs /C*	Сибунит/0,1 мм	0,63	90 270	3,26 2,59	57,5 53,6	95,9 94,2	
6	0,12%Pd-3,8%Ni-4,3%Cr /Al ₂ O ₃ *	γ-Al ₂ O ₃	0,76	90 240	1,14 0,55	26,3 23,2	84,6 73,3	
7	40%Mo-30%N /Al ₂ O ₃ *	γ-Al ₂ O ₃	1,17	90	0,36	22	5,7	
8	48%Ni-27%Cr/Al ₂ O ₃ *	γ-Al ₂ O ₃	1,05	150	0,35	15,9	12,8	
9	0,1%Au-0,025%Ni/TiO ₂ **	γ-TiO ₂	1,58	90 240	0,20 0,15	22,3 8,2	79,5 37,3	

*Коммерческие катализаторы ООО «Редкинский катализаторный завод».
** Коммерческие катализаторы фирмы Chevron.



Изображение скола зерна катализатора № 7 (см. табл. 1), полученное на сканирующем электронном микроскопе (а) и распределение Pt по зерну катализатора (б)

распределение активной платины на поверхности углеродных носителей оказалось неравномерным.

Из анализа данных табл. 1 видно, однако, что результаты, полученные в ходе каталитической реакции дегидрирования ПГМТ с использованием катализаторов № 2 и 7, существенно различаются между собой.

Мелкодисперсный катализатор № 7 с содержанием платины 3 мас.% показал наиболее стабильные результаты. Уменьшение активности не превышало 5 % в течение 720 мин эксперимента. Количество извлеченного водорода на этом катализаторе при дегидрировании ПГМТ достигало 7,14 и 7,06 мас.% после 300 и

720 мин соответственно при максимально возможных 7,2 мас.%. Каталитические параметры работы катализатора № 2 с содержанием платины 10 мас.% по сравнению с катализатором № 7 менее удовлетворительные. Наиболее близкие показатели к катализатору № 7 в ходе проведенных экспериментов продемонстрировали катализатор № 9 (3%Pt/сибунит, размер гранул 1,5–1,8 мм) и катализатор № 3 (5%Pt/сибунит, размер гранул 3 мм). При их использовании количество выделенного в ходе реакции водорода для катализатора № 9 составило 7,0 мас.% после 360 мин, а для катализатора № 3 — 6,75 мас.% после 600 мин проведения реакции дегидрирования ПГМТ.

Ранее [8] для замкнутой стационарной системы было показано, что каталитическая активность Pt и Pd катализаторов в реакциях гидрирования смеси терфенилов и в реакциях дегидрирования смеси пергидротерфенилов при степени превращения менее 30 % коррелирует с дисперсностью нанесенного металла. Сравнение же показателей для каталитической реакции дегидрирования ПГМТ с использованием платиновых катализаторов на разных углеродных носителях (см. табл. 1) показывает, что между концентрацией активного компонента (Pt) в катализаторе, размером его зерен и объемом выделяемого водорода нет линейной зависимости. Оптимальной концентрацией платины

являются 3 мас.%. Увеличение либо уменьшение количества нанесенного на углеродный носитель активного компонента приводит к уменьшению количества выделяемого водорода при дегидрировании ПГМТ.

Литература

1. *Saito Y.* // *Catalyst & Catalysis*, 2001, 43(4), 259–263.
2. *Saito Y.* // *Catalyst & Catalysis*, 2005, 47(2), 137–139.
3. *Biniwale R.B., Rayalu S., Devotta S., Ichikawa M.* // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33, 360–365.
4. Пат. РФ 2281154. Каталитический композитный материал для хранения водорода и способ хранения водорода в каталитических системах на основе гидрирования-дегидрирования органических соединений / Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Богдан В.И., Кустов А.Л. Приоритет от 30.04.2004.
5. *Sung J.S., Choo Ko Y., Kim T.H., Tarasov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M.* // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33, 2721–2728.
6. *Зелинский Н.Д., Турова-Поляк М.Б.* Подготовка катализаторов по методике Зелинского — Туровой-Поляк // *Собрание трудов академика Зелинского Н.Д.* — М.: Изд-во АН СССР, 1955. Т. 3.
7. *Каленчук А.Н., Богдан В.И., Тарасов А.Л., Кустов А.Л.* Химические системы хранения водорода для транспорта // *Труды III Международного симпозиума по водородной энергетике.* М.: Изд-во МЭИ, 2009. С. 175–177.
8. *Тарасов А.Л., Кириченко О.А., Толкачев Н.Н., Мишин И.В., Каленчук А.Н., Богдан В.И., Кустов Л.М.* // *Журнал физической химии.* 2010. Т. 84. № 7. С. 1244–1248.