

УДК 544.473-039.63, 544.478.13

ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНИЛИЗОВАННЫХ УНВ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

© 2023 г. Г. Б. Веселов^а, Д. М. Шивцов^а, С. Д. Афонникова^а, И. В. Мишаков^{а, *}, А. А. Ведягин^а

^аФБГУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: mishakov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 27.02.2023 г.

После доработки 14.04.2023 г.

Принята к публикации 14.04.2023 г.

Исследована активность палладийсодержащих катализаторов на основе функционализированных углеродных нановолокон, приготовленных методом пропитки по влажностности, в реакции дегидрирования метилциклогексана. Метилциклогексан рассматривается как один из наиболее перспективных жидких переносчиков водорода. Изучена зависимость каталитических характеристик образцов от условий функционализации углеродных нановолокон. Методом температурно-программированной десорбции показано, что увеличение времени обработки углеродных нановолокон в концентрированной азотной кислоте от 1 до 3 ч приводит к росту количества гидроксильных групп на их поверхности, а обработка в течение 6 ч способствует повышению концентрации карбоксильных групп и их производных (сложных эфиров и ангидридов). Дополнительное прокалывание функционализированных нановолокон в инертной атмосфере при 530°C позволило получить образец, содержащий преимущественно гидроксильные группы. Присутствие на поверхности углеродного материала гидроксильных групп положительно сказывается на эффективности работы катализаторов, в то время как наличие карбоксильных групп ведет к снижению выхода толуола. Сделано предположение, что наблюдаемые различия в активности катализаторов обусловлены различиями в дисперсности и локализации частиц палладия.

Ключевые слова: углеродные нановолокна, палладий, метилциклогексан, дегидрирование, жидкие органические переносчики водорода

DOI: 10.31857/S0453881123060199, **EDN:** KAGNJV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время водород рассматривается в качестве наиболее перспективного энергоносителя, способного в будущем заменить углеводородное топливо. Одной из задач, которую потребует решить для масштабного практического внедрения водородной энергетики, является хранение и транспортировка водорода. Среди возможных путей решения этой проблемы можно выделить применение так называемых жидких органических носителей водорода [1]. В роли таких субстратов обычно выступают циклические органические соединения, а запасание и выделение водорода осуществляется посредством каталитических реакций гидрирования/дегидрирования, причем в качестве катализаторов, как прави-

ло, выступают металлы платиновой группы. Таким образом, разработка эффективных катализаторов дегидрирования циклических органических соединений представляет собой актуальную задачу.

В настоящей работе исследованы палладийсодержащие катализаторы, нанесенные на углеродные нановолокна (УНВ). Известно, что наличие функциональных групп на поверхности углеродных носителей может приводить к стабилизации нанесенного металла в дисперсном состоянии, приводя в результате к увеличению эффективности работы катализатора [2, 3]. В связи с этим основной целью представленной работы было изучение влияния окислительной обработки нановолокон в азотной кислоте на состав и количество функциональных групп, а также на активность палладийсодержащих катализаторов на основе функционализированного носителя в реакции дегидрирования метилциклогексана. Метилциклогексан был выбран в качестве модельного соединения как один из наиболее перспективных суб-

Сокращения и обозначения: УНВ – углеродные нановолокна; ТПД – температурно-программированная десорбция; $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

стратов для крупнотоннажного применения. В частности, он уже используется в технологии SPERA Hydrogen, разработанной японской компанией “Chiyo-da”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец УНВ получали методом каталитического пиролиза смеси предельных углеводородов C_2-C_4 при $650^\circ C$ на Ni–Cu-катализаторе. Методика синтеза подробно описана в работе [4]. Для удаления катализатора УНВ выдерживали 72 ч в азотной кислоте при комнатной температуре (образец обозначен как УНВ*). Для формирования функциональных групп на поверхности УНВ применяли обработку концентрированной азотной кислотой при температуре $85^\circ C$ в течение 1, 3 и 6 ч с последующей промывкой и сушкой при $100^\circ C$ в течение 18 ч. Приготовленные образцы обозначены как УНВ-1ч, УНВ-3ч и УНВ-6ч соответственно.

В качестве соли-предшественника использовали нитрат палладия $Pd(NO_3)_2$. Нанесение осуществляли методом пропитки по влажности из водного раствора. После пропитки образцы сушили при комнатной температуре в течение 3 ч, а затем при температуре $120^\circ C$ в течение 18 ч. Содержание палладия во всех исследуемых образцах составило 1 мас. %.

Реакцию дегидрирования метилциклогексана проводили на установке проточного типа при температуре $300^\circ C$. Реакционная смесь содержала азот (55.5 мл/мин) и водород (2.5 мл/мин); метилциклогексан подавали в реактор с помощью жидкостного насоса со скоростью 3 мл/ч. Перед проведением эксперимента все образцы катализаторов восстанавливали в этом же реакторе при $400^\circ C$ в азотно-водородной смеси (10 мл/мин водорода, 55 мл/мин азота). Концентрацию водорода в газовой смеси на выходе из реактора определяли с помощью газоанализатора ГАММА-100 (“Аналит-прибор”, Россия). Жидкофазные продукты конденсировали и анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Цвет-500М (ОАО “Цвет”, Россия). Помимо непрореагировавшего метилциклогексана, в смеси детектировали толуол (основной продукт реакции), а также небольшое количество бензола (побочный продукт). Селективность образования толуола для всех образцов составляла более 99.9%.

Эксперименты по температурно-программированной десорбции (ТПД) выполняли следующим образом: образец массой 100 мг загружали в кварцевый реактор и нагревали от 30 до $800^\circ C$ в потоке азота (содержание O_2 менее 10 м. д.) со скоростью $10^\circ C/мин$. Концентрацию CO и CO_2 на выходе из реактора измеряли с помощью газоанализатора ГАММА-100.

Значения удельной площади поверхности образцов углеродных нановолокон рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{БЭТ}$) по изотермам адсорбции азота, измеренным при 77 К с помощью прибора Sync 200 (“3P Instruments”, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод температурно-программируемой десорбции (ТПД) часто используется для анализа состава поверхностных функциональных групп углеродных материалов. Он основан на том, что при нагревании в инертной атмосфере кислородсодержащие функциональные группы разлагаются с выделением CO и CO_2 в газовую фазу. На рис. 1 представлены профили ТПД для образцов, подвергнутых обработке азотной кислотой в различных условиях. Содержание функциональных групп в образце УНВ* оказалось ниже предела обнаружения. Кислотная обработка образцов при температуре $85^\circ C$ способствует формированию функциональных групп, что отображается в повышении концентрации детектируемых оксидов углерода. Для образцов УНВ-1ч и УНВ-3ч наблюдается выделение CO при $680^\circ C$, которое можно отнести к разложению фрагментов, содержащих гидроксильные группы (фенолы) [5]. В случае образца УНВ-6ч можно отметить два аспекта. Во-первых, обнаружено выделение CO_2 , связанное с разложением карбоксильных групп и их производных (ангидридов и сложных эфиров) [5]. Во-вторых, количество образующегося CO существенно увеличивается (табл. 1). Для получения носителя, поверхность которого свободна от карбоксильных групп, но при этом содержит большее количество гидроксильных групп, образец УНВ-6ч был нагрет в атмосфере аргона до температуры $530^\circ C$. Согласно данным ТПД этот образец имеет относительно небольшое количество сложноэфирных групп – на ТПД-профиле наблюдается выделение CO_2 с максимумом при $660^\circ C$ [5].

Значения удельной площади поверхности ($S_{БЭТ}$) всех полученных образцов УНВ находятся в диапазоне $269-307 м^2/г$. Какой-либо заметной зависимости $S_{БЭТ}$ от условий постобработки не выявлено.

На рис. 2 и в табл. 1 представлены результаты каталитических испытаний образцов палладий-содержащих катализаторов, приготовленных на основе охарактеризованных образцов углеродных нановолокон. Возрастание скорости выделения водорода и выхода толуола наблюдается в ряду $Pd/УНВ^* < Pd/УНВ-1ч < Pd/УНВ-3ч$. В результате увеличения времени обработки носителя до 6 ч активность катализатора снижается. Прогрев носителя УНВ-6ч в атмосфере аргона до температуры $530^\circ C$ оказывает позитивное влияние на каталитические характеристики. Обра-

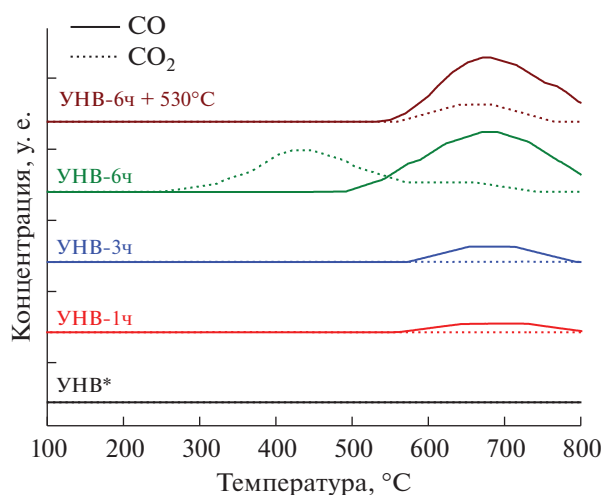


Рис. 1. Кривые ТПД-СО/СО₂ для образцов углеродных нановолокон, подвергнутых обработке азотной кислотой в различных условиях.

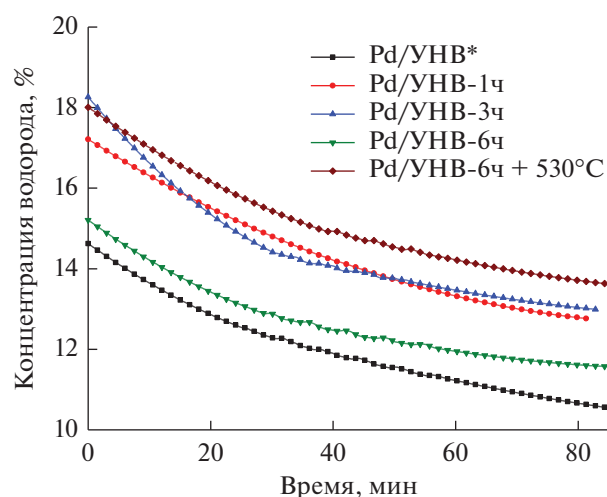


Рис. 2. Зависимость концентрации водорода на выходе из реактора от времени реакции.

зец Pd/УНВ-6ч + 530°C, в присутствии которого выход толуола оставил 32.7% в начальный момент времени, оказался наиболее эффективным катализатором в исследуемой серии. Следует отметить, что в ходе процесса наблюдается постепенное снижение выхода толуола (рис. 2, табл. 1), что, вероятно, связано с частичной блокировкой палладия побочными продуктами реакции [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Реакция дегидрирования циклогексана и его производных известна как структурно чувствительная [7–9]. Однако при размере частиц металла более 1.5 нм увеличение дисперсности, как правило, приводит к улучшению каталитических характеристик [10]. Вполне веро-

ятно, что наблюдаемые различия в каталитической активности образцов обусловлены разной степенью доступности поверхности палладия в исследуемых катализаторах. Стоит отметить, что на этот показатель могут влиять два фактора: размер частиц металла, который можно регулировать выбором условий функционализации УНВ, а также локализация этих частиц в структуре носителя. В том случае, когда металлические частицы расположены в щелевидных микропорах нановолокон, большая часть поверхности палладия блокирована носителем. На основе полученных данных можно предположить, что присутствие гидроксильных групп на поверхности углеродных нановолокон повышает доступную поверхность палладия. Наличие карбоксильных групп и их производных приводит к обратному эффекту. Схожие наблюдения для других типов предшественника

Таблица 1. Характеристики исходных носителей и Pd/УНВ катализаторов

Носитель	$S_{БЭТ}, м^2/г$	Количество газов, выделенных в ходе ТПД, ммоль/г		Выход толуола при дегидрировании на соответствующем катализаторе Pd/УНВ, %	
		СО	СО ₂	в начальный момент времени	после 70 мин реакции
УНВ*	291	0	0	22.7	19.5
УНВ-1ч	269	0.07	0	30.7	25.1
УНВ-3ч	307	0.10	0	31.1	25.2
УНВ-6ч	282	0.53	0.31	23.4	21.2
УНВ-6ч + 530°C	—	0.48	0.10	32.7	28.0

* Образец отмыт от катализатора в разбавленной HNO₃ при комнатной температуре.

палладия ранее были описаны в работах [2, 3], причем функциональные группы влияют на доступность металла в результате действия обоих упомянутых факторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00406, <https://rscf.ru/en/project/22-13-00406>, ИК СО РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sekine Y., Higo T.* // *Top. Catal.* 2021. V. 64. № 7–8. P. 470.
2. *Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. V. 335. № 2. P. 241.
3. *Netskina O.V., Komova O.V., Tayban E.S., Ozerova G.V., Mukha S.A., Kuvshinov G.G., Simagina V.I.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 467. P. 386.
4. *Мишаков И.В., Афонникова С.Д., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Тренихин М.В., Серкова А.Н., Ведягин А.А.* // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. № 1. С. 110. (*Mishakov I.V., Afonnikova S.D., Bauman Y.I., Shubin Y.V., Trenikhin M.V., Serkova A.N., Vedyagin A.A.* // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 1. P. 97.)
5. *Silva A.M., Machado B.F., Figueired J.L., Faria J.L.* // *Carbon.* 2009. V. 47. № 7. P. 1670.
6. *Marin M.A., Wyss C., Muller S., Newson E.* // *Chem. Eng. Sci.* 1996. V. 51. № 11. P. 2891.
7. *Herz R., Gillespie W., Petersen E., Somorjai G.* // *J. Catal.* 1981. V. 67. P. 371.
8. *Wang J., Liu H., Fan S., Li W., Li Z., Yun H., Xu X., Guo A., Wang Z.* // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. P. 16542.
9. *Yao Y., Yan Z., Chen L., Zhou Z., Liu L., Goodman D.W.* // *Catal. Lett.* 2012. V. 142. P. 1437.
10. *Meng J., Zhou F., Ma H., Yuan X., Wang Y., Zhang J.A.* // *Top. Catal.* 2021. V. 64. P. 509.

Palladium-Containing Catalysts Based on Functionalized CNFs for the Dehydrogenation of Methylcyclohexane

G. B. Veselov¹, D. M. Shitsov¹, S. D. Afonnikova¹, I. V. Mishakov¹*, and A. A. Vedyagin¹

¹*Boreskov Institute of Catalysis, ave. Ac. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: mishakov@catalysis.ru*

The activity of palladium-containing catalysts based on functionalized carbon nanofibers prepared by an incipient wetness impregnation method in the dehydrogenation reaction of methylcyclohexane was investigated. Methylcyclohexane is considered as one of the most promising liquid hydrogen carriers. The dependence of the catalytic characteristics of the samples on the functionalization conditions of carbon nanofibers has been studied. By temperature-programmed desorption, it was shown that an increase in the treatment time of carbon nanofibers in concentrated nitric acid from 1 to 3 h increases the number of hydroxyl groups on their surface, and treatment for 6 h contributes to a rise in the concentration of carboxyl groups and their derivatives (esters and anhydrides). Additional calcination of the functionalized nanofibers in an inert atmosphere at 530°C yielded a sample containing predominantly hydroxyl groups. The presence of hydroxyl groups on the surface of the carbon material has a positive effect on the performance of the catalysts, while the presence of carboxyl groups leads to a decrease in the yield of toluene. It is assumed that the observed differences in catalyst activity are due to differences in dispersion and localization of palladium particles.

Keywords: carbon nanofibers, palladium, methylcyclohexane, dehydrogenation, liquid organic hydrogen carriers