

УДК 66.094.373:66.074.36

*Н.М. ПОПОВА, Р.Х. САЛАХОВА, А.А. ШАПОВАЛОВ,  
А.К. УМБЕТКАЛИЕВ, К.Д. ДОСУМОВ, С.А. ТУНГАТАРОВА*

## ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ Ni-Cu-Cr КАТАЛИЗАТОРА НА $(\theta+\alpha)$ - $Al_2O_3$ , МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕРИЕМ

Представлены результаты исследования катализатора 8,9% Ni-Cu-Cr (1:3:0,1), нанесенного на  $(\theta+\alpha)$ - $Al_2O_3$ , модифицированного 2% Се, используемого для селективного каталитического окисления метана в синтез-газ, методом термодесорбции водорода. Показано, что при 673К образуется 3 формы водорода:  $H_{2адс}$ ,  $H_{адс}$  и  $H$  растворенный, отличающиеся температурой десорбции и  $T_m$  пиков.

Никель-медные и никель-медь-хромовые катализаторы на носителях широко используются в окислительно-восстановительных процессах для гидрирования жиров [1,2], восстановления оксидов азота [3,4], комплексной очистки газов от CO, NO,  $CH_x$  [5,6], глубокого окисления CO, различных органических соединений, в том числе метана [7-10], а также для селективного каталитического окисления (СКО)  $CH_4$  в синтез-газ [11-13] и разложения  $CH_4$  и других алканов в  $H_2$  и углерод [14,15].

Для процессов, протекающих с поглощением  $H_2$  (гидрогенизация), либо с образованием его из алканов (гидрогенолиз, разложение), важно выяснить механизм активации водорода и участия катализатора в разрыве связи C-H в углеводородах.

В статье представлены результаты исследования взаимодействия  $H_2$  с 8,9% Ni-Cu-Cr (1:3:0,1), нанесенным на  $(\theta+\alpha)$ - $Al_2O_3$ , модифицированным 2% Се, с применением метода термодесорбции [16]. Катализатор был применен ранее для глубокого окисления и СКО  $CH_4$  в синтез-газ [11,12].

Показано, что при низких температурах адсорбции в катализаторах образуются 3 формы водорода:  $H_{2адс}$ ,  $H_{адс}$  и растворенный, отличающиеся температурой десорбции и  $T_m$  пиков. Повышение температуры адсорбции с 673 до 1173К способствует формированию на поверхности в основном  $H_{2адс}$  ( $E_{дес} = 14,4$  ккал/моль, первый порядок десорбции,  $H:Ni=1.6-1.88$ ) и растворенного водорода в решетке Ni и его сплава с медью ( $E_{дес} = 32,9$  ккал/моль, второй порядок десорбции,  $H:Ni=2.0$ )

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Методика эксперимента

Катализатор получался методом пропитки по влажностности дисперсного  $(\theta+\alpha)$ - $Al_2O_3$  ( $S=57,7$  м<sup>2</sup>/г), модифицированного 2% Се, размер гранул 100-200 мкм, водным раствором нитратов меди, никеля, хрома с последующей сушкой и прогревом на воздухе при 873К, затем при 1173К по 1 часу. Адсорбция  $H_2$  проводилась на 0,25г катализатора чистым высушенным  $H_2$  при 673, 873, 973, 1073 и 1173К со скоростью пропускания 60мл/мин в течение 1 часа после предварительного вакуумирования катализатора ( $P=10^{-5}$  мм.рт.ст.) в течение 1 часа, после удаления с поверхности различных примесей путем продувки катализатора аргоном при 573К в течение 2 часов, с использованием адсорбционной установки французской фирмы "Setaram".

Физико-химические исследования катализатора с применением РФА и ЭМ с микродифракцией электронов, ТПВ [17-19] показали, что, в процессе генезиса после прогрева при 873К исходный катализатор кроме  $\theta$  и  $\beta$ - $Al_2O_3$  содержит в своем составе наночастицы (20-100Е) оксидов Ni, Cu, либо их смеси, кристаллический  $SeO_2$ , а также алюминаты  $Ni(Cu)-Al_2O_4$  с размером частиц 100-200Е и другие фазы, которые можно отнести к  $Se_6O_{11}$ ,  $CuCrO_2$ ,  $NiCeO_4$ ,  $Cr_5O_{12}$ . После дальнейшего прогрева Ni-Cu-Cr катализатор претерпевает значительные изменения фазового состава: происходит кристаллизация  $SeO_2$ , превращение  $\theta \rightarrow \beta$   $Al_2O_3$ , выше 1073К возрастает содержание и размер частиц  $Ni(Cu)Al_2O_4$  (400-500Е). Эти процессы снижают общую поверх-

ность с 60 до 5-8 м<sup>2</sup>/г. В составе прогретого при 1173К катализатора после восстановления в H<sub>2</sub> при 1173К содержание алюминатов значительно снижается, за счет чего возрастает содержание металлических Ni и Cu, появляется поликристаллическая пленка Cu<sub>3,8</sub>Ni (размер до 40-100Е), а также имеются полупрозрачные частицы Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (50-60Е).

Температурно-программированная десорбция сорбированного водорода проводилась при подъеме температуры 15°С/мин при скорости пропускания тока Ar 60мл/мин с 293К до температуры 1373К с анализом образующегося H<sub>2</sub> на катарометре (Т детектора 323К, I – 70mA) при чувствительности 1:4. Оценка энергии активации десорбции сорбированного водорода E<sub>дес</sub> проводилась с использованием преобразованного уравнения Поляни-Вигнера по изменению концентрации водорода с температурой [16]. Расчеты проводились по специально разработанной компьютерной программе для расчета хроматографических пиков водорода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлена термодесорбция водорода из 0,25г Ni-Cu-Cr катализатора после восстановления в H<sub>2</sub> при 673К 1,2,3 часа. На кривой термодесорбции имеется основной пик в области 303-673К с T<sub>м</sub>=443-451К и слабо выраженные пики при 718-733К и 923-928К. Содержание водорода в I пике мало зависит от продолжительности адсорбции (7,1-7,5·10<sup>-5</sup> моль/г катализатора). Общее количество выделенного H<sub>2</sub> при увеличении времени адсорбции возрастает с 13,1 до 21,5·10<sup>-5</sup> моль/г катализатора в основном за счет десорбции в области температур >673К.

Полученный результат с учетом известных данных о термодесорбции водорода из дисперсных, спеченных образцов и кристаллических пленок Ni [20], а также 5%Ni-25%Cu/диатомите [21, стр.101], Ni-Cu пленок [23], можно объяснить наличием на поверхности Ni-Cu-Cr катализатора на 2%Ce/(и+б)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> главным образом молекулярно адсорбированного H<sub>2</sub> (I пик), обычно выделяющегося по уравнению I порядка с E<sub>дес</sub>=8(10-17,5) ккал/моль, а также адсорбированного H<sub>адс</sub> (II пик, T<sub>дес</sub> до 873К). Количество последнего на Ni мало из-за одновременного перехода в решетку Ni и его сплавов, начиная с T≥573К. При температурах десорбции >873К (III пик) из катализатора выделяется растворенный

водород. Повышение T максимумов выделения адсорбированного и растворенного в Ni-Cu-Cr катализаторе водорода по сравнению с чернью и пленками Ni обусловлено, очевидно, значительным увеличением прочности связи H-Me из-за высокой реакционной способности дисперсных координационно ненасыщенных атомов в Ni и Cu<sub>3,8</sub>Ni частицах (40-50Е), образовавшихся при восстановлении оксидного Ni-Cu-Cr катализатора на Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Выделение основной части водорода при термодесорбции >573К отмечалось ранее и для других Ni, Ni-Cu, Ni-Fe, Ni-Cu-Fe катализаторов на носителях [21, стр.43, 101].

Определение порядка и энергии активации десорбции водорода в I пике с Ni-Cu-Cr катализатора восстановленного при 1173К, показало, что n=1, а E<sub>дес</sub>=14,4ккал/моль. Расчет показал, что соотношение атомов водорода к атомам Ni в катализаторе  $\frac{N_{ат}}{N_{ат}}$  Ni составляет 1,6-1,88.

Полученные данные подтверждают заключение о десорбции в I пике в основном молекулярно-адсорбированного водорода H<sub>2</sub>адс.

Представляло интерес выяснить, как влияет температура на характер взаимодействия H<sub>2</sub> с Ni-Cu-Cr катализатором на Ce/(и+б)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рис.2 приведена термодесорбция водорода из Ni-Cu-Cr катализатора, восстановленного при 673, 873, 973, 1073, 1173К. Из рис.2 видно, что на кривых десорбции имеется I пик (T<sub>м</sub>=445-450К), T<sub>м</sub> которого сдвигается к 483К после восстановления катализатора начиная с 973К. II пик выделения адсорбированного водорода при температуре адсорбции выше 873К становится мало выраженным, количество которого начиная с Tадс=973К остается примерно постоянным 4,8-5,8·10<sup>-5</sup> моль/г катализатора (таблица). Более отчетлив III пик десорбции растворенного водорода (>873К), T<sub>м</sub> которого при повышении температуры сдвигается в область от 923-928К, 1173К.

Расчет порядка и энергии активации десорбции растворенного водорода III пика показал, что Eдес=32,9ккал/моль, а n=2, что свидетельствует о том, что выделение водорода происходит за счет рекомбинации двух атомов водорода при выходе на поверхность Ni и его сплава с медью.

В таблице представлены количественные данные о влиянии температуры адсорбции на десорбцию молекулярно-адсорбированного (I пик) и растворенного водорода (III пик).

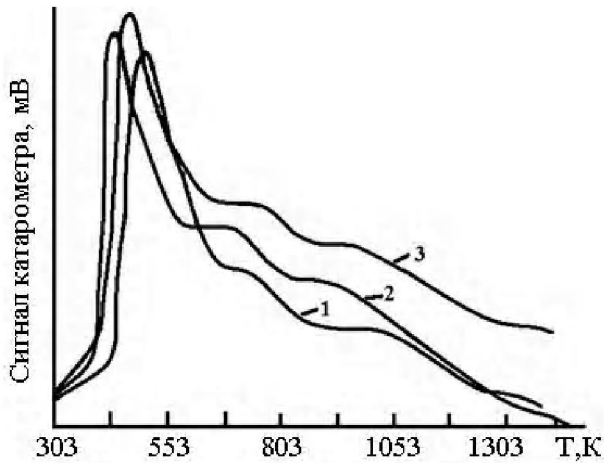


Рис.1. Термодесорбция водорода из 0,25г 8,9%Ni-Cu-Cr/2%Ce(и+б)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после адсорбции при 673К 1ч (1), 2ч (2) и 3ч (3)

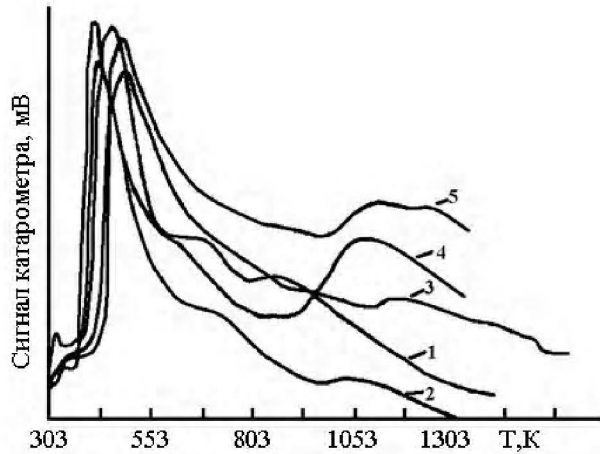


Рис.2. Влияние Тадс на термодесорбцию водорода из 0,25г 8,9%Ni-Cu-Cr/2%Ce(и+б)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 1 – 673К, 2 – 873К, 3 – 973К, 4 – 1073К, 5 – 1173К.

Количество водорода, выделяющегося в I пике, и обусловленного десорбцией H<sub>2</sub>адс, колеблется в пределах 6,78-7,85·10<sup>-5</sup> моль/г катализатора, что свидетельствует о том, что при варьировании температуры и времени адсорбции поверхность катализатора остается примерно постоянной.

Растворение водорода в Ni-Cu-Cr катализаторе (III пик) мало после адсорбции при 873-973К (0,35-1,42·10<sup>-5</sup> моль/г катализатора) и возрастает значительно при температурах 1073К (4,64) и 1173К (8,57·10<sup>-5</sup> моль/г катализатора), когда соотношение Н:Ni повышается до 1,11-2,03.

Полученные результаты находятся в соответствии с имеющимися в литературе данными для

Таблица 1. Влияние температуры адсорбции H<sub>2</sub> на параметры его десорбции из 0,25г 8,9%Ni-Cu-Cr/2%Ce(и+б)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в I и III пиках

Условия реакции	Т, К	ф, ч	I пик			Н:Ni	Количество водорода во II пике моль 10 <sup>-5</sup> /г катализатора	III пик			Суммарные количества водорода в I-III пиках, моль 10 <sup>-5</sup> /г катализатора	Н:Ni
			T <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>	T <sub>м</sub>	Количество H <sub>2</sub> мЛ			Моль 10 <sup>-5</sup> /г катализатора	T <sub>м</sub>	Количество H <sub>2</sub> мЛ		
	673	1	373-653	446	0,42	7,50	1,8	Не определяется				131,
	673	2	363-663	443	0,41	7,32	1,7	Не определяется				13,32
	673	3	413-643	451	0,40	7,14	1,6	Не определяется				13,44
	873	3	393-623	448	0,40	7,14	1,6	875-1373	1028	0,02	0,35	13,98
	973	3	373-733	449	0,44	7,85	1,88	891-1373	1141	0,08	1,42	15,07
	1073	1	433-633	453	0,38	6,78	1,6	766-1373	1060	0,26	4,64	16,25
	1173	1	473-733	483	0,44	7,85	1,88	678-1373	1091	0,48	8,57	21,50

Ni и его сплавов с другими металлами (Fe, Mn, Co) о том, что в них с повышением температуры выше 573K происходит растворение водорода в структуре с образованием гидридов металлов  $H-Me^+$  [20,22,24]. На наличие в нанесенных на глину, активированный уголь 33% Ni-Cu-Cr катализаторах, восстановленных  $H_2$  при 673-873K, кроме адсорбированных также и прочносвязанного водорода нами указывалось и в более ранних работах [21.25]. Количество сорбированного водорода и кинетика его извлечения определялись методом его взаимодействия с п-бензохиноном. Параметр решетки а Ni-Cu-Cr сплава на глине [28, стр.15] при изменении атомного содержания хрома от 0,025 до 0,4% изменялся в пределах от 3,571 до 3,618Е, что соответствует согласно [22] образованию однофазного сплава Ni-Cu с внедренным в него хромом. На прочную связь части сорбированного водорода 12,2% Ni-Cu-Cr катализатором на глине указывает и ход кривой зарядки, полученной при анодной поляризации пара-бензохиноном, на которой наблюдается задержка при 0,5В [21].

Таким образом, исследование взаимодействия  $H_2$  с Ni-Cu-Cr катализатором на модифицированном церием (и+б)- $Al_2O_3$  методом термодесорбции показало, что при 673K образуется 3 формы водорода:  $H_{2адс}$ ,  $H_{адс}$  и  $H$  растворенный, отличающиеся температурой десорбции и  $T_m$  пиков. Повышение температуры адсорбции с 673K до 1173K способствует формированию на поверхности в основном  $H_{2адс}$  ( $E_{дес} = 14,4$  ккал/моль, порядок десорбции=2,  $H:Ni=1.6-1.88$ ),  $H_{адс}$  и увеличению растворения водорода и в решетке Ni и его сплава с медью ( $E_{дес} = 32,9$  ккал/моль, порядок десорбции=2,  $H:Ni=2,0$ ).

Полученные данные могут быть использованы для объяснения механизма как гидрирования органических веществ за счет адсорбированных форм водорода, так и разложения, селективного окисления  $CH_4$  и других алканов в  $H_2$ , синтез-газ из-за способности катализатора отщеплять водород от углеводородов и растворять его в своей структуре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Попов Н.Н. Гидрогенизация хлопкового масла на смешанных Ni-Cu и Ni-Cu-Cr катализаторах на носителях // Автореф.канд.дисс. 1964, Алма-Ата, 24с.
2. Попова Н.М., Сокольский Д.В., Попов Н.Н. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Каталитические

реакции в жидкой фазе». Алма-Ата, 1962, с.31, ИХН АН КазССР.

3. Ефремов В.Н., Голосман Е.З. Основы приготовления и формирования никельмедных каталитических систем на различных носителях и катализаторы на их основе // Кинетика и катализ. 2006. Т.47, №5. С.805-817.

4. Ефремов В.Н., Зиновьева Т.А., Тесакова Г.М. и др. Каталитическое восстановление оксидов азота на Ni-Cu катализаторе нанесенного типа. // Ж.Прикл.химии. 2000. Т.73, №2. С.240-251.

5. Саденова М.А. Медьсодержащие цеолитные катализаторы на блочных носителях для окислительной комплексной очистки газов. Автореферат канд.дисс. 2001. Алматы.

6. Саденова М.А., Антонова Н.А., Попова Н.М., Досумов К. Влияние состава полиметаллических катализаторов на основе Cu/ZSM-5 на процесс трехкомпонентной очистки газов. VI Росс.конф. «Механизмы каталитических реакции», Новосибирск, 2002. Ч.2. С.324-325.

7. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств, М., Химия, 1991. 175с.

8. Алтынбекова К.А. Синтез и каталитические свойства оксидного никельмедьхромового катализатора очистки газа на оксиде алюминия // Автореф.канд.дисс. Алма-Ата, 1994. ИОКЭ АН КазССР.

9. Алтынбекова К.А., Попова Н.М., Соколова Л.А. // Доклад на семинаре памяти проф.В.В.Поповского «Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах» 22 мая 2000 г. Новосибирск, 2000. С.242-247.

10. Жексенбаева З.Т. Термостабильные оксидные Mn и Ni-Cu-Cr катализаторы глубокого окисления метана. Автореф.канд.дисс. Алматы, ИОКЭ МОН РК, 2005, 21с.

11. Попова Н.М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. Алматы, Наука, 2007. 203с.

12. Dossumov K., Salakhova R.Kh, Popova N.M., Tungatarova S.A., et al. Catalytic properties of nanostructured Pt and Ru metal clusters over alumina promoted by  $CeO_2$  // Journal of Alloys and Compounds. 2007. V.434-435. P.796-798.

13. Popova N.M., Salakhova R.K., Dossumov K., Tungatarova S.A. Partial oxidation of methane to synthesis gas on reduced Ni-Cu-Cr catalyst at short contact times. The 7<sup>th</sup> natural gas conversion symposium. June 6-10, 2004. Dalian, China.

14. Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ, 2001. Т.42. С.403-415.

15. Reshetenko T.V., Avdeeva Z.B., Ismagilov Z.R. e.a. Europa CAT, Symposium 5, Т.2. P.149.

16. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А., Кульевская Ю.Г., Мишанина Н.Г. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата, ИОКЭ АН КазССР, 1985, 85с.

17. Григорьева В.П., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т., Сасс А.А., Салахова Р.Х., Досумов К.Д. // Изв.МОН РК. Сер.хим., 2002. №5, с.63.

18. Комашко Л.В., Жексенбаева З.Т., Попова Н.М., Досумов К.Д. // Изв.МОН РК, Сер.хим., 2002. №6. С.68.

19. Попова Н.М., Жексенбаева З.Т., Досумов К.Д., Сасс А.С., Салахова Р.Х. // Изв.МОН РК, Сер.хим., 2003. №5. С.50-59.

20. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). Алма-Ата, Наука, 1979, 278с.

21. Попова Н.М. Влияние носителя и структуры металлов на адсорбцию газов. Алма-Ата, Наука. 1980, с.15, 18, 39.

22. Барановский Б. Системы металл-водород при высоких давлениях  $\text{H}_2$  в книге «Водород в металлах» Т.2. Прикладные аспекты, М, Мир, 1981. С.190-240.

23. Орлова Г.Н., Фралкина Т., Лебедев В.М. и др. О состоянии водорода, адсорбированного на никеле и никель-медных сплавах и составе поверхности этих сплавов. Кинетика и катализ. 1977. 18,4, 980-984.

24. Козки Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. Киев, Наукова Думка. 2006.

25. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Сокольский Д.В. Изв.АН КазССР, 1964. В.2, с.45-52.

## Резюме

Термодесорбция әдісін қолдану арқылы 2%Ce түрленген,  $(\text{Ni}+\text{b})\text{-Al}_2\text{O}_3$  қондырылған 8,9%Ni-Cu-Cr (1:3:0,1) катализаторының  $\text{H}_2$  әрекеттесуінің зерттеу қорытындысы көрсетілген.

Катализатор метанның синтез-газға толық тотығу және талғамды каталитикалық тотығуына (ТКТ) қолданылған.

Адсорбцияның төменгі температурасында катализаторда сутегінің 3 түрі түзіледі:  $\text{H}_{2\text{адс}}$ ,  $\text{H}_{\text{адс}}$  және еріген сутегі, яғни десорбция температурасы мен  $T_m$  арқылы ерекше-ленетін.

Адсорбция температурасының 673К-нен 1173К-ге дейін көтерілуі бетте негізінен  $\text{H}_{2\text{адс}}$  [ $E_{\text{дес}}=14,4\text{ккал/моль}$ , десорбцияның бірінші қатары,  $\text{H}:\text{Ni}=1,6-1,88$ ] және Ni торындағы еріген сутегі және оның мыспен балқымасының түзілуіне ықпал етеді.

*Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК,  
г.Алматы*

*Поступила 28.05.2008 г.*