

К. ДОСУМОВ, Н.М. ПОПОВА, Т.С. БАЙЖУМАНОВА,  
С.А. ТУНГАТАРОВА, А.А. ШАПОВАЛОВ, Л.В. КОМАШКО

## ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА С Pt–, Ru– И Pt– Ru/2%Ce/(и+α)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ

Представлены результаты исследования взаимодействия H<sub>2</sub> с Pt–, Ru– и Pt–Ru катализаторами на 2%Ce/(и+б)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при варьировании соотношения и концентрации нанесенных элементов с применением метода термодесорбции. Показано, что H<sub>2</sub> адсорбируется в виде 4 форм, отличающихся строением, температурой, порядком и энергией активации десорбции: H<sub>2</sub>адс, H<sub>2</sub><sup>+</sup>адс, Надс, Нат ( $T_{\text{дес}} > 873$  К). Определена взаимосвязь активности и избирательности Pt–Ru катализаторов в селективном катализитическом окислении метана с наличием активных центров, способных адсорбировать атомарный водород с  $E_{\text{дес}} = 60$ –70 кДж/моль.

В литературе имеются сведения о применении 1,0–3,0% Pt–Ru катализаторов на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> для гидрирования органических соединений в растворах [1, 2], разложения NH<sub>3</sub> [3], в процессах дегидрирования циклогексана и пропана [4], комплексной очистки газов автотранспорта от CO, CH<sub>x</sub> и NO [5], в селективном катализичес-

ком окислении (СКО) CH<sub>4</sub> [6–8]. СКО метана в синтез-газ на Pt–, Ru– и Pt–Ru катализаторах на 2%Ce/(и+б)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекает с образованием синтез-газа с высокой селективностью по H<sub>2</sub> и CO ( $S_{\text{H}_2, \text{CO}} = 100\%$ ) при  $T = 1173$  К и малом времени контакта (ф) [9–11]. Для выяснения механизмов реакции с участием водорода важно выяснить,

какой энергии связи водород участвует либо образуется при активации и диссоциации алканов в процессе СКО. Данные о характере адсорбции водорода в биметаллических Pt – Ru контактах на носителях в литературе отсутствуют. В работе поставлена задача определить характер адсорбции водорода на Pt-, Ru- и Pt – Ru, нанесенных на 2%Ce/(и+б)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при варьировании температуры адсорбции, соотношения элементов, концентрации металлов на носителе с применением метода ТПД [14].

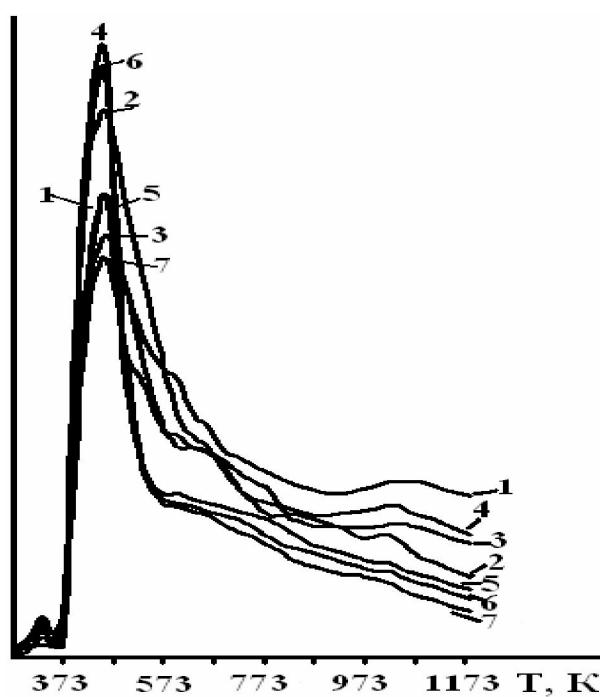
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований была приготовлена серия Pt – Ru катализаторов на носителе 2%Ce/(и+б)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием Y Pt – Ru 0,05%, 0,1%, 0,15%, 0,2%, и 1,0 вес.% с атомным соотношением элементов: 5:1, 2:1, 1:1, 0,5:1 и 0,1:1. Катализаторы готовились путем последовательного нанесения элементов на (и+б)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 – 200 мкм, S<sub>уд</sub> = 57,7 м<sup>2</sup>/г) из водных растворов солей металлов Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ru(OH)Cl<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O методом капиллярной пропитки по влагоемкости с последующим прогревом на воздухе при 873 К 3 ч.

Адсорбционные свойства катализаторов изучали на установке фирмы «Setaram» (Франция). Перед адсорбцией водорода 0,25 г катализатора вакуумировали при Р = 10<sup>-5</sup> мм.рт.ст. 0,5 ч, а затем прогревали в Ar 1 ч при T = 573 К. Десорбцию сорбированного водорода проводили при повышении температуры со скоростью 15°/мин с 290 до 1373 К при скорости потока Ar 60 мл/мин с анализом образующегося H<sub>2</sub> на хроматографе с детектором по теплопроводности (температура детектора 323 К, I = 70 mA, чувствительность 1:4). Энергию активации десорбции сорбированного водорода E<sub>дес</sub> рассчитывали по преобразованному уравнению Поляни-Вигнера, связывающему изменение концентрации водорода с температурой [14]. Расчет проводили по специально разработанной компьютерной программе.

Количество выделенного водорода рассчитывалось по площадям кривых десорбции в результате проведения касательных к хорошо выраженным пикам в I и II областях и опускания перпендикуляра к оси абсцисс в точках перегиба кривых начала и конца IV области десорбции [14].

Электронно-микроскопические характеристики катализаторов получены на микроскопе



1 – 1,0 ат.% Pt; 2 – 0,82 ат.% Pt + 0,18 ат.% Ru; 3 – 0,68 ат.% Pt + 0,32 ат.% Ru; 4 – 0,55 ат.% Pt + 0,45 ат.% Ru; 5 – 0,34 ат.% Pt + 0,66 ат.% Ru; 6 – 0,11 ат.% Pt + 0,89 ат.% Ru; 7 – 1,0 ат.% Ru.

Рис. 1. Термодесорбция H<sub>2</sub> из 0,25 г 1,0 вес.% Pt-, Ru- и Pt – Ru катализаторов на 2%Ce/(и+б)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной концентрацией активных элементов после восстановления в H<sub>2</sub>

ЭМК-125К (1990, СССР) при ускоряющем напряжении 75 kV. Морфология, размер частиц и их химический состав исследовались при увеличении от 66000 до 120000 раз методом реплик с экстракцией с применением микродифракции электронов. Угольные реплики напылялись в вакуумном универсальном посту, затем носитель катализаторов растворялся в HF. Идентификация микродифракционных картин проводилась по картотеке JSPDS 1986г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлена ТПД водорода из 0,25 г 1%Pt-, Ru- и Pt – Ru катализаторов на 2%Ce/(и+б)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после восстановления в H<sub>2</sub> при 773 К в течение 1 ч.

На кривых термодесорбции имеются 2 разрешенных пика в области 273 – 373 К с T<sub>max</sub> = 333 – 336 К и при 373 – 773 К с T<sub>max</sub> = 473 К, а также менее выраженный пик в области с 873 по 1173 К с T<sub>max</sub> = 1000 – 1073 К. В таблице 1 представлены количественные данные о влиянии со-

Таблица. Термодесорбция водорода из 0,25г 1% Pt-, Ru- и Pt – Ru/2%Ce/(9+q)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов различным атомным содержанием активных элементов после восстановления в H<sub>2</sub> при 773 К в течение 1 часа

Атомное содерж- жение элемен- тов, %	Общее коли- чество десор- би- ван- ного H <sub>2</sub> , моль· 10 <sup>-5</sup> /г катали- затора	I область, T <sub>1</sub> – T <sub>2</sub> = 273 – 373 К			II область, T <sub>1</sub> – T <sub>2</sub> = 373 – 573 К, n = 1			III область, T <sub>1</sub> – T <sub>2</sub> = 573 – 873 К, n = 2			IV область, T <sub>1</sub> – T <sub>2</sub> = 873 – 1173 К, n = 2					
		T <sub>max</sub>	Кол-во H <sub>2</sub>	E <sub>дес</sub> кДж/ моль	T <sub>max</sub>	Кол-во H <sub>2</sub>	E <sub>дес</sub> кДж/ моль	T <sub>max</sub>	Кол-во H <sub>2</sub>	E <sub>дес</sub> кДж/ моль	T <sub>max</sub>	Кол-во H <sub>2</sub>	E <sub>дес</sub> кДж/ моль			
1,0Pt	32,2	333	0,03	0,6	30,1	469	0,8	12,0	47,2	1,2	10,0	71,5	1023	0,5	9,7	101,2
0,82Pt- 0,18Ru	28,4	335	0,04	0,6	30,1	471	1,0	11,0	51,8	0,7	11,0	66,9	1025	0,3	5,8	117,0
0,68Pt- 0,32Ru	28,4	334	0,05	1,0	30,1	470	0,5	9,3	40,5	0,7	13,2	60,2	1026	0,3	4,9	94,1
0,55Pt- 0,45Ru	32,1	333	0,05	1,0	30,1	473	0,7	12,0	50,1	0,8	12,0	75,6	1030	0,3	7,1	118,3
0,34Pt- 0,66Ru	21,7	335	0,03	0,6	29,6	469	0,6	9,0	39,7	0,7	7,8	59,3	1023	0,2	4,3	93,6
0,11Pt- 0,89Ru	21,0	336	0,02	0,2	27,6	472	0,7	13,2	35,5	0,6	7,5	58,5	1025	0,01	0,1	91,5
1,0Ru	14,8	333	0,01	0,2	28,0	463	0,6	8,0	38,8	0,6	6,5	60,6	1027	0,01	0,1	92,4

става катализаторов на десорбцию водорода в различных температурных областях. Содержание атомарного водорода, выделяющегося в III температурной области, рассчитывалось из значений суммарной адсорбции за вычетом I, II и IV областей. Из таблицы 1 видно, что общее количество сорбированного водорода колеблется в пределах  $28,4 - 32,2 \text{ моль} \cdot 10^{-5}/\text{г}$  в Pt- и Pt – Ru катализаторах с 0,32 и 0,45 ат.% Ru, а затем немного понижается до 21,0 – 21,7 на катализаторах с содержанием Ru > 0,45 ат.%, а на 1% Ru составляет всего  $14,8 \text{ моль} \cdot 10^{-5}/\text{г}$ . Основная масса водорода из всех контактов десорбируется в II (32 – 40%) и III областях (40 – 46%); в IV области содержание водорода на Pt-катализаторе составляет 15 – 30% и убывает с увеличением концентрации Ru- в биметаллических катализаторах, а на 1,0 ат.% Ru- понижается до 0,3%. Десорбция водорода в виде I пика очень мала и составляет  $0,2 - 1,0 \text{ моль} \cdot 10^{-5}/\text{г}$ , в II пике изменяется незначительно от 8 до  $12 \text{ моль} \cdot 10^{-5}/\text{г}$ . Более заметно влияние состава катализаторов на содержание прочносвязанного водорода в III и IV областях. Видно, что при концентрации Ru- в Pt – Ru катализаторах выше 0,45 ат.% количество десорбированного водорода выделяющегося в III температурной области, снижается на 30 – 50% и более, а в IV высокотемпературной области ( $> 873 \text{ К}$ ) – в 100 раз по сравнению с Pt-контактом. Был проведен расчет порядков и  $E_{\text{дес}}$  водорода во всех областях для всех образцов катализаторов. Расчет показал, что водород I и II форм десорбируется по первому порядку с  $E_{\text{дес}} = 28,0 - 30,0$  и  $35,5 - 51,8 \text{ кДж/моль}$ , а в III – IV области – по второму порядку с  $E_{\text{дес}} = 58,5 - 76,6$  и  $92,4 - 118,3 \text{ кДж/моль}$ , что обусловлено отрывом соответственно молекулярного и рекомбинацией двух адсорбированных атомов водорода.

Полученные результаты с учетом известных данных для Pt-, Ru- черней и смешанных Pt-контактов с другими элементами на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [12, 13, 15] можно объяснить адсорбцией водорода на Pt<sup>0</sup>, Ru<sup>0</sup>, Pt – Ru кластерах на 2%Ce/(и+б) $\text{Al}_2\text{O}_3$  в виде двух молекулярных форм  $\text{H}_2\text{адс}$  и  $\text{H}_2^+\text{адс}$ , Надс и атомарного водорода ( $T_{\text{дес}} > 873 \text{ К}$ ), связанного с окисленными ионами Pt и Ru, образовавшими при прогреве химические соединения с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeAlO}_3$ . Это заключение подтверждается также электронномикроскопическими исследованиями катализаторов. Электронно-микроскопические

снимки при увеличении в 80 – 100 тысяч раз после удаления носителя показали, что после восстановления в  $\text{H}_2$  при 573 и 1173 К в 1%Pt/2%Ce/(и+б) $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторе присутствуют мелкие частицы Pt<sup>0</sup> (7,5 – 15 нм), оксиды PtO, PtO<sub>2</sub>, Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (4 – 10 нм), Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeAlO<sub>3</sub> (4 – 10 нм). Часть Pt связана с Al, Ce ( Pt<sub>5</sub>Al<sub>21</sub>, Pt<sub>5</sub>Ce, PtAl, PtCe, 100 – 200 нм). В 1% Pt – Ru контактах с 0,32 и 0,45 ат.% Ru, в отличие от других, кроме Ru<sup>0</sup>, Pt<sup>0</sup> (5 – 10 нм), их оксидов ( $\geq 10 \text{ нм}$ ) и оксидов церия (2,5 – 5,0 нм), а также соединений Pt и Ru с алюминием и церием обнаружены кластеры Pt – Ru, которым в дифрактограммах соответствуют межатомные расстояния 2,75 и 2,27; 2,17 и 2,23; 2,74 и 2,22. При дальнейшем увеличении атомного содержания рутения до 0,45 ат.% Ru и более в катализаторах при наличии восстановленных Pt<sup>0</sup> (5 – 20 нм), Ru<sup>0</sup> (3 – 4 нм), оксидов платины и церия (5 – 10 нм) наблюдаются обширные скопления более крупных частиц взаимодействия Pt, Ru с Ce и Al. В восстановленном при 573 К 1%Ru катализаторе обнаружены Ru<sup>0</sup>, оксиды церия, CeAlO<sub>3</sub> (5 – 10 нм) и фаза RuAl<sub>2</sub> (5 – 10 нм). Количество Pt<sup>0</sup>, Ru<sup>0</sup> в мелкодисперсном состоянии в катализаторах, содержащих > 0,45 ат.% Ru, значительно уменьшается, а размер их увеличивается до 100 нм и более.

Полученные данные могут быть использованы для объяснения механизма процесса СКО  $\text{CH}_4$  и других алканов на исследованных контактах.

Таким образом, исследование взаимодействия водорода с восстановленными Pt-, Ru- и Pt – Ru катализаторами на носителе 2%Ce/(и+б)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом термодесорбции указывает на адсорбцию водорода в виде 4 форм, отличающихся строением, температурой, порядком и энергией активации десорбции:  $\text{H}_2\text{адс}$ ,  $\text{H}_2^+\text{адс}$ , Надс, Нат ( $T_{\text{дес}} > 873 \text{ К}$ ). Определено, что активную роль в процессе селективного окисления  $\text{CH}_4$  в синтез-газ на Pt – Ru контактах играют активные центры, способные адсорбировать атомы водорода с  $E_{\text{дес}} = 60 - 70 \text{ кДж/моль}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сокольский Д.В., Кузора Т.В., Джардамалиева К.К. // Известия АН КазССР. Серия химическая. 1970. №6. С.72-74.
2. Кузора Т.В., Сокольский Д.В., Джардамалиева К.К. // Известия АН КазССР. Серия химическая. 1971. №6. С.14-18.
3. Сокольский Д.В., Козин Л.Ф., Кузора Т.В. // Известия АН КазССР. Серия химическая. 1973. №5. С.29-34.

4. Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Карначева Г.П., Ермилова М.М. и др. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва. 2007. Т. 3. С.351.
5. Попова Н.М., Антонова Н.А., Мороз Э.М. // Кинетика и катализ. 1997. Т.38. С. 757-761.
6. Кипнис М.А., Волнина Э.А., Нелиуба Т.Ю., Розовский А.Я. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва. 2007. Т. 3. С.184.
7. Dossumov K., Salakhova R.Kh., Popova N.M., Tungatarova S.A., et al // III Intern. Conf. Catalysis: Fundamentals and Application. Novosibirsk. 2007. OP-II-4. Р. 125.
8. Попова Н.М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. Алматы: Фылым, 2007. 208 с.
9. Досумов К., Попова Н.М., Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А. // Известия НАН РК. Серия химическая. 2009. №3. С.15-19.
10. Досумов К., Попова Н.М., Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А. // VII Международная конференция «Химия нефти и газа-2009». 21-26 сентября. 2009. Томск. Россия. С. 549-553.
11. Досумов К., Попова Н.М., Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А. // III Российской конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Звенигород. 27-30 октября. 2009. С. 264-265.
12. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1979. 279 с.
13. Попова Н.М. Влияние носителя и структуры металлов на адсорбцию газов. Алма-Ата: Наука, 1980. 131 с.
14. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А., Кульевская Ю.Г. и др. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1985. 85 с.
15. Ушаков В.А., Мороз Э.М., Ждан П.А. и др. // Кинетика и катализ. 1978. Т.19. Вып.3. С.744-748.

### **Резюме**

Термодесорбция әдісін колдану арқылы  $2\% \text{Ce}/(\theta + \alpha) - \text{Al}_2\text{O}_3$ -ке Pt-, Ru- және Pt-Ru катализаторының түрлену қатынасы мен қондырылған элементтердің  $\text{H}_2$  әрекеттесуінің зерттеу нәтижелері ұсынылған. Термосорбция әдісімен 773 К адсорбция температурасында катализаторлардың құрылымы, температурасы, десорбцияның активтену энергиясы және ретімен ерекшеленетін:  $\text{H}_2$  адс,  $\text{H}_2^+$  адс, Надс, Нат сияқты сутегінің төрт түрі тузілетін көрсетілген.  $E_{\text{des}} = 60-70$  кДж/моль адсорбциялық қабылғаты бар атомарлық сутегінің активті орталықтағы метанның селективті каталитикалық тотығуының Pt-Ru катализаторлары белсенділігі мен талғампаздағының өзара байланысы анықталды.

### **Resume**

Results of interaction of  $\text{H}_2$  with Pt-, Ru- and Pt-Ru catalysts on  $2\% \text{Ce} / (\theta + \alpha) - \text{Al}_2\text{O}_3$  are presented at a variation of a ratio and content of supported elements with application of thermal desorption. Research of interaction of hydrogen with reduced Pt-, Ru- and Pt-Ru catalysts on the  $2\% \text{Ce}/(\theta + \alpha) - \text{Al}_2\text{O}_3$  carrier by thermal desorption method specifies on adsorption of hydrogen of 4 forms with different structure, elimination temperature, order of reaction and activation energy of desorption.

Институт Органического  
катализа и электрохимии  
им. Д.В.Сокольского,  
г.Алматы

Поступила 24.02.2010 г.