

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 546.11.03(04)

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНВЕРСИЯ *орто*-ВОДОРОДА
В *пара*-ВОДОРОД НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Ni/Al₂O₃**

© 2020 г. А. В. Жужгов^{а,*}, **О. П. Криворучко^а**, Л. А. Исупова^а

^а Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

* e-mail: faleks2010@gmail.com

Поступила в редакцию 04.12.2018 г.

После доработки 14.05.2019 г.

Принята к публикации 11.06.2019 г.

Выполнены сравнительные исследования Ni/Al₂O₃ катализаторов в процессе низкотемпературной конверсии *орто*-водорода в *пара*-водород. В качестве носителей использовали промышленный оксид алюминия марки А-64, получаемый методом осаждения (ОАПП-1), и оксид алюминия (ОАПП-2), полученный нами по технологии термоактивации (без соосаждения). Объемные константы скорости реакции приготовленных катализаторов $8 \pm 1\% \text{Ni/OAПП-1}$ и $8 \pm 1\% \text{Ni/OAПП-2}$ на основе этих носителей в низкотемпературной конверсии *орто-пара*-превращения (ОПП) составили 2.2×10^{-3} и $2.4 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{СМ}^3 \text{ С}} \right]$ соответственно, что позволяет использовать для приготовления катализатора более экологически привлекательный носитель.

Ключевые слова: алюмооксидные носители, нанесенные катализаторы $8 \pm 1\% \text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, реакция *орто-пара*-превращения водорода

DOI: 10.31857/S0044453719120379

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что водород нормального состава (*n*-H₂) представляет собой смесь двух модификаций *орто*-водорода (*o*-H₂) и *пара*-водорода (*p*-H₂), отличающихся ядерными спинами: в *o*-H₂ спины ядер параллельны друг другу, а *p*-H₂ характеризуется антипараллельным спином [1]. Газообразный водород при обычных условиях содержит 75% *o*-H₂ и 25% *пара*-водорода. После ожижения водорода нормального состава (при 21–22 К) в жидкой фазе самопроизвольно протекает медленная реакция ОПП. При этом выделяется теплота конверсии (около 1057 Дж/моль), превышающая собственную теплоту испарения жидкого водорода, составляющую 953 Дж/моль. В результате большого внутреннего тепловыделения происходят неконтролируемые потери ЖВ при хранении и/или транспортировке [2–4]. По некоторым оценкам потери водорода после его ожижения при нормальном давлении за первые сутки составляют около 20%, за четыре дня остается примерно 50% от исходного объема [5–7].

Следует подчеркнуть, что протекание реакции конверсии *o*-H₂ в *p*-H₂, как в газовой фазе, так и в жидком состоянии обеспечивает катализатор. Без катализатора в газообразном водороде эта реак-

ция вообще не происходит, а в ожиженном — медленно. Поэтому для получения жидкого *p*-H₂ необходимо совмещать процесс его ожижения с реакцией *орто-пара*-превращения в присутствии катализатора. Эта задача решается в реакторе, включенном в единую систему водородного ожижителя, при температурах 20–21 К [5, 6].

Ранее нами в обзоре [8] достаточно подробно рассмотрены проблемы получения жидкого *p*-H₂ путем каталитической реакции ОПП газообразного водорода нормального состава при криогенных температурах, катализаторы для этого процесса, а также ряд вопросов по эксплуатации этих катализаторов в условиях водородных ожижителей. В работе [9] отражены научные основы технологии криогенного гетерогенно-каталитического производства жидкого *пара*-водорода, организованного во времена СССР.

В 1972 г. Институтом катализа СО АН СССР была разработана серия катализаторов ИК-5 (ИК-5-1, ИК-5-2, ИК-5-3 и ИК-5-4) для процесса ОПП, крупное производство которых было организовано на Государственном Чирчикском электрохимическом комбинате имени И.В. Сталина (ГЧЭХК) в г. Чирчике Узбекской ССР [9]. На этом же комбинате было налажено производство жидкого криогенного *p*-H₂, синте-

Таблица 1. Текстульные характеристики исходных алюмооксидных носителей

Носитель	d/l гранул, мм	B , мл/г	γ , г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	D , нм
ОАПП-1	$2.8 \pm 0.2/3 \pm 1$	0.7	0.55	250	0.73	10.5
ОАПП-2	$2.0 \pm 0.5/3 \pm 1$	0.4	0.80	283	0.32	4.5

Обозначения: D – средний диаметр пор.

зированной с использованием указанных катализаторов. Среди разработанных катализаторов одним из наиболее эффективных оказался ИК-5-4 представляющий собой, нанесенный оксид NiO на наиболее распространенный в то время промышленный алюмооксидный носитель марки А-1 [8, 9]. Под определением эффективности катализатора ИК-5-4 следует понимать такие достоинства как достаточная активность, простота приготовления, устойчивость к дезактивации, отеплению и “захолаживанию” реакторов ОПП, загруженных им.

Данная работа направлена на установление роли физико-химических свойств носителей Al_2O_3 , приготовленных по разным технологиям, на активность нанесенных катализаторов Ni/ Al_2O_3 в процессе конверсии *орто*-водорода в *пара*-водород при криогенных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы два типа алюмооксидных носителей для приготовления нанесенных Ni-катализаторов: оксид алюминия марки А-64 (ТУ 2163-025-04610600-2003) производства ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза” (г. Ангарск) и оксид алюминия, приготовленный с использованием продукта центробежной термоактивации гиббсита (ЦТА-ГБ) [10]. Для указанных носителей были приняты следующие обозначения: ОАПП-1 (марка А-64); ОАПП-2 (на основе ЦТА-ГБ).

Промышленный образец ОАПП-1 представлял собой гранулы с диаметром 3.0 ± 0.5 мм и длиной $l = 3 \pm 1$ мм. Синтез данного промышленного носителя базируется на традиционном методе осаждения (“золь-гель” метод) аквакомплексов Al^{3+} из водных растворов серноокислого алюминия – $Al_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (по сульфатной технологии).

Методика получения носителя ОАПП-2 по технологии термической активации порошка гиббсита (без соосаждения) состоит из стадии получения продукта термоактивации гиббсита (ГБ), стадии его гидратации и экструзионного формования. Продукт термоактивации гиббсита был получен с использованием аппарата ЦЕФРАР согласно ТУ 2175-040-03533913-2007. Термоактивацию гиббсита проводили при температуре тепло-

электронагревателей $615^\circ C$, скорости вращения барабана 60 об./мин и расходе порошка ГБ 30 кг/ч. В качестве исходного сырья для получения продукта центробежно термической активации ГБ (ЦТА-ГБ) использовали гиббсит производства ОАО “Ачинский глиноземный комбинат” марки ГД 000 (ТУ-1711-99-039-2000).

Носитель ОАПП-2 был приготовлен путем гидратации в подкисленной водной среде порошка ЦТА-ГБ при pH 3.0–3.5, комнатной температуре в течение суток. Массовое соотношение твердой фазы к раствору составляло 1 : 10. После завершения гидратации полученный осадок отделяли от раствора методом декантации и далее проводили формовку пасты с помощью лабораторного шприца с диаметром фильеры 2.5 мм. Далее готовые гранулы с $d = 2.5$ мм и длиной 3 ± 1 мм “проявляли” при комнатной температуре в течение суток, сушили при $110^\circ C$ в течение 6 ч и прокаливали при $550^\circ C$ в течение 4 ч. Характеристики носителей приведены в табл. 1.

Катализаторы готовили методом однократной пропитки носителей по влагоемкости водными растворами азотнокислого никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Все образцы перед стадией пропитки сушили в среде воздуха при температуре $110^\circ C$ в течение 6 ч и далее прокаливали при 400 К/4 ч для обеспечения чистоты поверхности от возможных адсорбированных примесей с атмосферы в процессе хранения.

Необходимую концентрацию катионов Ni^{2+} в пропиточных растворах рассчитывали исходя из влагоемкости носителей (табл. 1) и контролировали по плотности растворов. Общее содержание нанесенного никеля на каждый из носителей составляло 8 ± 1 мас. % в пересчете на Ni^{2+} . Перед пропиткой все растворы подвергали фильтрованию с целью удаления возможного присутствия в них механических примесей. Далее образцы подвергали “проявлению” на воздухе в течение суток. После этого проводили сушку и термообработку в токе воздуха при следующем ступенчатом режиме: $110^\circ C/10$ ч \rightarrow $250^\circ C/4$ ч \rightarrow $330 \pm 5^\circ C/6$ ч. Во всех случаях объем пропиточного раствора определяли по формуле: $V_{p-pa} = m_n B$ (где m_n – навеска носителя [г], B – влагоемкость [мл/г]).

Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре D-500 фирмы “Siemens” с ис-

пользованием CuK_α -излучения и графитового монохроматора на отраженном пучке. Съемку образцов осуществляли методом сканирования в области значений углов $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ с шагом 0.05° и временем накопления 3 с. Идентификацию фаз проводили путем сравнения экспериментальных дифрактограмм с дифрактограммами анализируемых образцов, собранными в базе данных ICDD, PDF 2.

Термический анализ выполнен на дериватографе фирмы “NETZSCH” (Германия) в интервале температур от 20 до 1000°C со скоростью нагрева 10 К/мин в токе воздуха. Для нанесенных Ni-образцов термограммы регистрировали в токе гелия с содержанием водорода 5 об. % до температуры 600°C . Во всех случаях количество исследуемого образца составляло 30 мг.

Морфологию образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ с разрешающей способностью 1.4 Å. Образцы наносили на медную сетку из суспензии в спирте, получаемой с использованием ультразвукового диспергатора. Локальный анализ элементного состава образцов проводили с использованием энерго-дисперсионного EDAX спектрометра “Phoenix” с Si(Li) детектором и разрешением по энергии порядка 130 эВ.

Величину площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) измеряли методом сорбции аргона при 77 K и последующей термодесорбции по четырем точкам сорбционного равновесия на приборе СОР-БИ-М 4.1 фирмы “ЗАО МЕТА” (Россия) с использованием программы soft Sorbi-M Version 4.2. В качестве газа-носителя в смеси использовали гелий. Расчет значений $S_{\text{уд}}$ проводили классическим методом БЭТ.

Элементный химический анализ нанесенных Ni-образцов выполнен рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL – Advant’x с Rh – анодом рентгеновской трубки.

Кислотные свойства поверхности образцов были изучены с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного СО. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu FTIR-8300 в области $400\text{--}6000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и накоплением 100 сканов. Образцы прессовали в таблетки размером $1 \times 2\text{ см}^2$, общим весом 20–40 мг. Таблетку помещали в ИК-кювету и прокачивали в вакууме в течение 1 часа при температуре 500°C и давлении остаточных газов не менее 10^{-4} Торр. Адсорбцию СО проводили в двух вариантах: при -196°C и давлении СО от 0.1 до 10 Торр, а также при комнатной температуре и давлении СО 10 Торр. Концентрации Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) и Бренстедов-

ских кислотных центров (БКЦ) определяли из интегральных интенсивностей наблюдаемых характеристических полос поглощения с использованием коэффициентов интегрального поглощения.

Определение каталитической активности Ni-катализаторов в реакции ОПП проводили на установке проточного типа при давлении 10 атм. и температуре 77 K . Для проведения исследовательских работ использовали электролизный H_2 , который предварительно подвергали очистке от потенциально возможных нежелательных примесей H_2O с помощью цеолита марки СаА-Y(5), азота и CO_x на колонке с активированным углем марки АГ-3 при температуре жидкого азота и микропримесей O_2 на алюмоникелевом катализаторе. Исследуемый образец в виде имеющихся гранул и фракции (0.25–0.5 мм) объемом 3 см^3 загружали в реактор и далее активировали в течение 4 ч при 110°C в токе осушенного водорода, подаваемого со скоростью 60–70 л/ч для удаления слабосвязанной молекулярной воды с катализатора, и затем при 250°C в течение 4 ч для его восстановления. После активации реактор с катализатором охлаждали до комнатной температуры и далее погружали в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом. Во время измерений реактор постоянно криостатировали жидким азотом и поддерживали давление 10 атм. Скорости потока водорода при измерениях варьировали в интервале от 200 до 900 л/ч.

Активность катализаторов характеризуется объемной или весовой константами скорости реакции первого порядка, в соответствии с уравнениями (1) и (2), соответственно [28, 30]:

$$k_v = \frac{n}{V} \ln \frac{1 - C_0/C_p}{1 - C/C_p} \left[\frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \text{ с}} \right], \quad (1)$$

$$k_g = \frac{n}{m} \ln \frac{1 - C_0/C_p}{1 - C/C_p} \left[\frac{\text{моль}}{\text{г с}} \right], \quad (2)$$

где n – расход водорода (производительность) [моль/с] задается и корректируется в ходе эксперимента; k_v – объемная константа скорости реакции [моль/($\text{см}^3 \text{ с}$)] или с учетом насыпной плотности [моль/гс]; V_k – объем катализатора [см^3], m_k – масса навески [г]; γ_k – насыпная плотность катализатора [г/см 3]; C_0 , C_p и C – исходная, равновесная и получаемая концентрация $p\text{-H}_2$ соответственно. В работе [5] приведены подробные расчеты констант скоростей с использованием уравнений (1) и (2).

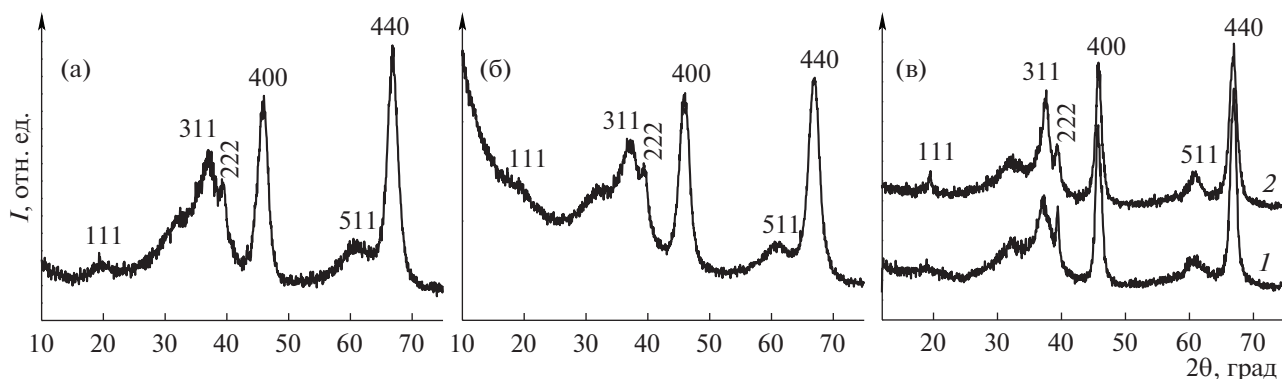


Рис. 1. Дифрактограммы промышленных носителей ОА и образцов сравнения: а – ОАПП-1, б – ОАПП-2, в – образцы сравнения: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполненные исследования текстурных характеристик исследуемых носителей, представленных в табл. 1, свидетельствуют о значительных различиях, что следует учитывать при приготовлении нанесенных катализаторов. Носители раз-

личаются по общему объему пор и влагоемкости, а также среднему размеру пор при близких величинах удельной поверхности, что свидетельствует о том, что в носителе ОАПП-1 основной вклад в поверхность обеспечивается поверхностью мезопор, а в носителе ОАПП-2 – поверхностью микропор.

Носители различаются и фазовым составом. Приведенные на рис. 1 дифракционные картины промышленного (а) и приготовленного (б) носителей соответствуют низкотемпературной модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ОАПП-1) и смеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ОАПП-2). Положения рефлексов, а также набор межплоскостных расстояний этих образцов соответствуют индивидуальным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученным путем прокаливания хорошо окристаллизованных бемита и байерита при 550°C в течение 6 ч (рис. 1в). Результаты согласуются с базами данных ICDD, PDF 2; 00-0-33-0018, 00-0-21-1307.

Различные условия приготовления носителей влияют и на кислотные свойства поверхности, что может играть существенную роль, как в приготовлении нанесенных катализаторов, так и, возможно, для процесса ОПН. В связи с этим нами были исследованы кислотные центры поверхности методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул СО исходных носителей Al_2O_3 и полученных Ni-катализаторов на их основе.

В ИК-спектрах всех исходных носителей наблюдаются полосы поглощения в диапазоне $1300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, характеризующие валентные колебания в карбонатных и карбоксилатных структурах (рис. 2а, 1–3). Полосы поглощения при $1350\text{--}1380$ и 1590 см^{-1} относятся, соответственно, к симметричным и асимметричным валентным колебаниям COO^- в структуре карбоксилата. Полосы поглощения при 1460 см^{-1} соответствуют асимметричному валентному колебанию $\text{C}=\text{O}$ в структуре монодентатного карбоната, который обычно образуется при взаимодействии атмо-

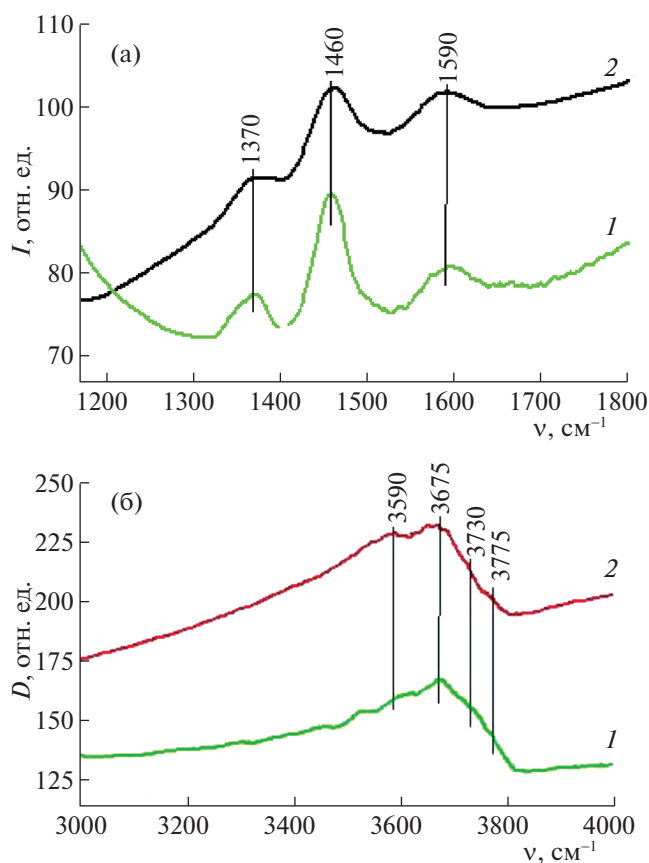


Рис. 2. ИК-спектры носителей ОАПП-1 (1) и ОАПП-2 (2) в области колебаний карбонатных групп и молекулярной воды (а). Область частот валентных колебаний ОН-групп: 1 – ОАПП-1, 2 – ОАПП-2 (б).

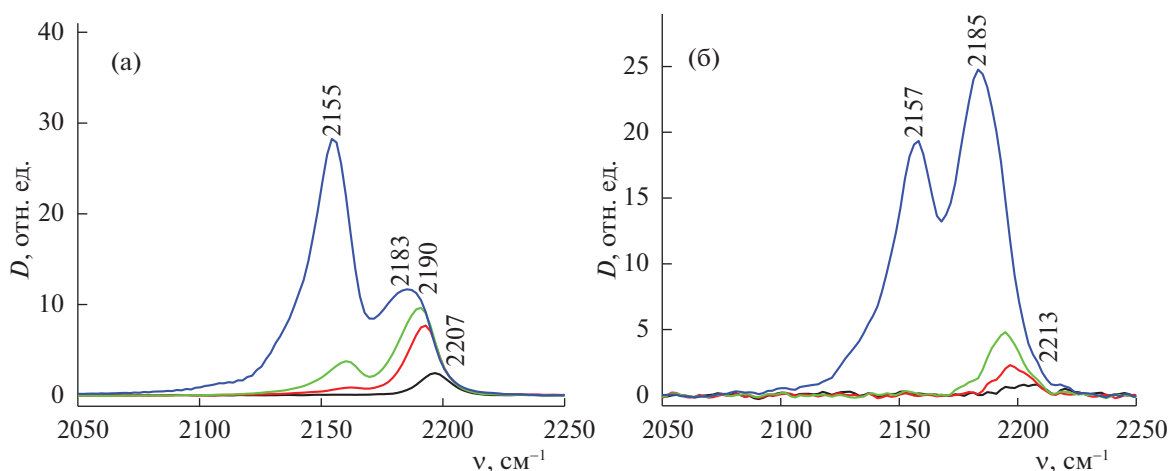


Рис. 3. ИК-спектры адсорбированного СО на носителях при 77 К и давлении от 0.1 до 10 Торр: а – ОАПП-1, б – ОАПП-2.

сферного CO_2 с основными центрами поверхности (ионами $\text{O}^{\delta-}$) [11, 12].

В области валентных колебаний (рис. 2б) ОН-групп образцы носителей характеризуются полосами поглощения при 3590, 3675, 3730 и 3775–3780 cm^{-1} , являющиеся типичными для низкотемпературных модификаций оксидов алюминия [13]. Полоса поглощения при 3590 cm^{-1} относится к Н-связанным гидроксильным группам. Полосы поглощения при 3675 и 3730 cm^{-1} характеризуют мостиковые гидроксильные группы (Al–OH–Al), а полоса поглощения при 3775 cm^{-1} относится к ОН-группам пяти координированным атомам алюминия [12, 13].

Из полученных спектров (рис. 2а,б) видно, что интенсивности п.п. для ОАПП-2 заметно выше в области колебаний карбонатных и гидроксильных групп, что может свидетельствовать о более насыщенной поверхности этого носителя, как основными центрами, так и БКЦ, по сравнению с ОАПП-1.

На рис. 3 продемонстрированы ИК-спектры адсорбированного СО на носителях при температуре жидкого азота (77 К) и давлении 0.1–10 Торр. Полосы поглощения при 2154–2157 cm^{-1} обусловлены адсорбцией СО на ОН-группах (Бренстедовские кислотные центры – БКЦ). Сдвиг полос поглощения гидроксильных групп при адсорбции СО составляет 190–195 cm^{-1} , что соответствует силе данных центров в 1240–1245 кДж/моль в шкале сродства к протону [11]. Полосы поглощения при 2169–2203 cm^{-1} относятся к СО, адсорбированному на катионах алюминия (Льюисовские кислотные центры – ЛКЦ) [11].

Полученные по данным ИК-спектроскопии параметры кислотных центров поверхности алюмооксидных носителей сведены в табл. 2. Из

представленных результатов видно, что ОАПП-1 характеризуется несколько более высокой концентрацией БКЦ (п.п. 2155–2157 cm^{-1}). При этом, существенное различие между носителями проявляется в том, что концентрация ЛКЦ носителя, полученного на основе ЦТА-гиббсита (ОАПП-2), более чем в 2 раза превышает таковую для промышленного образца ОАПП-1.

Таким образом, выявлены заметные различия в фазовом составе, текстурных характеристиках, а также кислотных свойствах поверхности носителей ОАПП-1 и ОАПП-2, что обусловлено различиями в методиках их приготовления.

На дифрактограммах готовых Ni-катализаторов с общим содержанием никеля 8 ± 1 мас. % (в пересчете на Ni^{2+}) наблюдаются пики, принадлежащие только соответствующему носителю Al_2O_3 (рис. 4, 1–3). Последнее свидетельствует о том, что сформированные на поверхности носите-

Таблица 2. Характеристики кислотных центров исходных носителей по данным ИК-спектров адсорбированного СО

Образец	П.п. СО, cm^{-1}	Тип центра	C, мкмоль/г	Σ ЛКЦ и БКЦ, мкмоль/г (мкмоль/ m^2)
ОАПП-1	2155	БКЦ	96	96 (0.38)
	2183	ЛКЦ	283	
	2190	ЛКЦ	31	
	2207	ЛКЦ	7	
ОАПП-2	2157	БКЦ	78	78 (0.27)
	2185	ЛКЦ	689	
	2213	ЛКЦ	17	

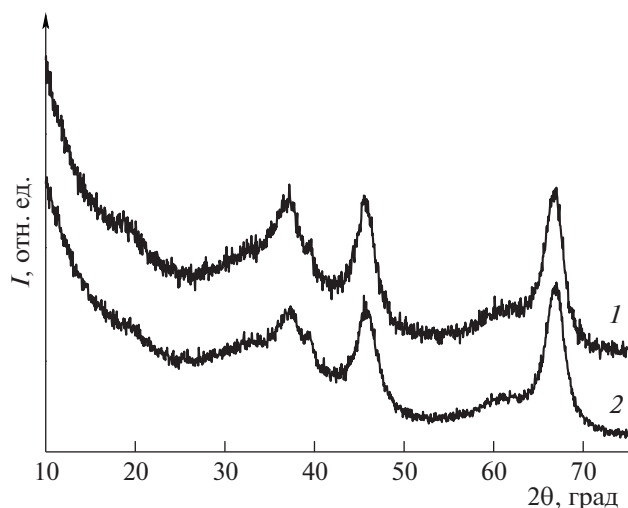


Рис. 4. Дифрактограммы нанесенных $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов: 1 – $8 \pm 1\%$ Ni/OAPP-1, 2 – $8 \pm 1\%$ Ni/OAPP-2.

лей частицы оксида никеля должны быть не более 3–4 нм [14]. Действительно, по данным ПЭМВР (рис. 5) на электронно-микроскопических изображениях с высоким разрешением образцов-катализаторов $8 \pm 1\%$ Ni/OAPP-1 и $8 \pm 1\%$ Ni/OAPP-2

наблюдаются практически кластерные образования частиц оксида никеля с размерами около 3 нм, которые можно зафиксировать по слабой вариации контраста. Стрелками на изображениях обозначены области их локализации. Отметим, что количество нанесенного Ni^{2+} ($8 \pm 1\%$) выбрано из тех соображений, что именно эта концентрация активного компонента обеспечивает максимальную активность такого типа катализаторов в реакции ОПП согласно [15, 16].

Известно, что прокаливание нанесенных катализаторов $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ выше 350°C приводит к взаимодействию NiO с алюмооксидным носителем с образованием псевдошпинельных или шпинельных структур типа NiAl_2O_4 , что приводит к повышению температуры активации катализаторов в токе водорода, поскольку алюминаты никеля являются трудно восстанавливаемыми соединениями [17, 18]. С другой стороны, при прокаливании катализаторов при температуре 300°C или вблизи разложения нанесенной соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (при $230\text{--}250^\circ\text{C}$), формируются ультрадисперсные частицы оксида никеля, размер которых составляет около 1 нм [18–20]. Ультрадисперсный оксид никеля слишком чувствителен к отравлению парами воды, содержащимися в водороде. Таким образом, оптимальная температура приго-

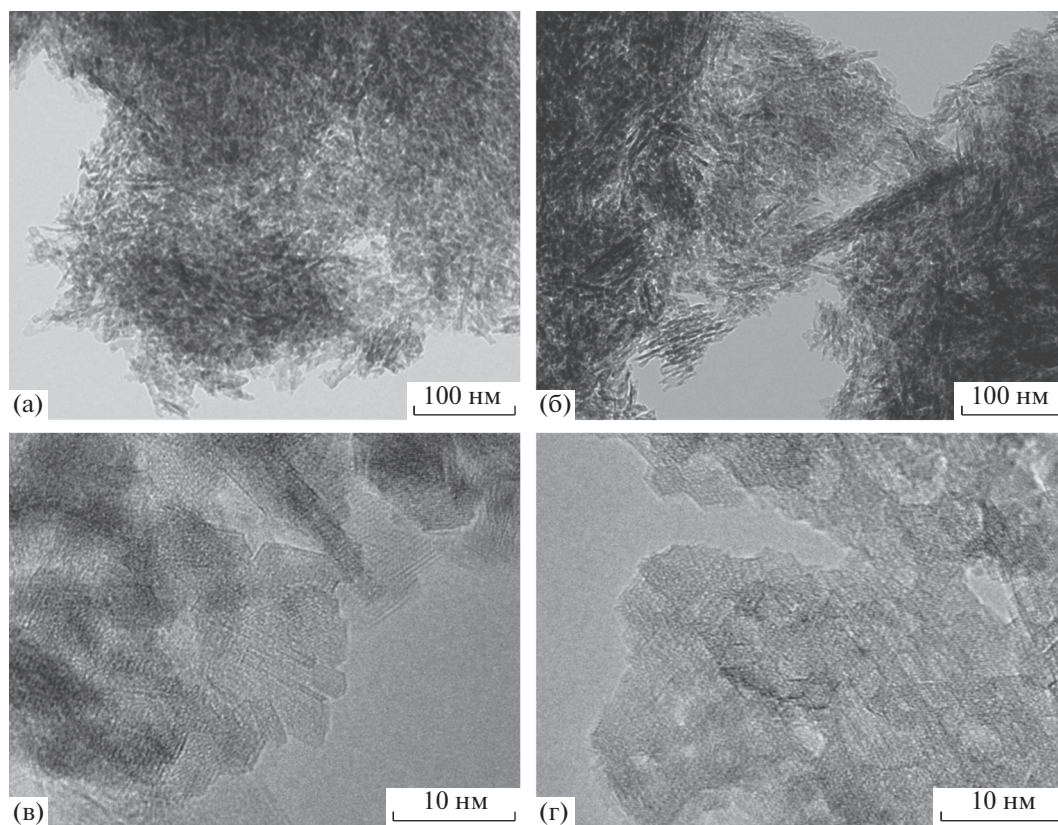


Рис. 5. Морфология $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов: а – $8 \pm 1\%$ Ni /OAPP-1, б – $8 \pm 1\%$ Ni/OAPP-2.

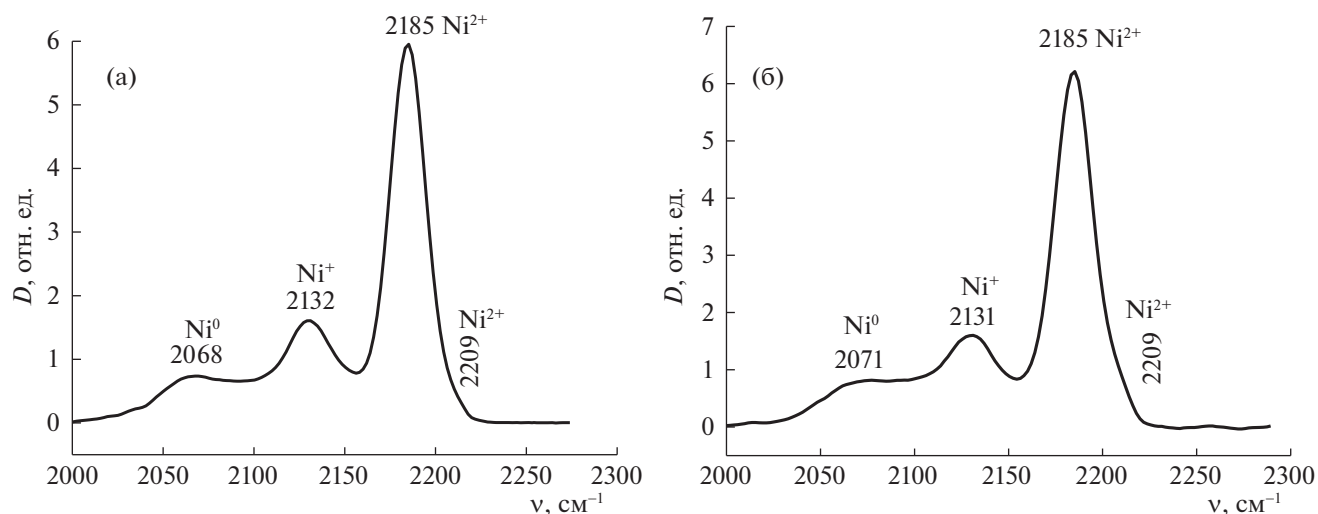


Рис. 6. ИК-спектры адсорбированного СО при комнатной температуре на поверхности предварительно восстановленных катализаторов: а – $8 \pm 1\%$ Ni/OAПП-1, б – $8 \pm 1\%$ Ni/OAПП-2.

товления нанесенных Ni-катализаторов должна быть в диапазоне $300\text{--}350^\circ\text{C}$. Именно при этих условиях термообработки образцов-катализаторов соединений со структурой шпинели NiAl_2O_4 в конечных $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ по данным РФА и ПЭМВР нами не обнаружено. Это также подтверждается тем, что при указанных нами условиях приготовления катионы Ni^{2+} на поверхности Al_2O_3 стабилизированы только в октаэдрической кислородной координации ($\text{Ni}_{\text{Oh}}^{2+}$) фазы NiO [19]. Таким образом, оксид никеля на обоих вариантах носителя, по-видимому, находится в высокодисперсном состоянии, что следует, как отмечено выше, из данных РФА и ПЭМВР.

Максимальная активность никелевых катализаторов в низкотемпературной реакции ОПП достигается после его восстановления (активации) в токе водорода. Ранее в литературе достаточно подробно были исследованы процессы активации и кинетика восстановления нанесенных никелевых катализаторов с аналогичным (8 ± 1 мас. %) содержанием активного компонента NiO [17, 18]. Показано, что степень восстановления катализаторов в токе водорода при $300\text{--}320^\circ\text{C}$ составляет порядка $40\text{--}47\%$. При этом начальная температура восстановления составляет около $130\text{--}140^\circ\text{C}$, конечная – 300°C . Использование новых носителей может повлиять на восстанавливаемость приготовленных катализаторов.

На рис. 6 приведены данные термического анализа образцов-катализаторов $8 \pm 1\%$ Ni/OAПП-1 и $8 \pm 1\%$ Ni/OAПП-2, полученных в среде 95% He и 5% H_2 . На термограммах образцов (рис. 7) наблюдаются четыре тепловых эффекта: эндотермические эффекты при $80\text{--}96^\circ\text{C}$, обусловленные уда-

лением слабосвязанной воды; экзо-эффекты с максимумами при 130 и 140°C , связанные с началом восстановления высокодисперсных кристаллитов NiO на поверхности носителей; промежуточная область восстановления при $210\text{--}215^\circ\text{C}$ и экзотермический тепловой эффект с максимумом около 300°C , свидетельствующий о полном завершении восстановления NiO. Отметим, что наблюдаемый интервал восстановления катализаторов соответствует ранее установленному. Некоторые различия в образцах по данным термического анализа наблюдаются в потерях веса (ППП). Так, общие потери веса для NiO/OAПП-1 и NiO/OAПП-2 составили 10.4 и 11.1 мас. %, соответственно. В области восстановления при 300°C для Ni/OAПП-2 потери веса на 0.6 мас. % выше, по сравнению с первым катализатором (рис. 7). Эти различия в данных ТА отражаются в степени восстановления NiO в соответствующих температурных областях. Данные по степени восстановления Ni-катализаторов сведены ниже в табл. 3. Видно, что для катализатора NiO/OAПП-2 во всех наблюдаемых температурных областях степень восстановления NiO несколько выше, по сравнению с катализатором NiO/OAПП-1 (табл. 3), что может при одинаковом размере частиц быть обусловлено различной степенью взаимодействия частиц оксида никеля с носителями с заметно различающейся концентрацией ЛКЦ.

О несколько более легкой восстанавливаемости катализатора NiO/OAПП-2 свидетельствуют и данные ИКС адсорбированного СО. На рис. 6 приведены ИК-спектры СО, адсорбированного при комнатной температуре и давлении 10 Торр. Отметим, что при температуре жидкого азота адсорбция СО происходит как на оксиде никеля, так и

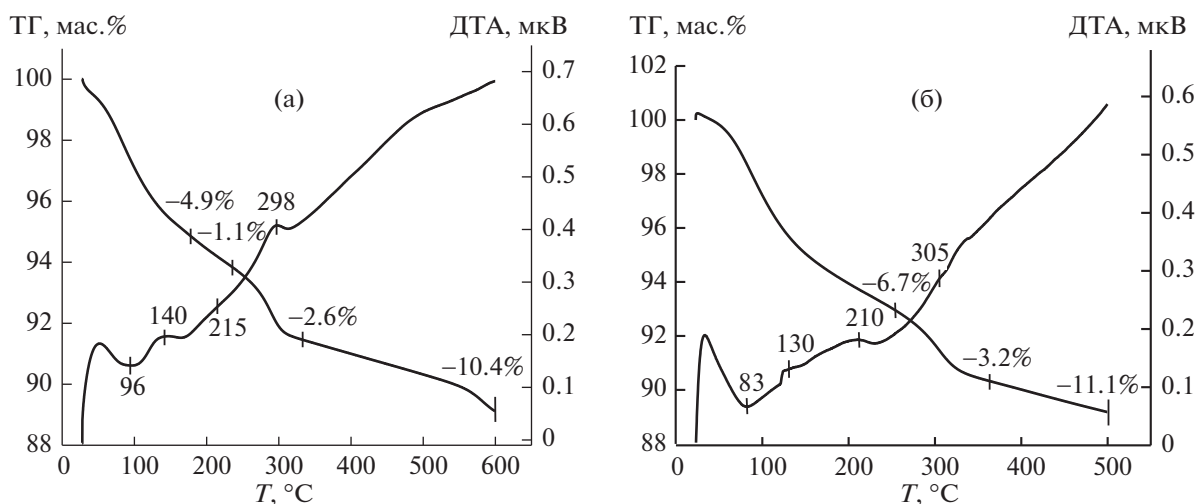


Рис. 7. Термограммы NiO/Al₂O₃-катализаторов, полученные в среде 95% He + 5% H₂: а – 8 ± 1% Ni/OAPP-1, б – 8 ± 1% Ni/OAPP-2.

на кислотных центрах носителя (катионах Al³⁺) [11, 12], поэтому эксперименты были проведены при комнатной температуре. В этих условиях СО адсорбируется преимущественно на катионах никеля. На поверхности образцов 8 ± 1% Ni/OAPP-1 и 8 ± 1% Ni/OAPP-2 наблюдаются практически идентичные 4 полосы поглощения с максимумами 2068, 2132, 2184 и 2209 см⁻¹. Полоса поглощения при 2068 см⁻¹ относится к линейным комплексам металлического никеля с СО, полоса поглощения при 2132 см⁻¹ характеризует адсорбцию СО на катионах Ni⁺, а полосы при 2184 и 2209 см⁻¹ – адсорбцию СО на катионах Ni²⁺. Сила и концентрация центров рассчитаны по уравнениям, приведенным в работе [11]. Результаты расчетов обобщены в табл. 4. Из представленных данных видно, что поверхность нанесенного на различные носители оксида никеля характеризуется

Таблица 3. Температуры и степень восстановления Ni-катализаторов

Образец	$\alpha_{\text{NiO}}, \%$	$T_{\text{восст.}}, ^\circ\text{C}$
8 ± 1% Ni/OAPP-1	20	150
	25	250
	35	300
	43	600
8 ± 1% Ni/OAPP-2	22	150
	27	250
	40	300
	46	600

примерно одинаковым набором ЛКЦ, так и силой этих центров.

Можно отметить, что количество восстановленных форм никеля (Ni⁺ и Ni⁰) в катализаторе NiO/OAPP-2 по данным ИК-спектроскопии несколько выше, чем в катализаторе NiO/OAPP-1, что согласуется с данными термического анализа катализаторов в восстановительной среде (7%). Однако данное различие можно нивелировать допустимой погрешностью самих методов анализа.

В табл. 5 приведены результаты исследования активности катализаторов в реакции ОПП при температуре жидкого азота. Из полученных данных видно, что активность образцов-катализаторов, определенная для фракции (0.25–0.5 мм), примерно в два раза выше, чем на гранулах. Это свидетельствует о протекании реакции ОПП в области внутренней диффузии при переходе от фракции к промышленному зерну и находится в хорошем согласии с литературными данными [4–6].

Несколько более низкая каталитическая активность (на единицу веса) для фракции катализатора на основе носителя ОАПП-2 при одинаковом содержании активного компонента может быть обусловлена более высокой концентрацией ЛКЦ на его поверхности, поскольку степень диспергирования (по данным РФА и ТЕМ), степень взаимодействия активного компонента с различными носителями (по данным ТА), а также свойства поверхности (ИК адсорбированного СО) достаточно близки. Вместе с тем, несмотря на меньший размер пор, снижающий степень использования гранул, активность гранулированного слоя катализатора (на единицу объема слоя) для носителя ОАПП-2 несколько выше, по сравнению NiO/OAPP-1. Это с одной стороны обусловлено меньшим размером гранул, с другой бо-

Таблица 4. Характеристики различных центров по данным ИК-спектров адсорбированного СО на никеле с различной степенью окисления

Образец	п.п. СО, см ⁻¹	Тип центра	C, мкмоль/г	Q _{СО} , кДж/моль
8 ± 1% Ni/ОАПП-1	2068	Ni ⁰ – СО	3.7	–
	2132	Ni ⁺ – СО	6.7	–
	2185	Ni ²⁺ – СО	15.0	22
	2209	Ni ²⁺ – СО	0.4	63
8 ± 1% Ni/ОАПП-2	2071	Ni ⁰ – СО	4.0	–
	2131	Ni ⁺ – СО	7.2	–
	2185	Ni ²⁺ – СО	16.2	22
	2209	Ni ²⁺ – СО	0.9	63

Таблица 5. Данные по активности Ni-катализаторов реакции ОПП при температуре 77 К

Образец	S _{уд} , м ² /г	k _v × 10 ⁻³ , моль/(см ³ с)		k _b × 10 ⁻³ , моль/(г с)		T _{активации} , °С
		фракция	гранулы	фракция	гранулы	
8 ± 1% Ni/ОАПП-1	217	1.25	0.6	1.6	0.8	150
		4.5	2.2	6.3	3.1	250
8 ± 1% Ni/ОАПП-2	240	1.5	0.7	1.4	0.71	150
		4.7	2.4	4.5	2.3	250

лее высокой насыпной плотностью катализатора на основе носителя ОАПП-2.

Таким образом, использованные два типа носителя Al₂O₃, полученные методом осаждения и по технологии ЦТА-гиббсита заметно различаются по ряду физико-химических характеристик: фазовому составу, величине удельной поверхности, влагоемкости, насыпной плотности, а также кислотным свойствам поверхности (концентрации ЛКЦ и БКЦ). На базе рассмотренных носителей представляется возможным приготовить гранулированные катализаторы с близкой активностью единицы слоя катализатора, что важно для практического применения.

Хотелось бы отметить, что с практической точки зрения наиболее существенным является возможность приготовления носителей Al₂O₃ по малоотходной технологии ЦТА-гиббсита для последующего получения нанесенных Ni-катализаторов ОПП, по своим конечным характеристикам, не уступающим катализатору предыдущего поколения ИК-5-4 на базе носителя А-1.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект АААА-А17-117041710090-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farkas A. Orthohydrogen, Parahydrogen, and Heavy Hydrogen. Cambridge University Press, Cambridge. 1935.
2. Буянов Р.А., Зельдович А.Г., Пилипенко Ю.К. // Химическая промышленность. 1961. № 2. С. 31.
3. Буянов Р.А., Зельдович А.Г., Пилипенко Ю.К. // Cryogenics. 1962. V. 2(3). P. 143.
4. Буянов Р.А., Зельдович А.Г., Пилипенко Ю.К. // Приборы и техника эксперимента. 1961. № 2. С. 188.
5. Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. Вып. 2. С. 306.
6. Буянов Р.А. // Там же. 1960. Т. 1. Вып. 3. С. 418.
7. Буянов Р.А. // Там же. 1960. Т. 1. Вып. 4. С. 617.
8. Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А., Мартынов О.Н., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2017. № 5. С. 9.
9. Буянов Р.А., Пармон В.Н. // Там же. 2017. № 5. С. 390.
10. Танащев Ю.Ю., Мороз Э.М., Исупова Л.А. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 161.
11. Паукитис Е.А., Юрченко Э.Н. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 3. С. 426.
12. Паукитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, Сиб. отд. 1992. С. 254.

13. *Tsyganenko A.A., Smirnov K.S.* Infrared spectroscopic evidence for the structural OH-groups of spinel alumina modifications // *Materials Chemistry and Physics*. 1990. V. 26. P. 35.
14. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО "Принта", 2010. 288 с.
15. *Буянов Р.А., Криворучко О.П., Малахов В.В. и др.* // *Кинетика и катализ*. 1969. Т. 10. Вып. 4. С. 894.
16. *Криворучко О.П., Буянов Р.А.* // Там же. 1972. Т. 13. Вып. 4. С. 1050.
17. *Носкова С.П., Борисова М.С., Дзисько В.А. и др.* // Там же. 1974. Т. 15. Вып. 3. С. 592.
18. *Носкова С.П., Борисова М.С., Дзисько В.А.* // Там же. 1975. Т. 16. Вып. 2. С. 497.
19. *Дзисько В.А., Носкова С.П., Борисова М.С. и др.* // Там же. 1974. Т. 15. Вып. 3. С. 751.
20. *Борисова М.С., Кузнецов Б.Н., Дзисько В.А. и др.* // Там же. 1975. Т. 16. Вып. 4. С. 1028.