

К юбилею Института проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск

УДК 66.097:544.478.13:546.96:661.961.92

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОДИФИКАТОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ  
РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА Ru–Cs(Ba)/СИБУНИТ**

© 2019 г. В. А. Борисов<sup>1</sup>\*, К. Н. Иост<sup>1</sup>, Д. А. Петрунин<sup>2</sup>, В. Л. Темерев<sup>1</sup>,  
И. В. Муромцев<sup>1</sup>, А. Б. Арбузов<sup>1</sup>, М. В. Тренихин<sup>1</sup>, Т. И. Гуляева<sup>1</sup>, Н. С. Смирнова<sup>3</sup>,  
Д. А. Шляпин<sup>1</sup>, П. Г. Цырульников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО Омский государственный технический университет,  
просп. Мира, 11, Омск, 644050 Россия

<sup>3</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: borisovtiger86@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2018 г.

После доработки 17.12.2018 г.

Принята к публикации 28.12.2018 г.

На основе углеродного композита Сибунита были получены катализаторы Ru–Cs(Ba)/Сибунит с мольным соотношением Cs(Ba) : Ru равным 0.5, 1.5 и 2.5. Сопоставлены каталитическая активность полученных промотированных катализаторов в реакции разложения аммиака и их термическая устойчивость к метанированию. В реакции разложения аммиака удельная активность ( $W_{уд}$ ) барий-содержащих катализаторов оказалась в 2 раза ниже, чем удельная активность Cs-содержащих образцов при одинаковом мольном соотношении M : Ru. Так,  $W_{уд}$  при 500°C для 0.5Cs–Ru/Sib составила 29.4 ммоль  $H_2$  г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>, тогда как для 0.5Ba–Ru/Sib – 15.4 ммоль  $H_2$  г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>. Показано, что введение бария в интервале мольных соотношений Ba : Ru = 0.5–2.5 существенно увеличивает термическую стабильность образцов, определяемую как отношение массы водорода, полученного на катализаторе, к массе углерода, подвергшейся метанированию. Для непромотированного катализатора Ru/Sib на 1 г потерь углерода приходится 52 г  $H_2$ , для образца 0.5Ba–Ru/Sib – 370 г  $H_2$ , для 1.5Ba–Ru/Sib – 200 г  $H_2$ , а для 2.5Ba–Ru/Sib – 150 г  $H_2$ .

**Ключевые слова:** Ru–Ba(Cs)/C-катализаторы разложения аммиака, активность, стабильность к метанированию, Сибунит

**DOI:** 10.1134/S045388111903002X

## ВВЕДЕНИЕ

Реакция разложения аммиака  $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$  имеет большое практическое значение для очистки промышленных выбросов, создания защитных (восстановительных) атмосфер [1], а также может служить источником чистого водорода для топливных элементов [2]. Поскольку эта реакция обратима, то с позиции термодинамики благоприятно проводить ее при как можно более низких давлениях и высоких температурах [3]. Однако в настоящее время актуален поиск катализаторов, активных при низких температурах, что важно с точки зрения перспективы использования аммиака для получения чистого водорода непосредственно на борту электромобилей [4].

Наиболее активная каталитическая система в реакции разложения аммиака – рутений, нанесенный на различные углеродные носители (нанотрубки, графен, графит, активированный уголь) [5, 6]. Для повышения активности в каталитическую систему Ru/C вводят промоторы (модификаторы) – соединения щелочных и щелочноземельных металлов. В работе [7] было обнаружено, что промотирующий эффект для рутениевых катализаторов разложения аммиака на углеродных нанотрубках увеличивается с падением электроотрицательности соответствующего элемента и возрастает в ряду Ca < La < Ba < Ce < Li < Na < K. Это означает, что в пределах одной группы элементов (K, Na и Li; Ba и Ca) активность промотора в разложении  $NH_3$  тем меньше, чем выше его

электроотрицательность. Сравнение рутениевых катализаторов на активированном угле [8] также показало, что катализатор Cs–Ru/C в реакции разложения аммиака в 1.6 раза активнее, чем K–Ru/C, и в 4 раза – чем Ba–Ru/C. Применение других носителей подтверждает вышеуказанную зависимость: Cs–Ru/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> активнее, чем Ba–Ru/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [9]. При использовании в качестве носителей катализаторов амидов щелочноземельных металлов активность также возрастает в ряду Ru–Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> < Ru–Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> < Ru–Ba(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [10].

Катализаторы Ru/C имеют существенный недостаток, связанный с тенденцией углеродных носителей вступать в водородсодержащей среде в побочную реакцию метанирования, которую катализирует рутений [11]. Подобное взаимодействие, особенно заметное при высоких температурах и давлениях водорода, приводит к деградации пористой структуры носителя, спеканию частиц рутения и дезактивации катализатора [12]. В общем случае присутствие промоторов повышает устойчивость носителя к метанированию, что связано с частичной блокировкой поверхности непосредственно по границам частиц рутения и углеродного носителя и уменьшением количества активированного водорода [13]. Ранее было показано [14], что графитизация углеродного носителя при высоких температурах также способствует снижению его способности вступать в реакцию метанирования.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния модификатора на каталитическую активность катализаторов Ru–Cs(Ba)/Сибунит (в дальнейшем Ru–Cs(Ba)/Sib) в разложении аммиака и их термическую стабильность в водородсодержащей среде.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Методика подготовки носителя*

В качестве углеродного носителя применяли графитоподобный мезопористый углерод – углеродный композит Сибунит [15–18]. Удельная поверхность носителя составляла 320 м<sup>2</sup>/г. После процедуры фракционирования носитель отмывали от угольной пыли и сушили при 120°C на воздухе в течение 3 ч. Для приготовления катализаторов использовали фракцию 0.4–0.8 мм.

### *Методика синтеза катализатора*

Предшественником активного компонента служил аммиачный комплекс рутения (II) [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>Cl<sub>m</sub>]Cl<sub>p</sub> ( $n = 5–6$ ;  $m = 0–1$ ;  $p = 1–2$ ), синтезированный по методике [17]. Нанесение раствора аммиачного комплекса на Сибунит проводили методом пропитки по влагоемкости. Затем

образцы сушили при 120°C на воздухе в течение 3 ч. Нанесенный предшественник рутения восстанавливали при 450°C (предварительно нагревая образец от комнатной до заданной температуры со скоростью 10°C/мин) в токе H<sub>2</sub> (60 мл/мин) в течение 4 ч. Содержание рутения во всех образцах было равно 4 мас. %. Полученные образцы Ru/Sib пропитывали водным раствором предшественника промотора (CsNO<sub>3</sub>, Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) и сушили при 120°C на воздухе в течение 3 ч. Мольное соотношение M : Ru составляло 0.5, 1.5 и 2.5 (соответствующее значение указано в маркировке образца). Для разложения предшественника промотора высушенные образцы подвергали дальнейшей термообработке при 350°C (5°C/мин) 2 ч в аргоне (60 мл/мин) и 2 ч в водороде (60 мл/мин). Затем образец охлаждали в токе аргона до комнатной температуры.

### *Просвечивающая электронная микроскопия*

Для электронно-микроскопического исследования образцов применяли метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (“JEOL”, Япония, ускоряющее напряжение – 200 кВ и разрешение решетки – 0.145 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 (“Oxford Instruments”, Великобритания). Суспензии образцов в спирте подвергали ультразвуковому диспергированию на приборе УЗДН-2Т (“Электрон”, СССР) с последующим закреплением на перфорированной углеродной пленке, нанесенной на медную сетку. Калибровку линейных размеров при измерениях диаметра частиц проводили относительно кристаллической решетки частиц золота. Определенные параметры кристаллических плоскостей в отдельных наночастицах и компьютерную обработку ЭМ снимков выполняли с помощью программного пакета Digital Micrograph “Gatan”. Химический элементный анализ полученных образцов осуществляли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

### *КР-спектроскопия*

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) записывали на дисперсионном спектрометре DXR Smart Raman (“Thermo Fisher Scientific”, США), снабженном приставкой для регистрации обратно рассеянного света, в диапазоне 50–3500 см<sup>-1</sup>. Длина волны возбуждающего лазерного излучения составляла 633 нм. Мощность лазера была 5 мВт, время выдержки – 60 с, число накопления спектров – 15. Перед регистрацией спектров КРС образцы прессовали на ручном прессе в специальном магнитном держателе. Из полученных спектров КРС вычитали спектр КРС

воздуха. Степень упорядоченности углеродных материалов оценивали по известным методикам [19, 20].

### *Рентгенофазовый анализ*

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (“Bruker”, Германия) в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении (длина волны 0.15418 нм). Использовали следующие режимы измерения: шаг сканирования — 0.050, время накопления сигнала — 2 с/точка, напряжение и ток накала — 40 кВ и 40 мА соответственно, диапазон сканирования  $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ . Полученные дифрактограммы расшифровывали с помощью с базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2.

### *Определение удельной поверхности*

Параметры пористой структуры исходных носителей находили по изотермам адсорбции–десорбции азота при  $-195.7^\circ\text{C}$  на приборе Sorptomatic-1900 (“Carlo Erba”, Италия). Расчет удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) выполняли по методу БЭТ в интервале равновесных относительных значений паров азота  $P/P_0 = 0.05\text{--}0.33$  по изотерме адсорбции. Погрешность измерения величин удельной поверхности ( $\Delta$ ) стандартных образцов на вышеуказанном приборе равна  $\pm 2.8$  отн. %.

### *Определение дисперсности частиц рутения*

Дисперсность рутения в полученных катализаторах определяли методом импульсной хемосорбции СО на анализаторе AutoChem II 2920 (“Micromeritics”, США). Хемосорбцию СО проводили после предварительного восстановления образцов смесью 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  при  $350^\circ\text{C}$  в течение 60 мин с последующей продувкой гелием при этой же температуре в течение 30 мин и охлаждением образца до комнатной температуры. Смесью 10 об. % СО/He импульсами через равные промежутки времени подавали в поток инертного газ-носителя (гелия). Объем калиброванной петли составлял 1 мл. Значения дисперсности и размера частиц рассчитывали, принимая линейную хемосорбцию СО на рутении (стехиометрический коэффициент СО : Ru = 1 : 1) [21, 22].

### *Испытания в реакции разложения аммиака*

Активность катализаторов в реакции разложения аммиака изучали в проточном реакторе с неподвижным слоем при атмосферном давлении в интервале температур 420–500°C. Масса загружаемого катализатора составляла 0.1 г, расход аммиака —  $34000 \text{ мл NH}_3 \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ , время контакта — 0.21 с.

Газовую смесь на выходе из реактора анализировали с использованием хроматографа ЦВЕТ-500М (“Цвет”, Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель — водород. Колонку длиной 1.5 м наполняли сорбентом Haeyesep C, позволяющим разделить  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2$ . Условия хроматографирования: скорость газа-носителя (водорода) — 60 мл/мин, давление — 1 атм, напряжение моста — 4 В, температура колонки —  $70^\circ\text{C}$ . На основании полученных данных рассчитывали конверсию аммиака и удельную каталитическую активность ( $W_{\text{уд}}$ ) ( $\text{ммоль H}_2 \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ ).

### *Исследование термической стабильности катализаторов в водородсодержащей атмосфере*

Устойчивость катализаторов к метанированию определяли методом измерения термической стабильности в восстановительной среде [12]. Эксперимент проводили в изотермическом режиме. Установка для испытаний включала в себя систему подачи газов (гелия и водорода) и кварцевый U-образный реактор диаметром 10 мм, помещаемый в трубчатую печь. Аналитический блок, состоящий из газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором и поликапиллярной колонки [23], позволял осуществлять экспресс-анализ выходящей газовой смеси каждые 15 с.

При проведении эксперимента образец массой 100 мг загружали в реактор, подавали гелий со скоростью 60 мл/мин при нагреве со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  и запускали хроматографический анализ выходящей газовой смеси. Когда температура достигала  $500^\circ\text{C}$ , производили замену гелия на водород и выдерживали образец при заданных условиях в течение 20 ч. На основании анализа образующегося метана в выходящей смеси рассчитывали общее количество потерь углерода (мас. %).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические исследования были проведены для катализаторов с мольным соотношением  $\text{M} : \text{Ru} = 2.5$ , так как для этих образцов имеется большая вероятность обнаружить формирование совместной фазы рутения и модификатора в случае ее образования. В ранее проведенных исследованиях [24] было показано, что мольное соотношение рутений/модификатор влияет только на количество совместных фаз, но не их природу.

### *КР-спектроскопия*

Спектры комбинационного рассеяния углеродного носителя Сибунита, а также катализаторов на его основе характеризуются наличием интенсивной линии при  $1596 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей

**Таблица 1.** Интенсивности D- и G-полос Сибунита и катализаторов на его основе

Время, мин	Интенсивность		$I_D/I_G$
	D-полоса	G-полоса	
Sib	34.7	23.2	1.49
2.5Ba–Ru/Sib	17.0	11.1	1.54
2.5Cs–Ru/Sib	23.1	15.0	1.54

полносимметричным продольным валентным колебаниям связей C=C (G-полоса) и линии при  $1330\text{ см}^{-1}$  (D-полоса) (табл. 1). Отношение интенсивностей соответствующих линий  $I_D/I_G > 1$ , что свидетельствует о разупорядоченной структуре используемого углеродного носителя. Также в спектре наблюдаются очень слабые полосы с колебательными частотами 1167, 2654 (2D-полоса) и  $2924\text{ см}^{-1}$  [19, 25], характерные для графита. Отношение интенсивностей  $I_{2D}/I_G = 0.055$  указывает на то, что расстояние между графеновыми слоями отличается от эталонного графита, что свойственно носителю с наличием турбостратной структуры [26].

Как видно из табл. 1, отношения  $I_D/I_G$  для исследуемых образцов носителя и рутениевых модифицированных катализаторов на его основе существенно не отличаются, т.е. введение рутения и модификаторов и проведение процедур термооб-

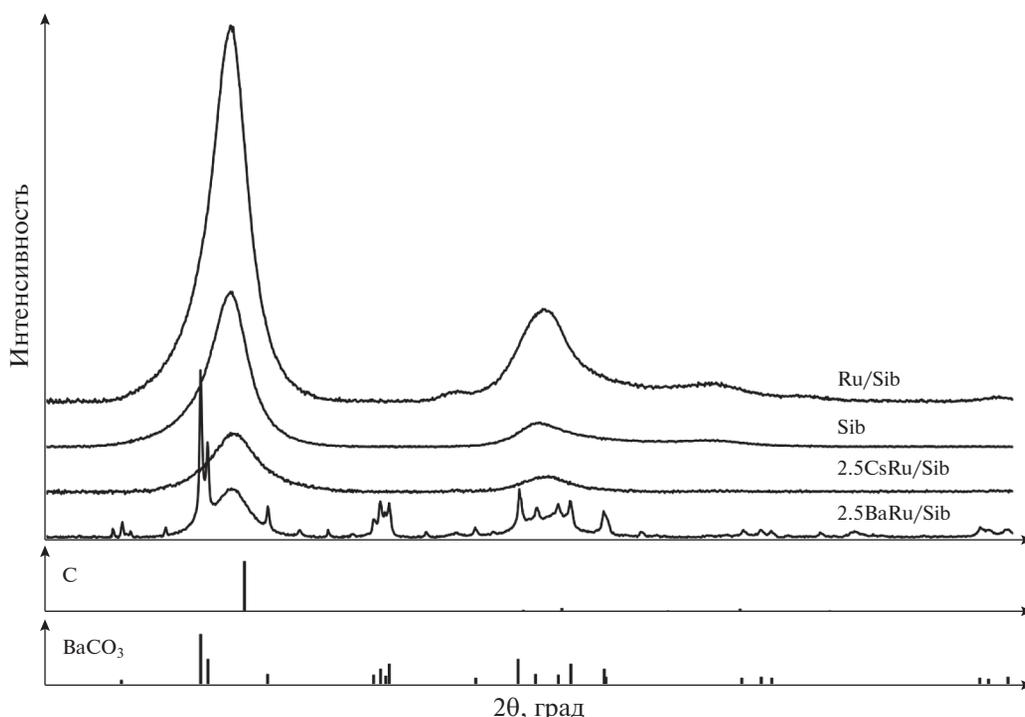
работок и восстановления практически не влияет на структуру носителя.

#### Фазовый состав образцов

Дифрактограммы для образцов Sib, Ru/Sib, 2.5Cs–Ru/Sib и 2.5Ba–Ru/Sib представлены на рис. 1.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, исходный Сибунит отличается увеличенным межплоскостным расстоянием базального рефлекса ( $d_{002}$ ) – 0.349 нм, для эталонного графита этот показатель составляет 0.335 нм. Такие же значения  $d_{002}$  характерны для углерода в образцах Ru/Sib, 2.5Cs–Ru/Sib и 2.5Ba–Ru/Sib, из чего следует, что в процессе приготовления катализатора углеродный носитель не претерпевает изменений.

Для образца Ru/Sib был обнаружен очень слабый пик при  $2\theta = 44.01^\circ$ , относящийся к рутению. Для промотированных образцов 2.5Cs–Ru/Sib и 2.5Ba–Ru/Sib пики, соответствующие рутению, не найдены, что может быть обусловлено снижением интенсивности сигнала вследствие диспергирования рутения в промотированных образцах, а также эффектом падением интенсивности дифракционных пиков в присутствии тяжелых металлов. Рефлексы на дифрактограмме образца 2.5Ba–Ru/Sib говорят о присутствии бария в образце в форме  $\text{BaCO}_3$ , которую можно рассматри-

**Рис. 1.** Результаты РФА образцов Sib, Ru/Sib, 2.5Cs–Ru/Sib и 2.5Ba–Ru/Sib.

вать как результат разложения используемого нами предшественника (ацетата бария), протекающего при температуре 450–470°C с образованием ацетона и  $\text{BaCO}_3$  [27]. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для  $\text{BaCO}_3$  составили 26 нм, для Ru размер ОКР определить не удалось.

*Удельная поверхность носителя и дисперсность активного компонента по данным хемосорбции CO*

Результаты определения удельной поверхности образцов представлены в табл. 2. Наибольшее значение удельной поверхности ( $309 \text{ м}^2/\text{г}$ ) наблюдается для непротированного образца Ru/Sib. Введение промотора сильно уменьшает  $S_{\text{уд}}$ : удельная поверхность образца, промотированного цезием, падает в 2 раза, а для образца 2.5Ba–Ru/Sib наблюдается снижение этого показателя на 36%. Значительное сокращение удельной поверхности объясняется частичной блокировкой пор носителя промотором, как уже было показано ранее [24]. Меньшее снижение  $S_{\text{уд}}$  для образца 2.5Ba–Ru/Sib по сравнению с 2.5Cs–Ru/Sib может быть следствием присутствия в катализаторе значительной части промотора в виде крупных частиц карбоната бария [12]. Идентифицировать частицы металлического цезия или его соединения примененными методами не удалось. В одном из ранних исследований [28] с помощью метода РФЭС было показано, что цезий может находиться на поверхности в форме субоксида, например  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ . Формы нахождения Cs в образце, изученном в настоящей работе, неизвестны, но, возможно, он интеркалирован в решетку углерода [27], однако подтверждение или отклонение этого предположения требует специальных дополнительных исследований.

Размеры частиц рутения, рассчитанные из величин хемосорбции CO для непротированного образца, составили 9.8 нм, а для промотированных цезием и барием катализаторов – 8.7 и 45 нм соответственно. Возможно, повышение среднего размера частиц для промотированного барием катализатора связано с частичной блокировкой поверхности носителя соединениями бария, что приводит к недоступности активного компонента для CO. Для лучшего понимания сути этого явления были проведены электронно-микроскопические исследования.

*Электронно-микроскопическое исследование образцов*

Из анализа результатов ПЭМ (рис. 2) следует, что носитель в образцах катализаторов представлен частицами сферической формы с толщиной оболочки от 5 до 20 нм. Также проведен анализ

**Таблица 2.** Удельная площадь поверхности катализаторов и дисперсность активного компонента

Катализатор	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{Ru}}$ , нм	$D_{\text{CO}}$ , %
Ru/Sib	309	9.8	13.9
2.5Cs–Ru/Sib	166	8.7	15.7
2.5Ba–Ru/Sib	205	45	3

формы, размеров и распределения активного компонента (Ru) и промоторов (Cs и Ba) в объеме углеродного носителя.

Согласно результатам ПЭМ и ЭДА во всех образцах катализаторов частицы рутения с размерами от 3 до 13 нм равномерно распределены по носителю. Рутений находится в металлическом состоянии. Фазы, соответствующие соединениям цезия, в образце 2.5Cs–Ru/Sib определить не удалось, однако данные ЭДА свидетельствуют о равномерном распределении этого модификатора, предположительно в оксидной форме [28]. Места локализации соединений цезия в виде отдельных частиц не выявлены. Как показали наши предыдущие исследования [29], а также работы других авторов [30], Cs-содержащие частицы не всегда удается обнаружить с помощью метода ПЭМ. Для образца 2.5Cs–Ru/Sib на поверхности отдельных частиц рутения наблюдается присутствие соединения цезия, возможно,  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ , как было показано в работе [28].

В образце 2.5Ba–Ru/Sib методом ПЭМ были определены рутений и карбонат бария. Рутений присутствует преимущественно в виде округлых металлических частиц. Частиц рутения, покрытых соединениями бария, не найдено. Крупные (10–100 нм) частицы неправильной формы соответствуют карбонату бария (рис. 2а), о чем свидетельствуют значения межплоскостных расстояний. Эти результаты хорошо согласуются с данными РФА. Размеры частиц рутения, определенные методами ПЭМ и хемосорбции CO, для образца 2.5Ba–Ru/Sib отличаются в 4–5 раз. Вероятно, частицы  $\text{BaCO}_3$  закупоривают крупные поры, в результате чего доля частиц, доступных для CO значительно уменьшается.

*Каталитическая активность образцов в реакции разложения аммиака*

Результаты исследования каталитической активности образцов Ru–Ba(Cs)/Сибунит в разложении аммиака представлены в табл. 3.

Как видно из полученных данных (табл. 3), 0.5Cs–Ru/Sib не уступает по удельной активности катализатору Ru/Graphene и на 35% менее активен, чем образец Ru/K–CNT. Введение небольшого количества промоторов увеличивает  $W_{\text{уд}}$  по

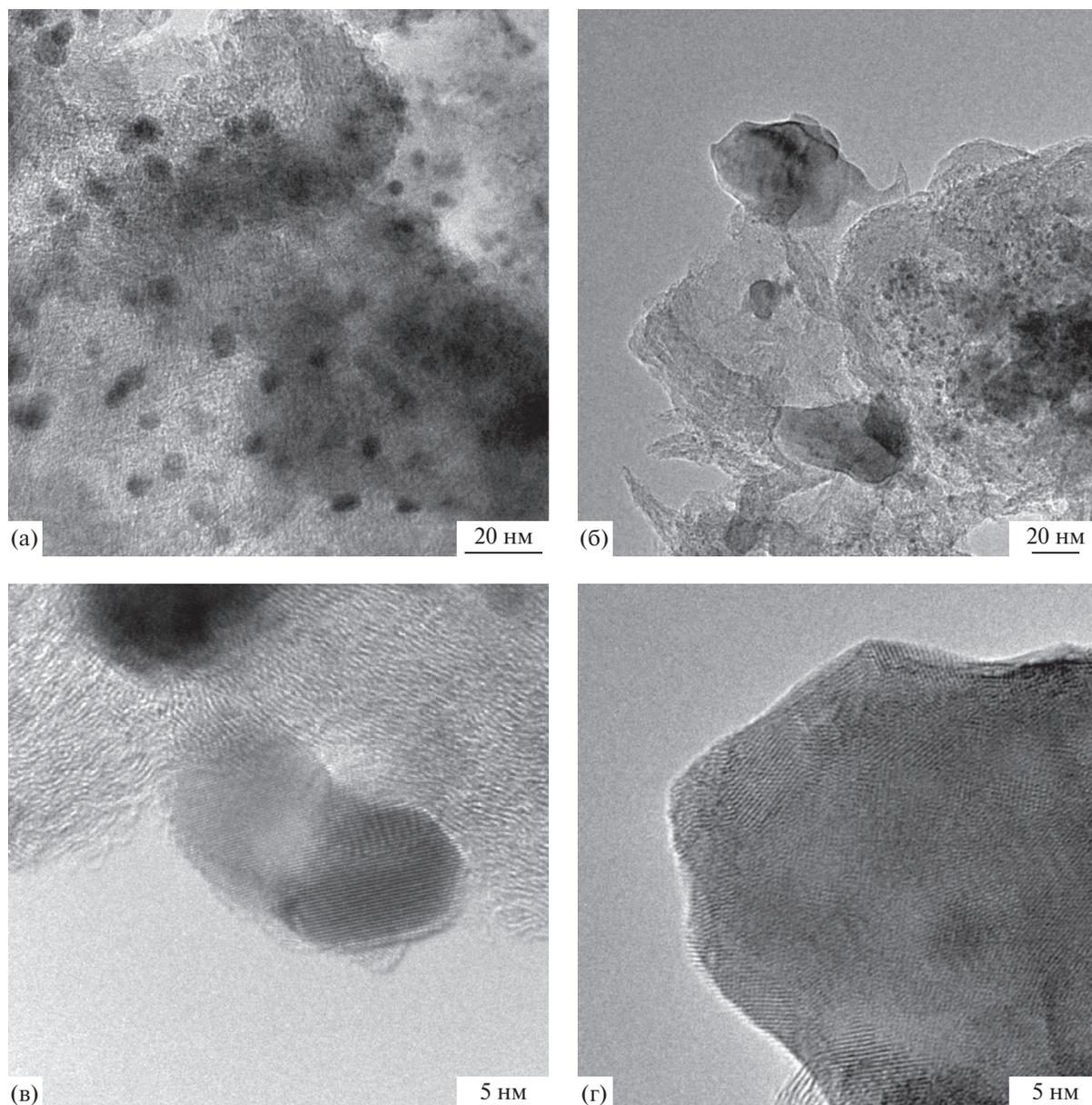


Рис. 2. ПЭМ-изображения частиц катализаторов разложения аммиака: а, в – 2.5Cs–Ru/Sib; б, г – 2.5Ba–Ru/Sib.

сравнению с непромотированным образцом: для 0.5Cs–Ru/Sib – более чем в 3 раза, а для 0.5Ba–Ru/Sib – почти в 2 раза. Объяснением промотирующего эффекта цезия является уменьшение работы выхода электронов с поверхности частиц рутения, покрытого слоем ионного промотора [33]. Однако при увеличении мольного соотношения М : Ru наблюдается резкое падение  $W_{уд}$  вплоть до того, что активность образцов с мольным соотношением 2.5 оказывается ниже (для 2.5Cs–Ru/Sib – 7.06 ммоль  $H_2$   $\Gamma_{кат}^{-1}$  мин $^{-1}$ , а для 2.5Ba–Ru/Sib – 3.90 ммоль  $H_2$   $\Gamma_{кат}^{-1}$  мин $^{-1}$ ), чем у непромотированного образца (8.71 ммоль  $H_2$   $\Gamma_{кат}^{-1}$  мин $^{-1}$ ). Rogog-Pi-

leska W. et al. [34] показали, что в условиях синтеза катализатора Cs–Ru/C нитрат цезия превращается в субстехиометрический оксид  $Cs_xO_y$  ( $x/y = 2.7–3.6$ ), покрывающий поверхность катализатора и, возможно, препятствующий адсорбции аммиака. Присутствуя в избытке, цезий, по-видимому, частично блокирует доступ к активным центрам рутения, что снижает скорость образования водорода [24].

Энергия активации ( $E_a$ ) разложения аммиака на непромотированном катализаторе Ru/Sib составляет 65.1 кДж/моль. Добавление цезия в соотношении Cs : Ru, равном 0.5 и 1.5, снижает энергию активации до величин, меньших, чем на не-

Таблица 3. Результаты каталитических испытаний

Катализатор	Температура, °С	$W_{уд}^*$ , ммоль $H_2$ г $_{кат}^{-1}$ мин $^{-1}$	Конверсия, %	* $E_a$ , кДж/моль	Источник
Ru/Sib	500	8.71	22.9	65.1	Настоящая работа
0.5Cs–Ru/Sib		29.4	77.2	31.7	
1.5Cs–Ru/Sib		12.7	33.4	48.9	
2.5Cs–Ru/Sib		7.06	18.6	71.1	
0.5Ba–Ru/Sib		15.4	40.4	57.2	
1.5Ba–Ru/Sib		5.23	13.8	59.5	
2.5Ba–Ru/Sib		3.90	10.2	56.4	
Ru/CNT	500	27.7	16.5	64.9	[31]
Ru/AC		17.6	10.5	81.3	
Ru/K-CNT		47.9	28.6	59.0	
Ru/Graphene	450	28.7	85.8	47.9	[32]

\* В настоящей работе энергии активации рассчитывали для интервала температур 420–500°С, в [31] – для интервала 400–500°С, GHSV = 150000 ч $^{-1}$ , в [32] – для интервала 350–500°С, GHSV = 30000 ч $^{-1}$ .

промотированном катализаторе – 31.7 и 48.9 кДж/моль соответственно. Однако при отношении Cs : Ru = 2.5 значение  $E_a$  становится выше, чем у непромотированного катализатора – 71.1 кДж/моль. Косвенно это свидетельствует, что при большом избытке цезия (Cs : Ru = 2.5) поверхность рутения может покрываться пленкой промотора или его соединений с рутением. Для катализаторов Ba–Ru/Sib зависимости энергии активации от соотношения Ba : Ru выявлено не было. Для всех образцов она составляет примерно 57–58 кДж/моль, и с учетом возможной погрешности определения  $E_a$  на уровне 10% можно считать ее значения одинаковыми. Такие несущественные изменения величин  $E_a$ , вероятно, связаны с тем, что промотирующее действие соединений бария реализуется за счет хорошей электропроводности носителя, но прямого взаимодействия промотора с рутением нет. Уменьшение активности происходит за счет блокировки пор Сибунита  $BaCO_3$  и снижением доступности рутения для аммиака.

Энергия активации непромотированного катализатора близка к значению этого показателя, найденному в [35] – 54–72 кДж/моль. В работах других авторов [30, 36] для эффективных катализаторов также наблюдалось падение  $E_a$  промотированных образцов: в присутствии соединений калия и лития более чем в полтора раза (с 85.8 до 51.3 и 53.2 кДж/моль соответственно) снижалась  $E_a$  для Ru/MgO; при введении Cs до соотношения Cs : Ru = 2.8 энергия активации уменьшалась с 97 кДж/моль в отсутствие цезия до 60 кДж/моль в его присутствии.

#### Термическая стабильность

Ранее нами для каталитических систем Ru/Сибунит, Cs–Ru/Сибунит [37] было показа-

но, что образование метана начинается при 350°С и с ростом температуры его количество возрастает. Добавление цезия сдвигает температуру начала образования метана на 30°С – до 380°С. Равномерное распределение соединений цезия по катализатору препятствует взаимодействию активированного на рутении водорода с поверхностью углеродного носителя. Вместе с тем, высокодисперсные соединения цезия затрудняют поверхностную миграцию частиц рутения, замедляя, таким образом, спекание активного компонента [13]. На термическую стабильность непромотированных образцов положительно влияет предварительная обработка Сибунита при 1900°С [38]: потери носителя в пересчете на углерод снижаются в 5 раз (с 0.5 до 0.1 мас. % С).

По сравнению с цезийсодержащими образцами катализаторы, модифицированные барием, в 2–4 раза более устойчивы в водородсодержащей среде. Поэтому в настоящей работе исследована термическая стабильность образцов Ba–Ru/Сибунит (рис. 3).

Добавление даже небольшого количества бария приводит к уменьшению потерь углерода в 4 раза. Дальнейшее допирование барием снижает степень метанирования не столь значительно: потери углерода для 1.5Ba–Ru/Sib составляют 6%, а для 2.5Ba–Ru/Sib – 5%, что в сочетании с падением активности катализаторов в разложении аммиака делает нецелесообразным дальнейшее увеличение количества промотора. Для подтверждения этого мы рассчитали отношение массы водорода, полученного на катализаторе, к массе углерода, подвергшейся метанированию. Для непромотированного катализатора на 1 г потерь углерода приходится 52 г  $H_2$ , для образца 0.5Ba–Ru/Sib – 370 г  $H_2$ , для 1.5Ba–Ru/Sib – 200 г  $H_2$ , а для 2.5Ba–Ru/Sib – 150 г  $H_2$ . Полученные данные

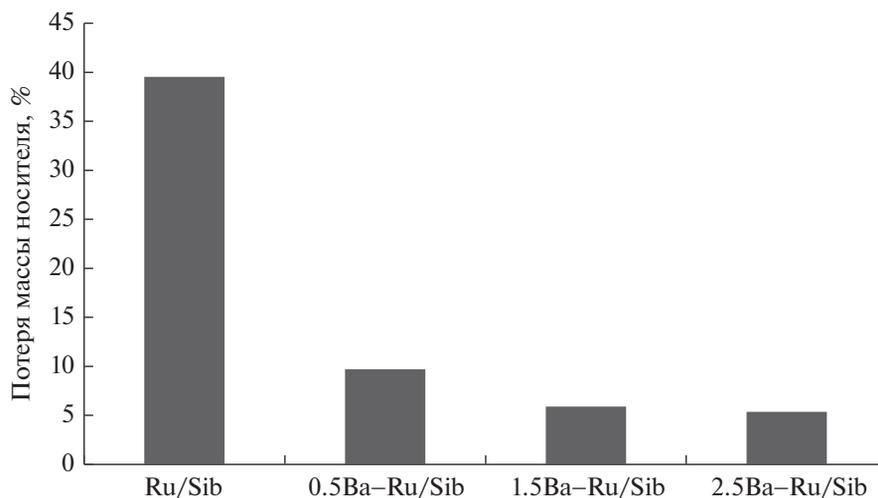


Рис. 3. Термическая стабильность катализаторов Ba–Ru/Sib с различным отношением Ba : Ru.

свидетельствуют о том, что по критерию “термическая стабильность–каталитическая активность” наилучший результат получен для образца 0.5Ba–Ru/Sib.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные РФА и КР-спектроскопии согласованно указывают на низкую упорядоченность Сибунита и неизменность его структурных характеристик в процессе приготовления катализаторов. Согласно результатам РФА и ПЭМ в образце 2.5Ba–Ru/Sib присутствует хорошо окристаллизованные частицы  $\text{BaCO}_3$  с размерами 10–100 нм. Размеры частиц рутения, определенные методами ПЭМ и хемосорбции CO, для образца 2.5Ba–Ru/Sib отличаются в 4–5 раз, что может свидетельствовать о блокировке пор Сибунита частицами  $\text{BaCO}_3$ . В результате закупорки пор  $\text{BaCO}_3$  при увеличении отношения Ba : Ru падает удельная активность катализаторов в разложении аммиака, но в тоже время повышается их термическая стабильность. Так, потеря массы углеродного носителя за счет метанирования снижается с 39.5 мас. % для образца Ru/Sib до 5.3 мас. % для 2.5Ba–Ru/Sib.

В разложении аммиака удельная активность Ba–Ru-образцов оказалась в 2 раза ниже активности Cs–Ru-катализаторов при одинаковом мольном соотношении M : Ru. Так,  $W_{\text{уд}}$  при 500°C для 0.5Cs–Ru/Sib составила 29.4 ммоль  $\text{H}_2$  г $_{\text{кат}}^{-1}$  мин $^{-1}$ , для 0.5Ba–Ru/Sib – 15.4 ммоль  $\text{H}_2$  г $_{\text{кат}}^{-1}$  мин $^{-1}$ . По своей активности образец 0.5Cs–Ru/Sib не уступает катализаторам на углеродных нанотрубках и графене.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Физико-химические исследования выполнены с использованием приборной базы Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V. 46, проект V.46.2.5 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450096-8). Исследования проводили на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li G., Kanazashi M., Tsuru T. // *Catalysts*. 2017. V. 7. P. 23.
2. Моисеев М.М., Будейкина Е.В., Моисеева И.Д. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. № 6. С. 48.
3. Ефремов В.Н., Стрекалов Ю.В., Кашинская А.В., Голосман Е.З. // *Катализ в промышленности*. 2015. Т. 15. № 6. С. 14.
4. García-García F.R., Yi Hua Ma, Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. № 3. P. 482.
5. Mukherjee S., Devaguptapu S.V., Sviripa A., Lund C.R.F., Wu G. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 226. P. 162.
6. Pat. 4163775 USA, 1979.
7. Wang S.J., Yin S.F., Li L., Xu B.Q., Ng C.F., Au C.T. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2004. V. 52. P. 287.
8. Raróg-Pilecka W., Szmigiel D., Kowalczyk Z., Jodzis S., Zielinski J. // *J. Catal.* 2003. V. 218. P. 465.

9. *Szmigiel D., Rarog-Pilecka W., Miskiewicz E., Kaszkur Z., Kowalczyk Z.* / Appl. Catal. A: General. 2004. V. 264. P. 59.
10. *Yu P., Guo J., L Liu., Wang P., Chang F., Wang H., Ju X., Chen P.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 2822.
11. *Goethel P. J., Yang R.T.* // J. Catal. 1988. V. 111. P. 220.
12. *Иост К.Н., Темерев В.Л., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Борисов В.А., Муромцев И.В., Тренихин М.В., Киреева Т.В., Шилова А.В., Цырульников П.Г.* // Журн. прикладной химии. 2017. Т. 90. №. 6. С. 731.
13. *Rossetti I., Pernicone N., Forni L.* // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 208. P. 271.
14. *Цырульников П.Г., Иост К.Н., Шитова Н.Б., Темерев В.Л.* // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 4. С. 20.
15. *Dobrynkin N.M., Tsyurulnikov P.G., Noskov A.S., Shitova N.B., Polukhina I.A., Savelieva G.G., Duplyakin V.K., Likhoholov V.A.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1988 V. 118. P. 213.
16. *Yunusov S.M., Likhoholov V.A., Shur V.B.* // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 158. P. L35
17. *Smirnova N.S., Borisov V.A., Iost K.N., Temerev V.L., Surovikin Ju.V., Guljaeva T.I., Arbuзов A.B., Cyrul'nikov P.G.* // Proc. Eng. 2015. V. 113. P. 84.
18. *Smirnova N.S., Iost K.N., Temerev V.L., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Muromtsev I.V., Khratov E.V., Zubavichus Y.V., Shlyapin D.A., Tsyurul'nikov P.G.* // Mol. Catal. 2017. V. 433. P. 235.
19. *Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 1. С. 83.
20. *Ferrari A.C.* // Solid State Commun. 2007. V. 143. P. 47.
21. *Maroto-Valiente A., Cerro-Alarcón M., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I.* // Appl. Catal. A: General. 2005. V. 283 P. 23.
22. *Bergeret G., Gallezot P.* Particle size and dispersion measurements, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2008. P. 738.
23. *Nikolaeva O.A., Patrushev Y.V., Sidelnikov V.N.* // J. Chromatography. A. 2017. V. 1488. P. 126.
24. *Шитова Н.Б., Добрынкин Н.М., Носков А.С., Просвирун И.П., Бухтияров В.И., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г., Шляпин Д.А.* // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. С. 414.
25. *Li X.K., Ji W.J., Zhao J., Wang S.J., Au C.T.* // J. Catal. 2005. V. 236. P. 181.
26. *Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.* // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 26.
27. *Rossetti I., Mangiarini F., Forni L.* // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 323. P. 219.
28. *Ларичев Ю.В., Просвирун И.П., Бухтияров В.И., Шляпин Д.А., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 4. С. 635.
29. *Борисов В.А., Иост К.Н., Темерев В.Л., Леонтьева Н.Н., Муромцев И.В., Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Савельева Г.Г., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 161.
30. *Hill A.K., Torrente-Murciano L.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 7646.
31. *Yin S.F., Zhang Q.H., Xu B.Q., Zhu W.X., Ng C.F., Au C.T.* // J. Catal. 2004. V. 224. P. 384
32. *Li G., Nagasawa H., Kanazashi M., Yoshioko T., Tsuru T.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 9185.
33. *Larichev Y. V., Moroz B.L., Zaikovskii V.I., Yunusov S.M., Kaluzhnaya E.S., Shur V.B., Bukhtiyarov V.I.,* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 9427.
34. *Rarog-Pilecka W., Miskiewicz E., Jodzis S., Petryk J., Lomot D., Kaszkur Z., Karpinski Z., Kowalczyk Z.* // J. Catal. 2006. V. 239. P. 313
35. *Huang D.C., Jiang C.H., Liu F.J., Cheng Y.C., Chen Y.C., Hsueh K.L.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 3233.
36. *Guo J., Chen Zh., Wu A., Chang F., Wang P., Hu D., Wu G., Xiong Zh., Yuab P., Chen P.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 15161.
37. *Иост К.Н., Темерев В.Л., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Суровикин Ю.В., Тренихин М.В., Леонтьева Н.Н., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 6. С. 691.
38. *Iost K.N., Borisov V.A., Temerev V.L., Surovikin Y.V., Pavluchenko P.E., Trenikhin M.V., Lupanova A.A., Arbuзов A.B., Shlyapin D.A., Tsyurulnikov P.G., Vedyagin A.A.* // Surf. Interf. 2018. V. 12. P. 95.