

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО ВОДОРОДА

© 2022 г. А. Н. Каленчук<sup>a, b, \*</sup>, В. И. Богдан<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>ФГБУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: akalenchuk@yandex.ru

\*\*e-mail: vibogdan@gmail.com

Поступила в редакцию 15.01.2022 г.

После доработки 18.02.2022 г.

Принята к публикации 12.03.2022 г.

Рассмотрено современное состояние исследований и разработок в области систем аккумуляции, хранения, транспортировки и генерации водорода. Сформулированы основные требования к системам хранения водорода для мобильного и стационарного применения. Приводится анализ систем аккумуляции, хранения и выделения водорода, основанных на физических (ожидание и сжатие), физико-химических (гидриды металлов и адсорбционные материалы) и химических типах взаимодействия водорода со средой хранения. Представлены результаты сравнительного термодинамического и кинетического исследования реакций дегидрирования полициклических нафтенных на промотированных Pt-нанесенных катализаторах. Рассмотрены физико-химические процессы формирования высокоселективных активных фаз катализаторов гидрирования–дегидрирования.

**Ключевые слова:** хранение и транспортировка водорода, дегидрирование, гидрирование, Pt/C

DOI: 10.31857/S0453881122040050

### ВВЕДЕНИЕ

Быстрый рост населения планеты в последние годы вместе с повышением качества жизни привели к существенному увеличению потребления энергии. До сих пор значительная часть энергии вырабатывается из ископаемого топлива, использование которого оказывает негативное влияние на экологию. На фоне роста потребления в настоящее время все больший интерес вызывает внедрение альтернативных источников энергии без так называемого углеродного следа, таких как солнечная, ветровая и гидроэнергетика, биотопливо и другие [1–3]. Среди них особое внимание привлекает водород, который имеет неограниченные сырьевые ресурсы и самую высокую плотность энергии на единицу массы (120 МДж/кг), а процессы его преобразования в энергию являются экологически чистыми [4–6]. Двигатели на водородных топливных элементах являются хорошим примером практической реализации экологически чистых технологий на транспорте [7]. Необ-

ходимое условие для их широкого применения – это разработка экономных и безопасных систем хранения водорода, характеризующихся высокой скоростью заправки и низкой энергией высвобождения водорода. В качестве целевой задачи до 2020 г. Международное энергетическое агентство рассчитало, что эффективная система хранения водорода для транспорта должна содержать не менее 5.5 мас. % H<sub>2</sub> и иметь объемную плотность не менее 0.04 кг/л (>1.3 кВт ч/л) [8] при температуре эксплуатации от –40 до 60°C и максимальном давлении 1.2 МПа. Данные показатели были определены без учета веса устройства хранения, включая бак, материалы, краны, регуляторы, трубы, кронштейны, изоляцию, охлаждающие и другие вспомогательные устройства.

Хранение водорода в жидком или сжатом состоянии, а также в гидридах металлов и адсорбционных материалах зависит от давления и температуры и при нормальных условиях по разным причинам не отвечает вышеприведенным критериям либо по целевым показателям, либо по энергозатратам на производство водорода, либо по безопасности [9–14]. Так, криогенный способ требует значительных энергозатрат ( $W \sim 10$  кВт ч кг<sup>-1</sup>) на ожижение и хранение и, несмотря на теоретически

**Сокращения и обозначения:** РФА – рентгенофазовый анализ; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; ТПВ – температурно-программированное восстановление; РСС – нефтяной кокс.

возможную абсолютную емкость (100 мас. %  $H_2$ ) и высокую плотность ( $\sim 70 \text{ кг/м}^3$ ), больше подходит для очистки водорода от примесей, чем для массового применения. В газобаллонном, металлогидридном и адсорбционных способах загрузка осуществляется физическим нагнетанием водорода в устройство (материал) хранения при помощи высоких давлений и/или низких температур, а выделение водорода происходит практически автоматически при снятии приложенных напряжений. Увеличение ресурса компрессионного метода хранения невозможно без новых конструктивных материалов, при разработке и создании которых требуется решить не менее сложные инженерные проблемы, связанные с высокой диффундирующей способностью водорода через подвижные уплотнения и коммутационную арматуру, а также водородным охрупчиванием металлических частей и коррозией конструктивных материалов. При этом плотность хранимого водорода не превышает  $40 \text{ кг/м}^3$  даже при использовании композитных баллонов, рассчитанных на давление 700 атм, при том что взрывоопасность метода существенно возрастает. Хранение водорода в гидридах металлов и адсорбционных материалах имеет низкую емкость по водороду (не более 4 мас. %) на единицу веса и низкую скорость заправки. Кроме того, как и в случае со сжатым водородом, выделяемый газ имеет такую же степень чистоты, как до закачивания в систему. Разработки в области систем аккумуляирования и выделения водорода, базирующихся на принципах химического взаимодействия водорода с материалом хранения, в основном направлены на поиск и создание материалов с высоким гравиметрическим содержанием водорода, таких как комплексный борогидрид магния  $Mg(BH_4)_2$  ( $> 14$  мас. %  $H_2$ ) [15]. Предполагается, что комбинирование катионов может быть эффективным методом для регулирования термодинамической стабильности, подобного методу традиционного легирования сплавов-накопителей водорода. Однако высокая температура процесса ( $> 600^\circ\text{C}$ ) не только сама по себе является ограничивающим фактором для практического применения подобных материалов, но и служит причиной увеличения расстояния диффузии и размера кристаллов Me и В, что ухудшает реальные аккумуляционные свойства. Понижение температуры ведет к существенному снижению кинетики процесса.

Принципиально иной подход к накоплению, хранению и генерации чистого водорода реализуется в химических системах на основе органических соединений, таких как ароматические углеводороды, способных к обратимым реакциям гидрирования—дегидрирования [6, 16]. Благодаря тому, что водород естественным образом находится в структуре субстратов, его содержание и

плотность в химических соединениях (от  $0.07 \text{ кг/л}$  и выше) не зависят от влияния внешних факторов ( $P$ ,  $T$ ) и определяются природой (структурой) вещества. Это дает химическим системам исключительное преимущество, поскольку в составе органических соединений водород может безопасно храниться и транспортироваться на большие расстояния при нормальных условиях, тогда как все для всех остальных систем требуется создание специальных условий по температуре, давлению и герметичности. Необходимую чистоту при подаче водорода на топливный элемент обеспечивают селективные катализаторы, позволяющие проводить реакции без образования побочных продуктов и  $CO_x$ -газов [17]. К сожалению, для большинства химических соединений с высоким содержанием водорода ( $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3OON$  и т.д.) его выделение является либо весьма энергозатратным, либо носит необратимый характер.

Согласно квантово-химическим расчетам наибольшим потенциалом в качестве основы систем хранения водорода среди полициклических углеводородов обладают пары арен—нафтен, в которых  $\pi$ -сопряженные ароматические соединения имеют модуль отрицательного стандартного изменения энтальпии в реакции гидрирования  $|\Delta H^\circ|$  меньше  $15 \text{ ккал/моль } H_2$  (или  $62.7 \text{ кДж/моль } H_2$ ) [16]. Вместе с тем анализ литературных данных показывает, что практическая реализация заложенного потенциала далеко отстает от теоретически возможных значений, особенно для многоциклических конденсированных соединений. Так, несмотря на низкое значение  $|\Delta H_{H_2}^\circ| = 13.8 \text{ ккал/моль } H_2$ , реальное количество выделяемого водорода из пергидрокоронена с учетом его полного дегидрирования до коронена ( $C_{24}H_{12}$ ) составляет только 1 мас. %, тогда как теоретически возможное количество равно 7.4 мас. %. Полное гидрирование двойных связей без разрушения углеродного каркаса фуллерена  $C_{60}$  должно привести к образованию гидрофуллерена состава  $C_{60}H_{60}$  с расчетной емкостью по водороду 7.7 мас. %. На практике же наблюдается образование соединений типа  $C_{60}H_{48}$  с максимальным содержанием водорода 4.5–6.3 мас. %  $H_2$ , что меньше, чем у обычных полициклических структур [8, 18, 19].

Известно, что стабильность всех ароматических соединений при каталитическом гидрировании обусловлена термодинамической устойчивостью ароматической сопряженной системы, высокой энергией активации бензольных колец на каталитическом центре. Специфические же особенности кинетики обратимых реакций гидрирования—дегидрирования определяются строением, формой и степенью конденсации ароматических субстратов и соответствующих циклических нафтенных. Поэтому для обеспечения максималь-

ной емкости в циклических процессах гидрирования–дегидрирования недостаточно только знаний энтальпий гидрирования или дегидрирования соответствующих субстратов [20], поскольку большой вклад вносят структурный фактор, а также соответствие морфологии субстрата и катализатора [8].

В настоящей работе проводится анализ закономерностей (путей) протекания гетерогенно-каталитических процессов глубокого гидрирования и сопряженного дегидрирования наиболее известных пар полициклических углеводородов (арен–нафтен) с разной степенью конденсации на катализаторе 3%Pt/C, нанесенном на углеродный носитель сибунит. Основной задачей является выбор пары субстратов арен–нафтен, способных провести реакции гидрирования и дегидрирования с конверсией и селективностью по основному продукту не менее 95% без образования продуктов побочных реакций, таких как крекинг и гидрогенолиз. Это позволяет осуществить больше циклов гидрирования–дегидрирования, что важно для систем хранения водорода. Разницу в поведении пар арен–нафтен в реакциях гидрирования и дегидрирования оценивали в сравнении с результатами, полученными в этих реакциях для молекул бензола и циклогексана, которые как структурные элементы составляют основу всех исследуемых полициклических углеводородов с разной степенью конденсации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для дегидрирования использовали субстраты, полученные гидрированием коммерческих ароматических углеводородов: бензол, 99.5% (“Acros Organics”), бифенил, 99% (“Acros Organics”), индивидуальные образцы *орто*-терфенила, 99% (“Aldrich”) и *мета*-терфенила, 99% (“Aldrich”), а также смесь изомеров терфенила марки Santowax-R (11.03 мас. % *o*-C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>, 59.22 мас. % *m*-C<sub>18</sub>H<sub>14</sub> и 29.75 мас. % *p*-C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>). Гидрирование проводили в автоклаве высокого давления PARR-5500 (“Parr Instrument”, США) с внутренним объемом 600 мл при температуре 180°C и давлении 70 атм. Также использовали нафталин, 99% (“Acros Organics”) и антрацен 97% (“Aldrich”), гидрирование которых вели в присутствии катализатора 3 мас. %Pt/C (“Aldrich”, лот № HI06523BT) при температуре 280°C и давлении 90 атм. Во всех случаях реакцию вели до полного насыщения каждого из ароматических углеводородов.

Полученную после гидрирования реакционную массу тщательно отделяли от катализатора и анализировали. Полностью насыщенные водородом субстраты применяли для дегидрирования, которое осуществляли в проточном каталитическом реакторе. Все коммуникации установки тер-

мостатировали при температурах 90–120°C. Насыщенные субстраты в жидком состоянии подавали в реактор при помощи насоса высокого давления типа HPP 5001. На выходе из реактора водород и продукты реакции сепарировали. Отбор проб для анализа выполняли через каждый час проведения реакции. Для получения на выходе из установки чистого водорода без примесей побочных газов использовали систему охлаждения субстрата с применением сатураторов и фильтров, в том числе мембранных [18].

Гидрирование и дегидрирование вели в присутствии приготовленного катализатора 3 мас. % Pt/C (сибунит, ИППУ СО РАН г. Омск). Платину диспергировали на поверхность углеродного носителя методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>] (ω<sub>Pt</sub> = 36.3%) в соответствии с методикой [21]. Катализаторы непосредственно перед реакцией активировали при температуре 320°C в токе водорода 30 мл/мин в течение 2 ч. При гидрировании объемное соотношение субстрат/катализатор составляло 10 : 1 (V = 100 см<sup>3</sup> : 10 см<sup>3</sup>). Дегидрирование бициклогексана проводили в течение 4 ч при температуре 320°C, атмосферном давлении и соотношении катализатор/субстрат = 1.85 г × (6 мл ч)<sup>-1</sup>.

Чистоту выделяемого водорода определяли методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М (“Мета-Хром”, Россия) с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Рогорак Q, а продукты реакций гидрирования и дегидрирования анализировали на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД) с использованием капиллярных колонок ZB-5 (“ZEBRON”, США) и TR-FFAP (“Thermo Fisher Scientific”, США). Анализ выполняли в программируемом режиме 70–220°C при скорости нагрева 6°C/мин. Для более детальной идентификации полугидрированных и побочных продуктов реакции отдельные пробы катализата анализировали на хромато-масс-спектрометре FOCUS DSQ II (“Thermo Fisher Scientific”, США) с капиллярной колонкой TR-5MS (“Thermo Fisher Scientific”, США).

Конверсию гидрирования и дегидрирования (X) рассчитывали по формуле:  $X = (c^0 - c)/c^0 \times 100\%$ , где  $c^0$  и  $c$  – начальная и конечная концентрации превращаемого субстрата. Селективность (S) находили по формуле:  $S_i = \sum c_i / \sum c_k \times 100\%$ , где  $\sum c_i$  и  $\sum c_k$  – суммы концентраций группы продуктов и всех продуктов реакции соответственно.

Размер частиц и дисперсность Pt определяли с помощью микроанализатора ASAP 2020 (“Micromeritics”, США) методом необратимой хемосорбции СО при температуре 35°C [22]. Фазовый состав образцов и размер первичных кристаллов

нанесенных частиц металла находили методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе DRON-3 (Россия) в Ni-фильтрованном  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0.1542$  нм) в режиме пошагового сканирования (с шагом  $0.02^\circ$ ) в интервале  $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ . Идентификацию фазового состава осуществляли соотношением позиции и интенсивности линий на рентгенограмме с данными ICDD (Международного центра данных по дифракции рентгеновского излучения) [23].

Состав поверхности и тип поверхностных функциональных групп определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Axis Ultra DLD (“Kratos”, Великобритания) с монохроматическим  $\text{AlK}_\alpha$ -излучением (1486.6 эВ, 150 Вт) [24]. Микроструктуру образцов катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе HT7700 (“Hitachi”, Япония). Съемку изображений вели в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ [25].

Профили термопрограммируемого восстановления (ТПВ) используемых катализаторов регистрировали на лабораторной установке, состоящей из системы подготовки газов, реактора с трубчатой печью и детектора по теплопроводности. Перед проведением ТПВ катализаторы предварительно подвергали термообработке в инертной атмосфере для разложения остаточных солей металлов. Для этого образцы нагревали в токе азота 30 мл/мин до  $400^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ/\text{мин}$ , а затем медленно ( $3^\circ/\text{мин}$ ) охлаждали до комнатной температуры, после чего восстанавливали в токе смеси газов 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  со скоростью 23 мл/мин. Скорость линейного нагрева детектора составляла  $12^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Химические превращения в катализаторах в процессе восстановления исследовали магнитометрическим методом в условиях *in situ* [26]. Катализатор в количестве 0.02 г помещали в проточный кварцевый реактор, являющийся измерительной ячейкой оригинального вибрационного магнитометра, восстанавливали в токе водорода 50 мл/мин при скорости нагрева  $8^\circ/\text{мин}$  до  $600^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 30 мин. Затем охлаждали реактор до комнатной температуры, фиксируя изменения намагниченности с частотой 1 Гц при внешнем поле 3 кЭ. Таким образом были получены зависимости намагниченности от температуры для восстановленных катализаторов, представляющие собой термомагнитные кривые. Из полученных данных находили температуры Кюри ферромагнитных компонентов катализаторов. Из зависимости намагниченность —  $1/H$  при комнатной температуре экстраполяцией к бесконечному полю находили намагниченность насыщения, из которой вычисляли массу ферромагне-

тика. Удельную намагниченность никеля принимали равной  $65 \times 10^{-3} \text{ A m}^2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Считается, что целевые реакции протекают с большей скоростью, чем побочные, при высокой дисперсности металла, что как раз обеспечивают активные угли с большой площадью поверхности. С другой стороны, на более нейтральных углеродных носителях отсутствие кислотных центров, присущих оксидным носителям, не приводит к разрыву C—C-связей [8]. В соответствии с данными РФЭС для хемосорбции циклогексана на поверхности платины Pt(111) требуется ансамбль не менее чем из пяти атомов Pt, а для дегидрирования адсорбированного циклогексана — дополнительно еще не менее восьми атомов Pt [27–30]. Пример наиболее высокой скорости выделения водорода ( $1800 \text{ ммоль}_{\text{H}_2} \text{ г}_{\text{мет}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ ), приведенный в литературе, достигнут при дегидрировании циклогексана на катализаторе 3.8%Pt/C, нанесенном на активированный уголь [5]. Интересно, что увеличение концентрации платины до 10 мас. % на катализаторе Pt/C привело к снижению скорости выделения водорода до  $510 \text{ ммоль}_{\text{H}_2} \text{ г}_{\text{мет}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$  [5]. При замене благородного металла на никель скорость выделения водорода упала еще более существенным образом и при концентрации никеля в Ni/C равной 10, 20 и 40 мас. % составила 7.1, 8.1 и 6.8  $\text{ммоль}_{\text{H}_2} \text{ г}_{\text{мет}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$  соответственно [5].

В [33] было показано, что для повышения скорости реакции и ее селективности как при гидрировании бензола, так и при дегидрировании циклогексана, могут применяться некоторые добавки, такие как кислород. Большой потенциал также демонстрируют биметаллические катализаторы с небольшим содержанием платины. В частности, в [5] добавка 0.5 мас. % Pt в катализатор 20%Ni/C привела к росту конверсии циклогексана почти на 50%. Вместе с этим заметно снизилось содержание продуктов реакции крекинга. Улучшение кинетики реакции при добавлении второго металла в катализатор Pt/C предположительно происходит за счет промотирования разрыва C—H-связи и/или десорбции ароматических продуктов [8]. Подобного эффекта удалось достичь при допировании платиной таких металлов, как Mo, W, Re, Rh, Ir, Sn или Pd [5]. Каталитическая активность также повышалась при физическом смешивании катализаторов Pd/PCC и Pt/PCC (PCC — petroleum coke carbon), предположительно из-за синергии спилловера, миграции и рекомбинации водорода над Pt и Pd [31, 32].

В настоящей работе конверсия бензола 99.9% в циклогексан при температуре  $180^\circ\text{C}$  и давлении

70 атм на платинированном сибуните (3Pt/C) в качестве катализатора была достигнута уже через 24 мин с начала реакции. Температурные зависимости конверсии дегидрирования циклогексана в интервале 250–340 °С (1 атм, 1 ч<sup>-1</sup>) в пределах ошибки опыта почти совпали со значениями концентраций образуемого бензола, рассчитанными с помощью HSC Chemistry 4.1 [34] (рис. 1). Это указывает на то, что в данном температурном интервале эффективность платинированного сибунита приближена к максимальному значению, система циклогексан–бензол близка к равновесию. Вместе с этим при температуре 320 °С, выбранной для сравнения всех субстратов, конверсия циклогексана в бензол не превысила 98%.

При увеличении размера молекул в конденсированных системах из-за влияния соседних циклов симметрия  $\pi$ -связей нарушается [8]. Деформация приводит к тому, что у некоторых C–C-связей нафталина и антрацена сродство к водороду повышается по сравнению с бензолом, где все связи являются эквивалентными. В антраcene из-за влияния двух терминальных циклов на центральный цикл атомы углерода C<sub>9</sub> и C<sub>10</sub> вообще приобретают характер активных центров. Это предполагает, что затраты энергии на гидрирование нафталина и, особенно, антрацена, по этим связям должны быть ниже, чем в бензоле. В линейно-сочлененных соединениях углеводородные циклы в наиболее устойчивой конформации являются повернутыми по отношению друг к другу, что затрудняет плоскую ориентацию молекул бифенила и, особенно, терфенила, необходимую для эффективной адсорбции на поверхности платинового катализатора. Это означает, что затраты энергии на гидрирование линейно-сочлененных соединений должны быть выше, чем при гидрировании конденсированных соединений. Однако в условиях полного гидрирования наблюдается несколько иная картина.

При гидрировании бициклических соединений времена превращения нафталина и бифенила в промежуточные продукты в пределах ошибки опыта совпадают (рис. 2). Однако для насыщения конденсированного нафталина требуются более жесткие условия. В то же время даже в этих условиях для полного насыщения водородом циклогексилбензола требуется меньше времени, чем для превращения менее гибкого тетралина в декалин, в том числе из-за разной скорости образования *цис*- и *транс*-изомеров [18, 19]. При гидрировании антрацена в качестве промежуточных продуктов образуются дигидроантрацен, тетрагидроантрацен, три структурных изомера октагидроантрацена, каждый из которых имеет *цис*- и *транс*-формы. Продукт полного гидрирования пергидроантрацен также имеет пять структурных изомеров. Из-за усиления стерических затруднений в ходе реак-

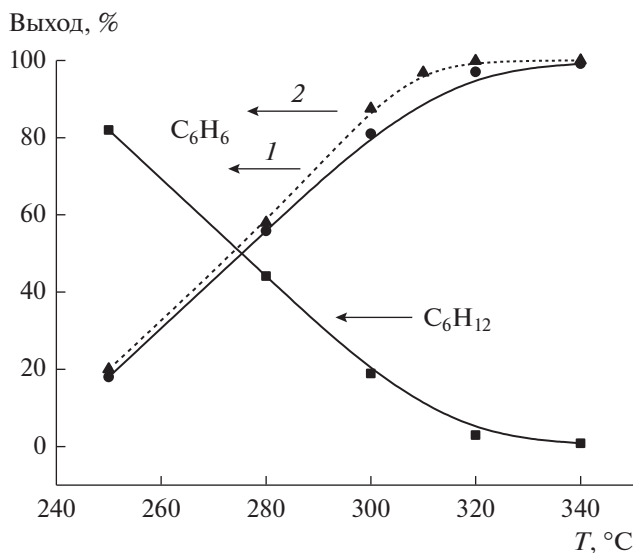


Рис. 1. Температурная зависимость выхода бензола в реакции дегидрирования циклогексана на 3%Pt/C (1 атм, 1 ч<sup>-1</sup>): 1 — эксперимент, 2 — расчет [19].

ции для полного насыщения антрацена водородом потребовалось около 40 ч ведения реакции, что неприемлемо для хранения водорода [8]. Полное насыщение более гибких молекул терфенила наступает гораздо быстрее, при том что по числу полупродуктов данная реакция потенциально ненамного уступает антрацену. Гидрирование *пара*-терфенила идет в основном по терминальным кольцам с образованием двух промежуточных соединений. В молекуле *мета*-терфенила доступность центрального цикла повышается, и в небольших количествах образуются нетерминальные соединения. При гидрировании *орто*-терфенила их количество возрастает. Все продукты полного гидрирования *орто*-, *мета*- и *пара*-терфенила имеют *цис*- и *транс*-изомеры [35, 36].

Для каждого из исследуемых ароматических субстратов по углу наклона экспериментальных кривых рассчитывали начальные скорости образования соединений с одним, двумя и тремя насыщенными циклами. Как и ожидалось, на стадии гидрирования первого бензольного цикла начальные скорости реакции у молекул нафталина и антрацена выше, чем у менее копланарных молекул бифенила и терфенила [18, 19]. Однако превышение оказалось не таким большим, как можно было ожидать исходя из энергетических представлений. Было установлено также, что начальная скорость гидрирования бензола, нафталина, бифенила и антрацена коррелирует не с теоретическими энергетическими затратами на реакцию, а со стандартными энтальпиями образования исходных субстратов (рис. 3). Для *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров терфенила корреляция отсутствует, по-видимому, из-за влияния стерических пре-

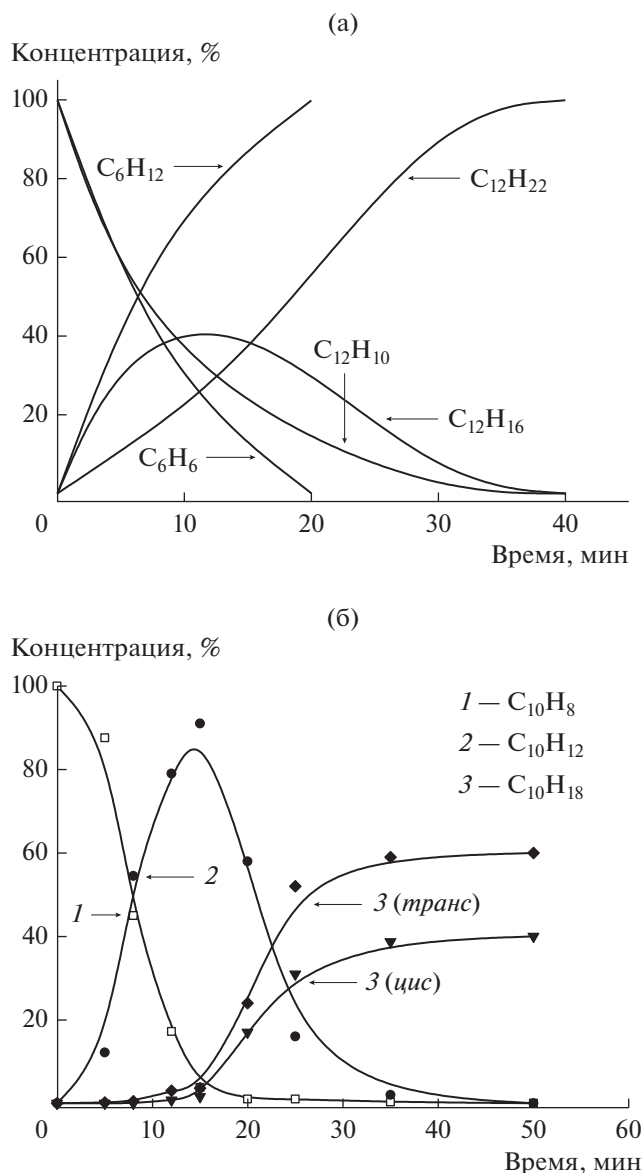


Рис. 2. Зависимость концентрации продуктов гидрирования бензола и бифенила при 180°C, 70 атм (а) и нафталина при 280°C, 90 атм (б) от времени реакции.

пятствий на процесс гидрирования [18, 19]. При полном гидрировании соотношение между конденсированными и линейно-сочлененными соединениями меняется в другую сторону, особенно для трициклических молекул, где преимущество более гибкого терфенила над антраценом становится подавляющим. Критической является низкая доступность узловых атомов углерода в антраcene.

В реакции дегидрирования наличие *цис*- и *транс*-изомеров у полициклических нафтенон приводит к увеличению числа маршрутов по сравнению с гидрированием. При этом часто поведение *цис*- и *транс*-изомеров различается. Так,

для *цис*-декалина кривая дегидрирования в интервале 310–340°C почти совпадает с теоретической кривой, тогда как конверсия *транс*-декалина в этом интервале не превышает 70% [8]. Расчет констант равновесия показывает также, что во всем исследуемом интервале температур *цис*-изомер имеет склонность к переходу в более стабильную *транс*-форму, что снижает общую скорость реакции, в то время как степень извлечения водорода в паре бифенил–бициклогексил, у которого нет стерических изомеров, в этих же условиях имеет почти максимальное значение. Дегидрирование пяти изомеров пергидроантрацена также характеризуется относительно быстрой конверсией менее стабильных изомеров в целевые продукты реакции и в наиболее устойчивую *транс*-*син-транс*-форму, после чего реакция, как и в случае *транс*-декалина, сильно смещается в сторону высоких температур, что ведет к образованию продуктов крекинга.

У *пара*-, *мета*- и *орто*-пергидротерфенила различия между структурами *цис*- и *транс*-изомеров меньше, чем у конденсированных соединений, и наличие *цис*–*транс*-переходов не так сильно влияет на реакцию. Тем не менее по степени извлечения водорода они уступают бициклогексилу, особенно в случае *орто*-изомера, при дегидрировании которого помимо *цис*–*транс*-переходов обнаружены реакции внутренней изомеризации в производные *мета*- и *пара*-изомеров, а также конденсации с образованием большого количества производных трифенилена [35, 36].

Поскольку объективно разработанных критериев для сопоставления столь разных нафтеновых субстратов нет, то для формального сравнения использовали уравнение кинетики первого порядка, которое в литературе часто применяют для описания реакций дегидрирования циклогексана и метилциклогексана. В координатах Аррениуса ( $\ln k - 1/T$ ) по тангенсу угла наклона рассчитали кажущиеся энергии активации ( $E_a$ ) и предэкспоненциальные множители  $\ln A$ . Расчет показал, что в ряду циклогексан – бициклогексил – пергидро-*пара*-терфенил, дегидрирование которых на платинированном сибуните проходит наиболее эффективно, между энергией активации и предэкспонентой существует линейная зависимость (рис. 4). Близко к данной зависимости также находится *цис*-декалин, процесс дегидрирования которого на платиновом катализаторе протекает не менее эффективно. Для других соединений, особенно конденсированных, из-за конкурентных реакций и стерических препятствий вышеуказанная корреляция отсутствует [18].

Обобщая полученные данные по сравнению полициклических углеводородов с разной степенью конденсации, можно сказать, что углеводороды с линейно-сочлененными циклами больше

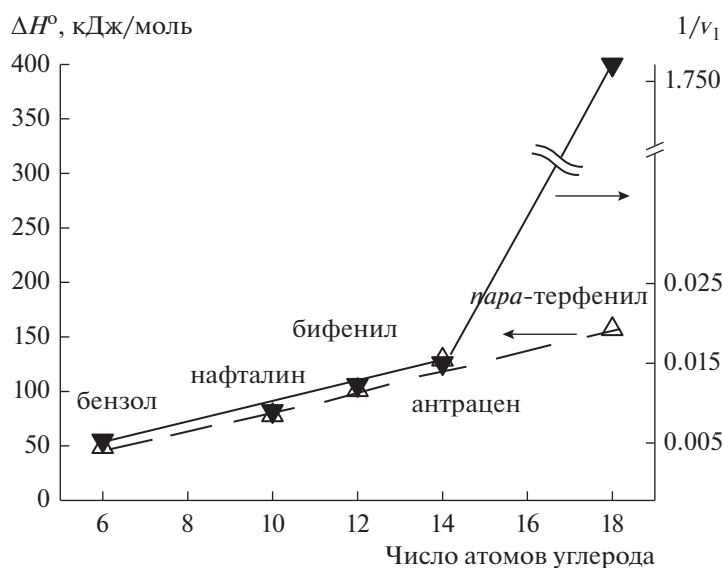


Рис. 3. Зависимость изменения стандартных энтальпий образования и скорости гидрирования ( $v_1$ ) исходных субстратов от числа атомов углерода [18].

подходят для целей хранения водорода и его выделения, чем конденсированные соединения, для которых в реакции гидрирования критической является малая доступность узловых атомов углерода, а при дегидрировании — низкая скорость реакции *транс*-изомеров. Наиболее высокая степень извлечения водорода достигнута для пары бифенил–бициклогексил, в которой нет структурных изомеров. Это соответствует емкости по водороду 7.16 мас. %, что при требовании в 6.5 мас. % допускает работу катализатора на уровне 90%-ной конверсии. В реальных условиях это позволяет снизить время обработки системы водородом, а при дегидрировании — температуру реакции, что является важным для работы топливных элементов.

С учетом выбранной пары субстратов провели исследования по разработке катализатора с низким содержанием платины, где основное внимание уделили катализатору дегидрирования бициклогексила, который отвечает за подачу водорода на топливный элемент. Как и ожидалось, простое понижение концентрации платины привело к снижению конверсии дегидрирования бициклогексила. Вместе с тем обработка сибунита ( $C_{ox}$ ) концентрированной азотной кислотой способствовала повышению конверсии бициклогексила и селективности по бифенилу по сравнению с неокисленным носителем (C) в среднем на 10–20% в зависимости от концентрации платины [21]. Анализ показал, что при окислении происходит разрыв поверхностных C–C-связей, а также увеличивается содержание кислородсодержащих групп, что способствует закреплению активной платины на поверхности катализатора (см.

табл. 1). Рост размера и числа больших пор ведет к снижению диффузионных ограничений при дегидрировании такой большой молекулы, как бициклогексил [38].

Однако эффект от окисления носит ограниченный характер, поскольку длительная обработка азотной кислотой приводит к разрушению сибунита. Поэтому все дальнейшие действия с катализатором проводили за счет комбинирования платины с переходными металлами. В первую очередь использовали никель и хром, для которых работа выхода электронов ниже, чем для пла-

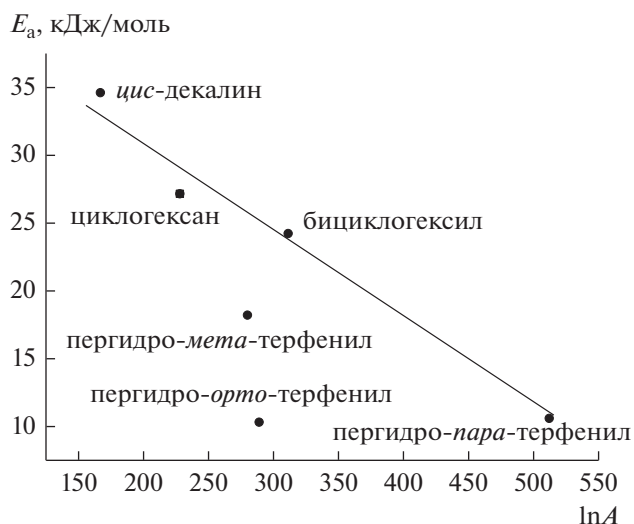


Рис. 4. Зависимость между предэкспоненциальными множителями и кажущимися энергиями активации [18].

**Таблица 1.** Атомы Pt и C в различных состояниях по данным РФЭС [21]

Катализатор	Pt, %		C, %				
	Pt <sup>0</sup>	Pt <sup>+4</sup>	C–C ( <i>sp</i> <sup>2</sup> )	C–C ( <i>sp</i> <sup>3</sup> )	C–O	C=O	O=C–O
3 мас. % Pt/C	96.7	3.3	98.7	0.0	0.0	0.0	1.3
3 мас. % Pt/C <sub>оx</sub>	96.4	3.6	86.5	8.2	2.7	0.2	2.4

тины [37]. Это значит, что при их контакте с платиной возможно частичное ее заряджение, что в случае сопряженной реакции гидрирования ароматических углеводородов и в ряде других процессов способствует увеличению активности катализаторов. Активность в реакции дегидрирования бициклогексила самих никелевых и хромовых катализаторов и их комбинаций оказалась заметно ниже, чем платинированного сибунита даже при гораздо меньшем содержании платины. Одной из причин может быть большое различие размеров частиц хрома и особенно никеля относительно частиц платины.

При нанесении платины на никелевую систему конверсия бициклогексила выросла незначительно по сравнению с монометаллическим никелевым катализатором. При нанесении платины на хромовую систему конверсия увеличилась заметно больше, а при нанесении на хром-никелевую систему повысила показатели однокомпонентного платинового катализатора на величину от 20 до 40% в зависимости от порядка нанесения металлов. Катализаторы с содержанием Pt 0.1 мас. %, в присутствии которых эффект проявился в наибольшей степени, были проанализированы физико-химическими методами.

Сопоставление размеров частиц в одно-, двух- и трехкомпонентных катализаторах показало наличие корреляции между ними и конверсией бициклогексила. В однокомпонентных катализаторах Pt/C средний размер частиц платины составляет 1.5–2 нм. В платино-хромовой системе PtCr/C размеры частиц платины увеличиваются, что сопровождается снижением конверсии бициклогексила. Напротив, в трехкомпонентных катализаторах PtNiCr/C размеры частиц платины уменьшаются, что приводит к росту конверсии. Все эти катализаторы объединяет то, что на их электронных микрофотографиях не разрешается кристаллическая решетка, что говорит о рентгеноаморфности частиц платины. Напротив, в платино-никелевой системе PtNi/C частицы платины обладают законченной кристаллической структурой. При этом наблюдается резкий рост их средних размеров, а также образование никель-платиновых NiCr-сплавов, что коррелирует с сильным падением конверсии бициклогексила [38–40].

Анализ данных РФЭС показывает, что платина в платино-никелевом катализаторе PtNi/C находится в основном в незаряженном состоянии. На спектрах катализаторов с рентгеноаморфными частицами основное состояние платины характеризует компонента с энергией связи около 72 эВ, что заметно больше, чем для объемной металлической платины. Такой большой сдвиг обычно связывают с эффектами, вызванными малыми размерами частиц, или с переносом электронов от частиц платины к углеродному носителю. В нашем исследовании при изменении размеров частиц платины положение данной компоненты на спектрах разных катализаторов не менялось. Это означает, что при взаимодействии платины с сибунитом происходит образование электронодефицитной платины Pt<sup>δ+</sup>, частицы которой формируют незавершенную поликристаллическую структуру [38–40]. При добавлении второго металла конверсия бициклогексила понижается по сравнению с платинированным сибунитом на обоих двухкомпонентных катализаторах PtNi/C и PtCr/C. Это происходит как при высоком содержании частиц электронодефицитной платины, так и при большом количестве незаряженных частиц. Наибольшая конверсия достигается на трехкомпонентных катализаторах, в которых соотношение между незаряженной и электронодефицитной платиной близко к паритетному. При этом можно заметить небольшое различие в положении компоненты хрома на спектрах никель-хромовых систем с Pt и без нее, что может быть связано с влиянием на платину никеля и хрома при их совместном присутствии.

О взаимодействии металлов друг с другом и с носителем можно также судить по характеру изменения профилей ТПВ. В среде водорода углеродный носитель сибунит проявляет склонность к реакции гидрогенизации. При нанесении на сибунит платины, никеля и хрома максимум пика, отвечающего данному процессу, смещается в сторону низких температур, по-видимому, из-за каталитического эффекта металла [38–40]. На профиле ТПВ платино-никелевого катализатора интенсивность данного пика существенно падает, что коррелирует с резким уменьшением содержания электронодефицитной платины на спектрах РФЭС. Это, вероятно, говорит о блокировке взаимодействия частиц платины и никеля с углеродным носителем при их совместном присутствии.



В никель-хромовом катализаторе, а также тройных системах подобного снижения не наблюдается. В то же время, по сравнению с соответствующими однокомпонентными системами, наблюдается смещение в сторону низких температур пиков, характеризующих процессы, связанные с восстановлением хрома и никеля.

Метод магнитометрии также показывает снижение температуры Кюри на трехкомпонентных катализаторах относительно однокомпонентных никелевых катализаторов [38–40]. Известно, что для ферромагнитных металлов подобный эффект происходит при внедрении в их структуру немагнитных элементов, в нашем случае – хрома в никель. Это же подтверждают данные, полученные методами РФА и электронной микроскопии высокого разрешения. На дифрактограммах двух- и трехкомпонентных катализаторов наблюдается смещение положения рефлексов никеля 111 и 200 в сторону меньших углов по сравнению с однокомпонентным никелевым катализатором [38–40]. Поскольку положение этих линий не совпадает ни с одним из рефлексов хрома и платины, то подобный сдвиг можно объяснить только увеличением параметров кристаллической решетки в результате образования твердого раствора замещения хрома в никеле. На электронных микрофотографиях высокого разрешения никель-хромовых катализаторов значения расстояний плоскостей 111 и 200 также превосходят таковые в однокомпонентном никелевом катализаторе. При этом рассчитанные по нормали значения межплоскостных расстояний соответствуют тем, что были получены методом дифракции электронов [38–40].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные при разработке катализатора данные показывают, что, несмотря на относительную инертность, современные углеродные носители способны улучшать активность катализаторов благодаря изменению химического состава поверхности. Ключевую роль в повышении активности трехкомпонентных систем играет образование никель-хромовых твердых растворов. Поскольку работа выхода электронов для никеля и хрома ниже, чем для платины, то при взаимодействии платины с никель-хромовым сплавом происходит перенос электронной плотности со сплава на платину, что приводит к увеличению содержания незаряженной платины и способствует достижению ее оптимального соотношения с электронодефицитной платиной [38–40]. С другой стороны, образование термодинамически более стабильного никель-хромового сплава препятствует появлению платино-никелевого сплава, что исключает дезактивацию частиц платины никелем и повышает ее дисперсность. Все вместе

приводит к росту конверсии на трехкомпонентных катализаторах в реакции дегидрирования бициклогексила.

На основе используемых в работе методологических подходов к прогнозированию и практическому обоснованию определения компонентов системы субстрат–катализатор углеводородная пара бифенил–бициклогексил вместе с катализатором 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C предложена в качестве основы для хранения химически связанного водорода и его выделения. Удельная активность данной триметаллической системы в реакции дегидрирования бициклогексила составляет  $1139 \text{ ммоль}_{\text{H}_2} \text{ г}_{\text{Pt}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$  и приближается к удельной активности в реакции дегидрирования моноциклических углеводородов (циклогексан, металициклогексан) на катализаторах 3.82 мас. % Pt/AC с гораздо большим содержанием платины ( $1800$  и  $1700 \text{ ммоль}_{\text{H}_2} \text{ г}_{\text{Pt}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$  соответственно), а также существенно превосходит этот показатель для декалина ( $460 \text{ ммоль}_{\text{H}_2} \text{ г}_{\text{Pt}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ ) [5]. Предложенный катализатор способен обеспечить в реакции дегидрирования конверсию бициклогексила и селективность по бифенилу не менее 95% за один цикл гидрирования–дегидрирования без образования побочных продуктов реакций крекинга и гидрогенолиза.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tour J.M., Kittrell C., Colvin V.L.* // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 871.
2. *Shafiee S., Topal E.* // Energy Policy. 2009. V. 37. P. 181.
3. *Balat M., Balat H.* // Appl. Energy. 2009. V. 86. P. 2273.
4. *Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 289.
5. *Biniwale R.B., Rayalu S., Devotta S., Ichikawa M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 360.
6. *Bourane A., Elanany M., Pham T.V., Katikaneni. S.P.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 23075.
7. *Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 191. (*Yaroslavtsev A.B., Dobrovolsky Ju.A., Schaglaeva N.S., Frolova L.A., Gerasimova E.V., Sanginov E.A.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. P. 191.)
8. *Кустов Л.М., Каленчук А.Н., Богдан В.И.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 897. (*Kustov L.M., Kalenchuk A.N., Bogdan V.I.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 897.)
9. *Zittel A.* // Mater. Today. 2003. V. 9. P. 24.
10. *Von Helmolt R., Eberle U.* // J. Power Sour. 2007. V. 165. P. 833.
11. *Stroman R.O., Schuette M.W., Swider-Lyons K., Rodgers J.A., Edwards D.J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 11279.

12. *Van den berg A.W.C.* // Chem. Commun. 2008. V. 1. P. 668.
13. *Benard P., Chahine R.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2001. V. 26. P. 849.
14. *Durbin D.J., Malardier-Jugroot.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 14595.
15. *Soloveichik G.L., Gao Y., Rijssenbeek J.R., Andrus M., Knia-janski S., Bowman R.C., Jr., Hwang S.-J., Zhao J.-C.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 916.
16. *Pez G.P., Scott A.R., Cooper A.C., Cheng H.* US patent 7101530 (Air Products and Chemicals, Inc), 2005.
17. *Wang B., Froment G.F., Goodman W.D.* // J. Catal. 2008. V. 253. P. 239.
18. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M.* // Fuel. 2020. V. 280. P. 118625.
19. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M.* // Fuel Proc. Techn. 2018. V. 169. P. 94.
20. *Ribeiro da Silva M.A.V., Santos L.M.N.B.F., Spencer S., Lima L.M.* // J. Chem. Thermodynamics. 2008. V. 40. P. 375.
21. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 6191.
22. *Webb P.A., Orr C.* Analytical Methods in Fine Particle Technology. 1st Edition. Micromeritics Instrument, 1997.
23. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2000. V. 42. P. 309.
24. *Saveleva V.A., Papaefthimiou V., Daletou M.K., Doh W.H., Ulhaq-Bouillet C., Diebold M.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 15930–15940.
25. *Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 648. (*Kachala V.V., Khet-chyan L.L., Kashin A.S., Orlov N.V., Grachev A.A., Za-lesskiy S.S.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. P. 648.)
26. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 605. (*Chernavsky P.A., Pankina G.V., Lunin V.B.* // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. P. 605.)
27. *Campbell C.T., Campbell J.M., Dalton P.J., Henn F.C., Rodriguez J.A., Seimanides S.G.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 806.
28. *Campbell J.M., Seimanides S.G., Campbell C.T.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 815.
29. *Rodriguez J.A., Campbell C.T.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 826.
30. *Henn F.C., Dalton P.J., Campbell C.T.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 836.
31. *Kariya N., Fukuoka A., Utagawa T., Sakuramoto M., Got Y., Ichikawa M.* // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 247. P. 247.
32. *Kariya N., Fukuoka A., Ichikawa M.* // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 233. P. 91.
33. *Smith C.E., Biberian J.P., Somorjai, G.A.* // J. Catal. 1979. V. 57. P. 426.
34. *Stakheev A.Yu., Gabrielson P., Gekas I., Teleguina N.S., Bragina G.O., Tolkachev N.N., Baeva G.N.* // Top. Catal. 2007. V. 42–43. P. 143.
35. *Каленчук А.Н., Богдан В.И., Богородский С.Е., Ку-стов Л.М.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 213. (*Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Bogorodskii S.E., Kustov L.M.* // Kinet. Catal. 2016. V. 57. P. 219.)
36. *Kustov L.M., Kalenchuk A.N., Dunaev S.F., Bogdan V.I.* // Mend. Commun. 2019. V. 29. P. 25.
37. Open database [www.dpva.ru](http://www.dpva.ru)
38. *Каленчук А.Н., Маслаков К.И., Богдан Т.В., Чернав-ский П.А., Богдан В.И.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2021. Т. 2. С. 323. (*Kalenchuk A.N., Maslakov K.I., Bogdan T.V., Chernavskiy P.A., Bogdan V.I.* // Rus. Chem. Bull. Int. Ed. 2021. V. 70. P. 323329.)
39. *Богдан Т.В., Каленчук А.Н., Максимов С.В., Богдан В.И.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 426. (*Bogdan T.V., Kalenchuk A.N., Maksimov S.V., Bogdan V.I.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 523.)
40. *Bogdan V.I., Kalenchuk A.N., Chernavsky P.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Kustov L.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.208>

## Catalytic Storage Systems of Chemically Bound Hydrogen

A. N. Kalenchuk<sup>1, 2, \*</sup> and V. I. Bogdan<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup> Chemistry Department, Moscow State University, 1 Leninskie Gory, bldg. 3, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup> Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, 47 Leninsky pr., Moscow 119991 Russia

\*e-mail: [akalenchuk@yandex.ru](mailto:akalenchuk@yandex.ru)

\*\*e-mail: [vibogdan@gmail.com](mailto:vibogdan@gmail.com)

The current state of research and development in the field of systems of accumulation, storage, transportation and generation of hydrogen is considered. The basic requirements for hydrogen storage systems for mobile and stationary applications are formulated. The analysis of hydrogen accumulation, storage and release systems based on physical (liquefaction and compression), physicochemical (metal hydrides and adsorption materials) and chemical types of hydrogen interaction with the storage material is given. The results of a comparative thermodynamic and kinetic study of the dehydrogenation of polycyclic naphthenes on promoted Pt-supported catalysts are presented. The physicochemical processes of the formation of highly selective active phases of hydrogenation–dehydrogenation catalysts are considered.

**Keywords:** hydrogen storage, hydrogen transportation, dehydrogenation, hydrogenation, Pt/C