

УДК 544.47, 544.478, 544.478.1

DOI: 10.15372/KhUR20150608

Исследование метанирования носителя в катализаторах синтеза аммиака Ru/Сибунит и Ru–Cs/Сибунит

К. Н. ИОСТ, В. Л. ТЕМЕРЕВ, Н. С. СМИРНОВА, Д. А. ШЛЯПИН, Ю. В. СУРОВИКИН, М. В. ТРЕНИХИН, Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА, Н. Б. ШИТОВА, П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ

Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: kristusy@mail.ru

Аннотация

Исследована термохимическая устойчивость углеродного носителя Сибунита в катализаторах низкотемпературного синтеза аммиака Ru/Сибунит и Ru–Cs/Сибунит. Для образцов Ru и Ru–Cs получены кривые термопрограммируемого восстановления (метанирования). Показано, что для непрототированных катализаторов реакция образования метана начинается при 350 °С, тогда как для Ru–Cs/Сибунит начало образования CH_4 смещается в более высокотемпературную область, а количество образовавшегося метана уменьшается в ходе эксперимента. На основании полученных данных выдвинуто предположение о роли оксида цезия в ингибировании процесса метанирования.

Ключевые слова: Сибунит, рутений, цезий, низкотемпературный синтез аммиака, метанирование

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе рутения, нанесенного на углеродные носители, хорошо зарекомендовали себя и широко используются в качестве активных каталитических систем в таких процессах, как низкотемпературный синтез аммиака [1, 2], синтез Фишера – Тропша [3], в реакциях гидрирования и метанирования смеси CO/CO_2 [4], а также превращения биомассы в метан в сверхкритической воде [5]. Основным недостатком этих систем – недостаточная стабильность носителя в восстановительных условиях при высоких температурах.

Процесс газификации углеродного носителя, катализируемый в присутствии нанесенного рутения, изучен слабо. Известно, что в присутствии нанесенных металлов платиновой группы в атмосфере водорода (при температурах порядка 200–400 °С) индуцируется спилловер атомарного водорода в результате диссоциативной адсорбции H_2 на поверхности металлических частиц [6–8]. В присутствии

нанесенного рутения при повышенных температурах водород взаимодействует с поверхностным углеродом, образуя метан. Этот процесс протекает в три последовательных этапа [9]:

1) взаимодействие углерода с частицами металлического рутения с разрывом связей C–C и растворением углерода в частицах Ru;

2) объемная и поверхностная диффузия углерода в рутении;

3) взаимодействие между углеродом и водородом на границе раздела “газ – Ru” и образование метана.

Известно, что рутений и углерод образуют довольно устойчивые композиты. В таких композитах рутений преимущественно содержится в виде частиц размером ~2 нм, окруженных по периметру турбостратными углеродными слоями с расстоянием между ними ~3.4 Å (в графите 3.34 Å) [10]. Вероятно, такой углерод может легко гидрироваться водородом, активированным на рутении. Заметим, что реакция метанирования углеродного носителя влечет за собой изменение структуры и текстуры углеродного материала, спе-

кание частиц металла и в конечном счете – снижение каталитической активности и разрушение катализатора [11, 12].

Выбор метода по снижению газификации носителя во многом зависит от условий процесса, в котором используется катализатор, а также от природы активного компонента катализатора. В некоторых работах, посвященных нанесенным рутениевым катализаторам на углеродных носителях для низкотемпературного синтеза аммиака, описан ряд способов, направленных на снижение степени метанирования углеродного носителя. Первый – это предварительная обработка самого носителя, обычно при высоких температурах (до 1900 °С) в инертной атмосфере [13]. При этом возрастает доля устойчивой к метанированию графитовой составляющей углеродного носителя и снижается доля реакционноспособного аморфного углерода, более активного в метанировании. Формирование дисперсных металлических частиц рутения на носителе в основном осуществляется на этапе восстановления, в ходе которого подложка метанируется наиболее интенсивно по сравнению с дальнейшими этапами синтеза катализатора. Как следствие, второй метод снижения степени метанирования носителя – это варьирование температуры и длительности восстановления нанесенного рутения с учетом природы предшественника активного компонента и структуры носителя [13]. Третий способ регулирования скорости процесса метанирования углеродного носителя заключается в выборе наиболее эффективного промотора и его предшественника, в его нанесении и в подборе условий термической обработки. В качестве промотора для катализаторов процесса синтеза аммиака чаще всего используются щелочные и щелочноземельные металлы.

Цель данной работы – исследование устойчивости к метанированию нанесенных на Сибунит рутениевых катализаторов в зависимости от удельной поверхности носителя и наличия промотора. В качестве элемента-промотора выбран цезий [13–17]. В ходе работы приготовлены образцы Ru/Сибунит и Ru–Cs/Сибунит с разной удельной поверхностью исходного носителя и проведены испытания на их устойчивость к метанированию в токе водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В качестве носителя использован углеродный композит Сибунит [18] – мезопористый материал с $S_{\text{БЭТ}} = 300$ и $542 \text{ м}^2/\text{г}$. Фракцию 0.4–0.8 мм исходного носителя предварительно отмывали от углеродной пыли дистиллированной водой и высушивали при 120 °С на воздухе в течение 3 ч.

В качестве предшественника рутения использован аммиачнохлоридный комплекс двухвалентного рутения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_m]\text{Cl}_p$, полученный из RuOHCl_3 . К 0.5 г гидроксохлорида рутения прибавляли 0.71 г гидроксилamina сернокислого, 1.2 г карбамида и 15 мл воды, после чего суспензию кипятили на протяжении 3 ч. При этом RuOHCl_3 полностью растворялся, образуя катионный комплекс рутения (II) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_m]\text{Cl}_p$ ($n = 5-6$, $m = 0-1$, $p = 1-2$) [14].

Для уменьшения содержания хлора, снижающего активность катализаторов в синтезе аммиака, образовавшийся комплекс рутения пропускали через анионит марки АВ-17-8 в ОН-форме. После получения интенсивно окрашенного раствора $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_m](\text{OH})_p$ колонку промывали водой. Полученный разбавленный раствор объединяли с основным раствором и упаривали до 30–40 мл, что соответствовало конечному раствору с концентрацией Ru 20–25 мг/мл.

Для получения нанесенного рутениевого катализатора навеску Сибунита (5 г) пропитывали водным раствором $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_m](\text{OH})_p$, сушили при 120 °С на воздухе в течение 3 ч, затем восстанавливали при 450 °С в течение 4 ч в токе водорода. Для приготовления модифицированного цезием рутениевого катализатора образец 4 % Ru/Сибунит пропитывали водным раствором CsNO_3 , исходя из молярного соотношения Cs/Ru = 2.5, высушивали при 120 °С в течение 3 ч на воздухе, после чего его активировали сначала в токе Ar при 350 °С (2 ч), затем в токе H_2 при 350 °С (2 ч). Исследованы четыре образца (табл. 1).

Определение термической стабильности носителя в восстановительной атмосфере

Испытания образцов на стабильность в восстановительной среде проводили в токе во-

ТАБЛИЦА 1

Катализаторы Ru/Сибунит и Ru–Cs/Сибунит

Образцы	Состав	$S_{\text{БЭТ}}$ исходного носителя, м ² /г	Методика приготовления
Ru/Sib-300	4 % Ru/Сибунит	300	Нанесение рутения, сушка при 120 °С, восстановление в H ₂ (450 °С, 4 ч)
Ru–Cs/Sib-300	4 % Ru–13.6 % Cs/Сибунит	300	То же, после нанесения промотора, сушки, активации в Ag (350 °С, 2 ч), восстановления в H ₂ (350 °С, 2 ч)
Ru/Sib-542	4 % Ru/Сибунит	542	Нанесение рутения, сушка при 120 °С, восстановление в H ₂ (450 °С, 4 ч)
Ru–Cs/Sib-542	4 % Ru–13.6 % Cs/Сибунит	542	То же, после нанесения промотора, сушки, активации в Ag (350 °С, 2 ч), восстановления в H ₂ (350 °С, 2 ч)

дорода (расход 60 мл/мин) в стальном капиллярном реакторе с неподвижным слоем, навеска катализатора 0.1 г. Для удаления адсорбированных на катализаторе примесей его предварительно термостатировали в течение 5 мин при 120 °С (скорость нагрева от 50 до 120 °С составляла 4 °С/мин). Далее температуру повышали до 500 °С за 10 мин. После первого эксперимента катализатор охлаждали в токе гелия; для каждой навески эксперимент повторяли дважды. Отбор проб после реактора осуществлялся каждые 15 с в автоматическом режиме. Хроматографический анализ продуктов (метана) проводили с использованием ДИП. Обработку хроматограмм проводили с помощью программы Gerard (“Газовая хроматография”, версия 02-06/03©1998 Vlasov Software), в качестве эталона при калибровке выбрана смесь метана (1 об. %) с водородом. На основании экспериментальных данных получали зависимости концентрации метана на выходе из реактора от температуры.

Определение дисперсности по хемосорбции СО

Для определения дисперсности металлов использовали метод импульсной хемосорбции СО. Дисперсность рутения в катализаторах определяли с помощью прибора VISORBchemo2 (Новосибирск). Перед экспериментом навеску катализатора (50 мг) восстанавливали в токе водорода при 300 °С (30 мин) со скоростью нагрева 25 °С/мин. Хемосорбцию проводили после охлаждения образца в инерт-

ном газе до комнатной температуры. Значения дисперсности и кажущегося размера частиц рассчитывали с учетом линейной хемосорбции СО на рутении (стехиометрический коэффициент СО/Ru = 1 : 1) [19].

Определение удельной поверхности

Измерение удельной поверхности носителей и образцов катализаторов проводили с использованием прибора Sorpty-1750 (Carlo Erba) методом БЭТ по однотоочечной адсорбции азота при давлении $P = 135$ торр и температуре 77 К. Значение адсорбционной площади молекулы N₂ в заполненном монослое считали равным 0.162 нм². Относительная погрешность составила $\Delta = \pm 4$ %.

Рентгенофазовый анализ

Исследование методом рентгенофазового анализа выполнено с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker) в CuK_α-излучении (длина волны 0.15406 нм) с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye. Использованы следующие режимы измерения: шаг сканирования – 0.05°, время накопления сигнала – 2 с, напряжение и ток накала 40 кВ и 40 мА соответственно. Область сканирования $2\theta = 5-100^\circ$. Расшифровка полученных дифрактограмм проведена с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2, 2006 г.

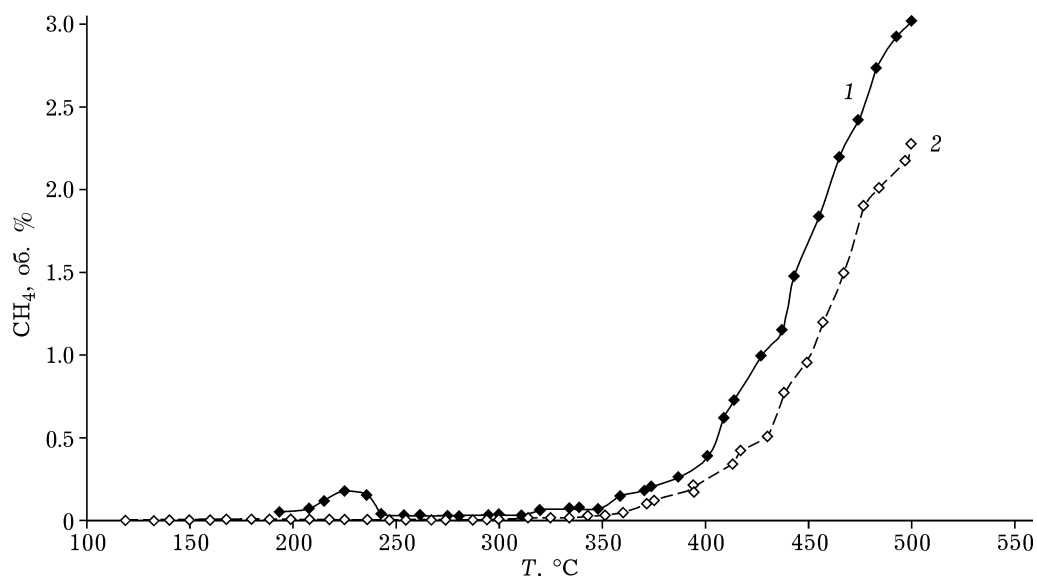


Рис. 1. Кривая метанирования для образца 4 % Ru/Сибунит ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$): 1 – “свежий” образец, 2 – повторное испытание в реакции метанирования.

Электронная микроскопия

Электронно-микроскопическое исследование образцов проводили с использованием электронного микроскопа JEM-2100 Jeol (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.145 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 Oxford Instruments. Суспензии образцов в спирте предварительно подвергали ультразвуковому диспергированию (УЗДН-2Т) и далее наносили на углеродную подложку, закрепленную на медной сетке.

Калибровка линейных размеров при измерениях диаметра частиц осуществлялась по кристаллической решетке частиц золота. При этом погрешность измерения линейных размеров на электронно-микроскопических изображениях не превышала 0.02 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние повторного проведения эксперимента

Экспериментальные данные показали, что исходный Сибунит не подвергается газификации в токе водорода в интервале температур 400–800 °С, т. е. его метанирование – это каталитическая реакция, протекающая в присутствии нанесенного рутения, который активирует водород и углерод.

В табл. 2 приведены данные по термической стабильности катализаторов Ru/Сибунит и Ru–Cs/Сибунит на Сибунитах с разной удельной поверхностью. Для каждого образца термообработку водородом в режиме ТПВ проводили дважды (рис. 1).

Для “свежего” непротомированного образца 4 % Ru/Сибунит ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) образование метана начинается уже при 200 °С, затем несколько замедляется после 250 °С, а при 360–390 °С концентрация образующегося метана начинает расти и достигает почти 3.02 об. % при 500 °С. По-видимому, после приготовления образца и его выгрузки на воздух рутений окисляется до оксидов, а поверхность Сибунита – до карбонатно-карбоксилатных и фенольных групп. Именно их метанирование обуславливает появление на кривой для “свежего” образца максимума концентрации метана в интервале 200–250 °С. Для этого же образца, испытанного повторно, начало образования метана смещается в более высокотемпературную область, и в интервале 200–370 °С метан в выходящем газе отсутствует. Его образование наблюдается при температуре выше 370 °С, при этом количество метана заметно уменьшается по сравнению со “свежими” образцами. Так, если для “свежего” образца содержание CH_4 в выходящем газовом потоке при 430 °С составляет примерно 1.5 %, то для повторно испытанного катали-

ТАБЛИЦА 2

Характеристики процесса метанирования для образцов катализаторов Ru и Ru-Cs

Показатели	Ru/Sib-300	Ru-Cs/Sib-300	Ru/Sib-542	Ru-Cs/Sib-542
<i>Эксперимент № 1</i>				
Концентрация CH ₄ при 500 °С, об. %	3.02	2.52	2.58	2.29
Выход CH ₄ , г/г образца	0.022	0.029	0.019	0.023
Потеря углерода, %	0.016	0.022	0.014	0.018
<i>Эксперимент № 2</i>				
Концентрация CH ₄ при 500 °С, об. %	2.28	1.63	2.35	1.80
Выход CH ₄ , г/г образца	0.014	0.009	0.015	0.012
Потеря углерода, %	0.011	0.007	0.012	0.009

затора при этой же температуре оно достигает только ~0.5 %. Возможно также, что в первом эксперименте в интервале 200–250 °С происходит метанирование углерода, непосредственно контактирующего с рутением.

Влияние текстуры носителя и введения промотора на процесс метанирования Сибунита

Из данных табл. 2 и рис. 2 следует, что для промотированных цезием образцов на обоих носителях начало образования метана смещается в более высокотемпературную область, снижаются его концентрации в выходящем газе, уменьшаются общий выход метана и потери углерода (в пересчете на 1 г

образца катализатора) по сравнению с катализаторами без промотора. Следовательно, можно заключить, что промотор (в нашем случае Cs_xO_y) повышает устойчивость Сибунита в катализаторе к метанированию. Это предположение согласуется с литературными данными. В работе [15] на основании экспериментальных данных показано, что такие промоторы, как Ва и Cs, повышают устойчивость к метанированию активированного углерода и устойчивость к спеканию рутения. Авторы [15, 16] сообщают, что ВаО может располагаться на дефектах (ступеньках) нанесенных кристаллов рутения, ингибируя диссоциативную адсорбцию Н₂ и понижая таким образом степень метанирования углеродного

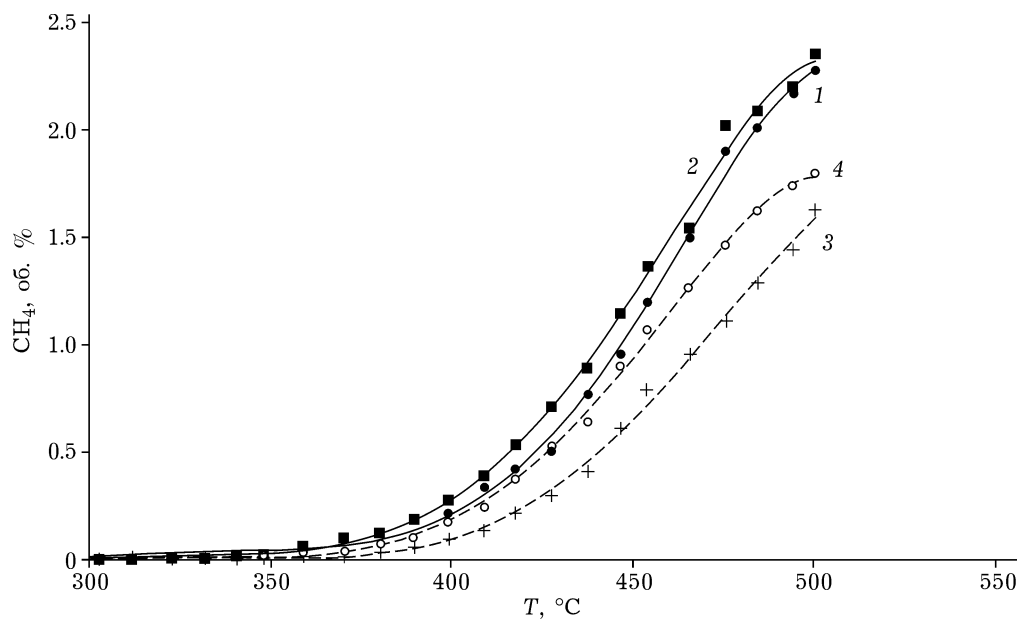


Рис. 2. Кривые метанирования для образцов Ru/Sib-300 (1), Ru/Sib-542 (2), Ru-Cs/Sib-300 (3), Ru-Cs/Sib-542 (4).

носителя. Они указывают, что введение цезия приводит к уменьшению спекания рутения, но не объясняют, почему цезий предотвращает газификацию носителя. Следует отметить, что Cs несколько в большей степени стабилизирует катализатор Ru–Cs с $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ по сравнению с катализатором с большей удельной поверхностью носителя ($542 \text{ м}^2/\text{г}$). По-видимому, с увеличением удельной поверхности углеродного носителя возрастает дисперсность нанесенного рутения, который в большей мере активует водород. Другая причина может быть связана с тем, что данного количества промотора недостаточно, чтобы закрыть поверхность Сибунита с удельной поверхностью $542 \text{ м}^2/\text{г}$, в отличие от образца с $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, поэтому он сильнее подвергается метанированию.

Дисперсность рутения

Дисперсность и размер частиц рутения в катализаторах определяли по хемосорбции CO импульсным методом. Изучение непрототированных катализаторов Ru/Сибунит, приготовленных на Сибунитах с $S_{уд}$, равной 300 и $542 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 3, образцы Ru/Sib-300 и Ru/Sib-542 соответственно), показало, что дисперсность рутения на носителе большей удельной поверхностью несколько выше (21 и 15 % соответственно). Это может быть связано с большей величиной удельной поверхности исходного Сибунита.

Для прототированных образцов Ru–Cs/Sib-300 и Ru–Cs/Sib-542 дисперсность рутения снижается. Это может быть связано либо со спеканием рутения в ходе нанесения промотора и последующей термической обработки, либо с частичной блокировкой рутения нанесенным промотором. Маловероятно, что метанирование в условиях термической об-

работки прототированного катализатора (H_2 , $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч) может существенно изменить структуру носителя и дисперсность рутения, поэтому уменьшение дисперсности, скорее всего, обусловлено его частичной блокировкой промотором. Это согласуется с тем, что удельная поверхность катализаторов после нанесения промотора в обоих случаях значительно уменьшается (см. табл. 3). Относительно небольшое изменение дисперсности рутения при существенном снижении удельной поверхности катализатора означает, что промотор в основном располагается на носителе отдельно от активного компонента, и лишь небольшая его часть находится в непосредственном контакте или покрывает частицы рутения, обеспечивая значительное увеличение атомной каталитической активности образца в реакции синтеза аммиака [17]. В этом случае можно согласиться с предположением авторов [15], что по сравнению с барием и калием цезий более равномерно распределен по поверхности катализатора, а его роль заключается в предотвращении миграции активных центров Ru, что замедляет процессы спекания активного компонента.

Структурные особенности носителей и катализаторов

Изменения, происходящие с носителем в ходе нанесения рутения, промотора и температурной обработки при синтезе катализатора, исследованы методом РФА на образцах исходного Сибунита с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$, образцах с нанесенным цезием и рутением, а также на катализаторе 4 % Ru–13.6 % Cs/Сибунит ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$).

Для всех исследованных образцов наблюдаются рефлекссы, характерные для Сибунита. В табл. 4 приведены рассчитанные значе-

ТАБЛИЦА 3

Дисперсность, размер частиц и удельная поверхность образцов исследуемых катализаторов Ru и Ru–Cs

Показатели	Ru/Sib-300	Ru–Cs/Sib-300	Ru/Sib-542	Ru–Cs/Sib-542
D , %	15	12	21	16
d_{Ru} , нм	8.8	10.4	6.6	7.9
$S_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$	300 ± 15	138 ± 7	542 ± 28	379 ± 19

ТАБЛИЦА 4

Микроструктурные характеристики образцов

Образцы	d_{002} , Å	c , Å	L_c , Å
Исходный Сибунит ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$)	3.47	6.93	26
13.6 % Cs/Сибунит	3.46	6.91	32
4 % Ru/Сибунит	3.47	6.93	29
4 % Ru–13.6 % Cs/Сибунит	3.46	6.91	25

ния межплоскостного расстояния базального рефлекса 002 (d), постоянных решетки (c), размера кристаллитов в направлении оси c (L_c) для различных образцов Сибунита. Кристаллических фаз, содержащих Cs, не обнаружено, что может быть связано с присутствием цезия в виде смеси нестехиометрических оксидов [20]. Тем не менее о наличии в образцах нанесенных компонентов можно косвенно судить по уменьшению интенсивности пиков Сибунита. Для образцов, содержащих нанесенные металлы, пики Сибунита сильно размываются с увеличением угла дифракции, что может быть связано с увеличением степени турбостратного разупорядочения. Отсутствие на дифрактограммах пиков рутения может быть обусловлено разупорядоченной структурой рутения за счет его взаимодействия с углеродом и относительно высокой дисперсностью металла.

Авторы [16] показывают, что щелочные промоторы, в частности Cs и K, могут взаимодействовать с углеродным носителем и образовывать интеркалированные соединения с графитом при термообработке в H_2 , изменяя электрофизические свойства носителя. Так как параметры структуры Сибунита остаются неизменными (наблюдаемые отличия находятся в пределах погрешности, см. табл. 4), образование интеркалированных соединений зафиксировать методом РФА не удалось.

На снимках катализатора 4 % Ru–13.6 % Cs/Сибунит ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$), полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 3), более темные области соответствуют нанесенному рутению и/или промотору, а светлые – носителю. Нанесенные компоненты присутствуют в виде частиц округлой формы с размерами 5–8 нм.

Для нескольких областей проведено элементное картирование. Показано (рис. 4), что

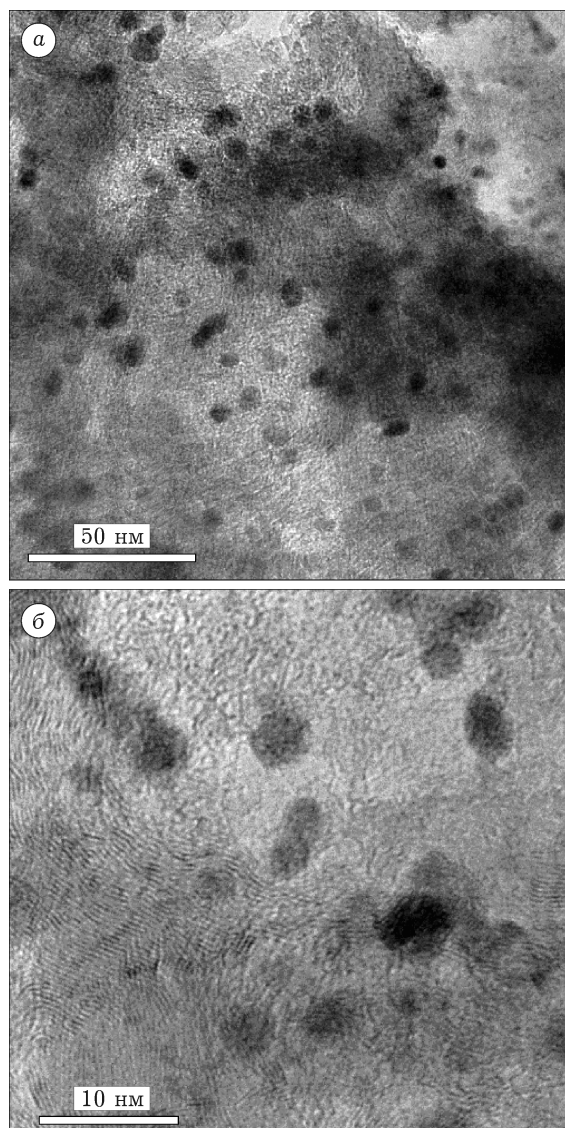


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ для катализатора 4 % Ru–13.6 % Cs/Сибунит ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$).

активный компонент и промотор располагаются равномерно. Результаты элементного анализа с участка катализатора (см. рис. 4, а) показывают, что наряду с рутением и цезием в образце содержится некоторое количество кислорода, относящегося к оксидам цезия. По данным электронной микроскопии, рутений находится в катализаторе в виде металла и оксида рутения RuO_2 . Набор межплоскостных расстояний свидетельствует о том, что промотор в катализаторе находится в виде смеси оксидов Cs_xO_y , где $x/y = 2.7\text{--}3.6$, согласно [20]. Присутствие диоксида рутения и набора оксидов цезия обусловлено поглощением кисло-

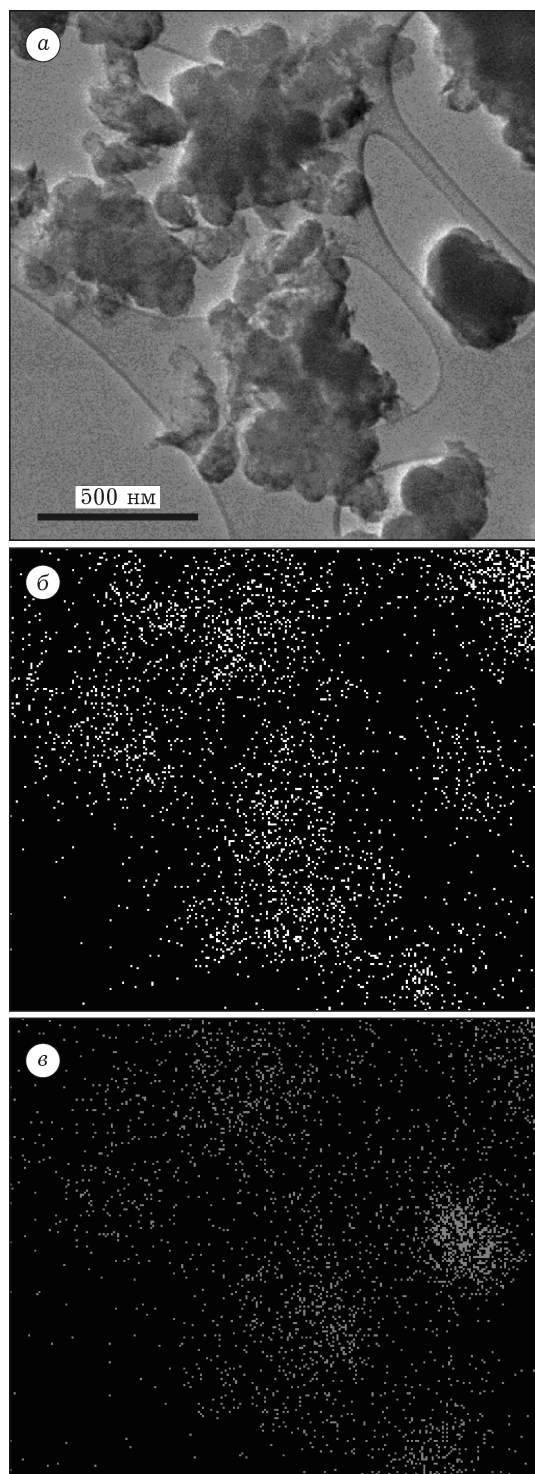


Рис. 4. Микрофотография ПЭМ образца 4 % Ru–13,6 % Cs/Сибунит ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) (а) и соответствующее ей элементное картирование: б – рутений; в – цезий.

рода при проведении операций с восстановленным образцом на воздухе.

Согласно литературным данным, точный механизм воздействия промоторов (К, Ва, Cs, Sm),

ТАБЛИЦА 5

Элементный состав участка образца 4 % Ru–13,6 % Cs/Сибунит (по данным ЭДА, рис. 4, а)

Элементы	Мас. %	Ат. %
С	93,2	98,1
О	1,8	1,4
Ru	1,7	0,2
Cs	3,3	0,3
Σ	100,0	100,0

приводящий к уменьшению метанирования, до конца не выяснен и, вероятно, специфичен для каждого из промоторов. В частности, известно, что оксид бария может частично закрывать участки рутения – активные центры для активации водорода [16]. С другой стороны, по данным [12], введение промоторов (калий, барий, самарий) уменьшает общее количество выделившегося метана за счет взаимодействия главным образом с носителем (образование карбидов $\text{Sm}_2\text{C}_{1-x}$ в случае самария [20] или интеркаляция ионов щелочных металлов в структуру графита [16]). В [12] также предполагается, что модифицирующий эффект от введения промотора заключается в снижении возможности перемещения радикалов C^* и CH^* на поверхность частиц рутения. Кроме того, не исключено, что контакт промотора с углеродным носителем приводит к изменению его электронных свойств, в частности снижается абсорбция водорода и увеличивается величина E_a десорбции водорода с рутения [12].

В литературных источниках информация о механизме влияния цезия на процессы метанирования в каталитических системах Ru/C достаточно скудна. В нашем случае изменений структурных параметров носителя, свидетельствующих об интеркаляции цезия, обнаружить не удалось. Так как цезий, согласно ПЭМ, распределен равномерно и имеет большую дисперсность, чем активный компонент, можно предположить следующее. Роль цезия как ингибитора метанирования заключается в том, что частицы промотора покрывают носитель, препятствуя тем самым взаимодействию атомарного водорода с поверхностным углеродом и подавляя процесс метанирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование термической стабильности носителя к метанированию в катализаторах Ru/Сибунит и Ru–Cs/Сибунит показало, что для непромотированных образцов реакция образования метана начинается уже при 350 °С. Для Ru–Cs/Сибунит начало образования метана смещается в более высокотемпературную область, снижается общее количество образовавшегося метана и уменьшается скорость его образования. Увеличение удельной поверхности носителя слабо влияет на степень его метанирования при разных температурах, что, по-видимому, обусловлено небольшими различиями в дисперсности активного компонента. Кроме того, это может свидетельствовать о преимущественном метанировании углерода, контактирующего с частицами рутения. Действие цезия как ингибитора метанирования, вероятно, связано с тем, что частицы промотора покрывают большую часть носителя, препятствуя взаимодействию атомарного водорода с углеродом поверхности и подавляя процесс образования метана на границе “газ–Ru”.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-90032 Бел_а).

Авторы выражают благодарность Г. Г. Савельевой за определение удельной поверхности носителей и катализаторов. Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Pat. 4,163,775 United Kingdom, 1979.
- 2 Pat. US 7115239 B2, 2003.
- 3 Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. С. 679.
- 4 Jiménez V., Sánchez P., Panagiotopoulou P., Valverde J. L., Romero A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. Vol. 390, No. 1–2. P. 35–44.
- 5 Azadi P., Khan S., Strobel F., Azadi F., Farnood R. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. Vol. 117–118. P. 330–338.
- 6 Розанов В. В., Крылов О. В. // *Усп. химии.* 1997. Т. 66, № 2. С. 117–130.
- 7 Еременко Н. К., Образцова И. И., Сименюк Г. Ю., Еременко А. Н. // *Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та.* 2013. № 5 (99). С. 6.
- 8 Аксенов И. А. Наноструктурированные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов: Дис. ... канд. хим. наук, 2014.
- 9 Goethel P. J., Yang R. T. // *J. Catal.* 1988. Vol. 111, No. 1. P. 220–226.
- 10 Шитова Н. Б., Цырульников П. Г., Шляпин Д. А., Барбашова П. С., Кочубей Д. И., Зайковский В. И. // *Журн. структ. химии.* 2009. Т. 50, № 2. С. 283–287.
- 11 Zeng H., Hihara T., Inazu K., Aika K.-I. // *Catal. Lett.* 2001. Vol. 76, No. 3–4. P. 193–199.
- 12 Zhu Y., Li X., Ji D., Liu H. // *Chinese J. Chem. Eng.* 2004. Vol. 12, No. 3. P. 384–387.
- 13 Forni L., Molinari D., Rossetti I., Pernicone N. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. Vol. 185, No. 2. P. 269–275.
- 14 Шляпин Д. А. Генезис катализатора синтеза аммиака Ru–Cs(K, Rb)/“Сибунит”: Дис. ... канд. хим. наук. Омск, 2006.
- 15 Rossetti I., Pernicone N., Forni L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. Vol. 208, No. 1–2. P. 271–278.
- 16 Rossetti I., Mangiarini F., Forni L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. Vol. 323. P. 219–225.
- 17 Raryg-Pilecka W., Miśkiewicz E., Jodzis S., Petryk J., Jomot D., Kaszkur Z., Karpicki Z., Kowalczyk Z. C. // *J. Catal.* 2006. Vol. 239, No. 2. P. 313–325.
- 18 Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Новосибирск: изд. ИК СО РАН, 1995. С. 518.
- 19 Bergeret G., Gallezot P. *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2008. P. 738–765.
- 20 Zhou C., Zhu Y., Liu H. // *J. Rare Earths.* 2010. Vol. 28, No. 4. P. 552–555.

