



(51) МПК
B01J 23/755 (2006.01)
C01B 6/04 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 23/755 (2006.01); *C01B 6/04* (2006.01); *B82B 3/00* (2006.01); *B01J 37/04* (2006.01); *B01J 37/18* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016123445, 15.06.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.06.2016

Дата регистрации:
10.07.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.06.2016

(45) Опубликовано: 10.07.2018 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
 Академика Семенова, 1, Федеральное
 государственное бюджетное учреждение науки
 Институт проблем химической физики
 Российской Академии наук (ИПХФ РАН),
 директору ИПХФ РАН, академику С.М.
 Алдошину

(72) Автор(ы):

Арбузов Артем Андреевич (RU),
 Можжухин Сергей Александрович (RU),
 Володин Алексей Александрович (RU),
 Фурсиков Павел Владимирович (RU),
 Тарасов Борис Петрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт проблем
 химической физики Российской Академии
 наук (ИПХФ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2426709 C2, 20.08.2011. RU
 2333150 C1, 10.09.2008. JP 60125249 A,
 04.07.1985.

(54) Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к никель-графеновому катализатору гидрирования, содержащему 10-25 мас. % нанокластеров никеля размером 2-5 нм, нанесенных на углеродные наночастицы. Причем в качестве носителя он содержит восстановленный оксид графита, представляющий собой чешуйки восстановленного оксида графита. Также изобретение относится к способу получения никель-графенового катализатора гидрирования, включающему диспергирование водного раствора соли никеля $Ni(CH_3COO)_2$ в

водной суспензии оксида графита. При этом водную дисперсию оксид графита - $Ni(CH_3COO)_2$ сушат лиофильно с последующим одновременным восстановлением оксида графита и никеля(II) водородом при 300-500°C. Технический результат – высокая эффективность катализатора с улучшением его функциональных характеристик (равномерно распределены нанометровые частицы никеля на поверхности носителя). 2 н.п. ф-лы, 2 ил., 4 пр.

RU 2 660 232 C1

RU 2 660 232 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 23/755 (2006.01)
C01B 6/04 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 23/755 (2006.01); *C01B 6/04* (2006.01); *B82B 3/00* (2006.01); *B01J 37/04* (2006.01); *B01J 37/18* (2006.01)

(21)(22) Application: **2016123445, 15.06.2016**(24) Effective date for property rights:
15.06.2016Registration date:
10.07.2018

Priority:

(22) Date of filing: **15.06.2016**(45) Date of publication: **10.07.2018** Bull. № 19

Mail address:

142432, Moskovskaya obl., g. Chernogolovka, pr-kt
Akademika Semenova, 1, Federalnoe
gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie nauki
Institut problem khimicheskoy fiziki Rossijskoj
Akademii nauk (IPKHF RAN), direktoru IPKHF
RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

**Arbuzov Artem Andreevich (RU),
Mozhzhukhin Sergej Aleksandrovich (RU),
Volodin Aleksej Aleksandrovich (RU),
Fursikov Pavel Vladimirovich (RU),
Tarasov Boris Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki Rossijskoj Akademii nauk
(IPKHF RAN) (RU)**

(54) **NICKEL-GRAPHENE HYDROGENATION CATALYST AND METHOD OF ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: separation; mixing.

SUBSTANCE: invention relates to a nickel-graphene hydrogenation catalyst containing 10–25% by weight of 2–5 nm nickel nanoclusters applied to carbon nanoparticles. And as a carrier, it contains reduced graphite oxide in the form of flakes reduced graphite oxide. Invention also relates to a process for the preparation of a nickel-graphene hydrogenation catalyst comprising dispersing an aqueous solution of a nickel salt, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, in an aqueous suspension

of graphite oxide. Aqueous dispersion of graphite oxide $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ is subjected to freeze-drying followed by simultaneous reduction of graphite oxide and nickel (II) with hydrogen at 300–500°C.

EFFECT: technical result is the high efficiency of the catalyst with the improvement of its functional characteristics (evenly distribution of nanometer nickel particles on the carrier surface).

2 cl, 2 dwg, 4 ex

Предлагаемое изобретение относится к области катализа - разработке эффективных катализаторов гидрирования и способу их получения - и может быть использовано при получении водород-аккумулирующих материалов на основе магния.

Среди всех видов химического топлива водород имеет наивысшую плотность запасенной энергии на единицу веса. Однако широкое применение водорода как экологически чистого топлива ограничено вследствие отсутствия надежных и безопасных систем его хранения и транспортировки. Идеальный материал как накопитель водорода должен содержать как можно больше водорода на единицу веса материала. Среди водород-аккумулирующих материалов одним из наиболее перспективных является магний и его сплавы. Гидрид магния содержит 7.6 мас. % водорода, что превышает водородоемкость других известных металлических систем, обратимо взаимодействующих с водородом в практически приемлемых условиях. Однако скорость поглощения и выделения водорода в системе Mg-H₂ низка. Поэтому для создания аккумуляторов водорода на основе магния необходимо разработать эффективные способы его гидрирования при приемлемых условиях. Одним из перспективных способов является использование различных катализаторов.

Известными катализаторами гидрирования магния являются переходные металлы и их соединения (галогениды, оксиды, нитриды и др.). Например, в [патент US 4402933] предлагается в качестве каталитической добавки в процессе гидрирования магния использовать Fe, Co или Ni. Гидрирование проводят в автоклаве при давлении от 10 до 30 атм и температуре 350-400°C. Степень превращения после 1 ч гидрирования составляет 60, 65 и 78% при использовании 10 мас. % Ni, Fe и Co, соответственно. Следует отметить, что никелевый катализатор наиболее активен и имеет высокую скорость в кинетической области.

Недостатками данных катализаторов является длительное время процесса и низкая циклическая стабильность.

Известен каталитический способ получения гидрида магния [патент US 7871537], в котором в качестве катализатора используются галогениды металлов (Ti, Cr, V, Fe, Ni, Nd и Zr). Для равномерного распределения катализатора порошок гидрида магния и галогенида металла обрабатывают в планетарной шаровой мельнице в инертной атмосфере в течение 0.5 ч с последующим дегидрированием при температуре 400°C. Степень гидрирования полученного композита Mg-галогенид составляет 75-79% при давлении 10 атм и температуре 300°C.

Недостатком данного технического решения является возможность образования вредных галогеноводородов.

В [патент US 4957727] предложены в качестве катализатора для получения гидрида магния хлориды металлов (например Fe, Cr, V, Co, Ni и др.), в присутствии которых и антрацена магний гидрируют водородом в среде тетрагидрофурана. Использование катализатора позволяет сократить время гидрирования до 48 ч и понизить температуру гидрирования до 52°C. Однако гидрирование происходит лишь при высоких давлениях (120-140 атм), а степень превращения составляет не более 42%.

Наиболее близким к заявляемому изобретению является катализатор, используемый в способе гидрирования магния, описанном в [патент RU 2333150]. Согласно этому способу процесс получения гидрида магния состоит из двух стадий: (1) механическая активация магния с добавкой катализатора при комнатной температуре и давлении водорода 1 атм в течение 1-2 ч; (2) нагревание полученного материала до 300°C в атмосфере водорода под давлением 5-10 атм в течение 1-2 ч. В качестве катализатора используют нанокристаллический порошок никеля или железа, или порошок кобальта

с размером частиц 3-10 нм, покрытых углеродом толщиной углеродного слоя 0.5-2 нм. Данный катализатор был выбран в качестве прототипа настоящего изобретения.

Согласно техническому решению, изложенному в описании патента-прототипа, катализатор представляет собой наночастицы металла, покрытые слоем углерода, которой предотвращает образование оксидной пленки на поверхности каталитической частицы. Однако слой углерода также препятствует доступу молекулярного водорода к поверхности катализатора, что значительно снижает скорость его диссоциации. При этом полностью провести гидрирование магния не удастся, так как в процессе механической активации происходит разрушение углеродного слоя катализатора и 3d-металл образует с материалом соединение (например, Mg_2Ni , если исходным материалом является магний, а в качестве катализатора берут нанокристаллический порошок никеля, покрытый углеродом), что приводит к деградации катализатора, и кинетика гидрирования значительно замедляется. Для полного гидрирования магния в способе-прототипе предлагается использование термообработки, что требует дополнительного нагрева. Описанные недостатки делают данный катализатор неприменимым в магниевых накопителях водорода многократного действия.

Задачей изобретения является создание высокоэффективного никель-графенового катализатора гидрирования, в котором частицы никеля имеют нанометровый размер и равномерно распределены на поверхности носителя.

Поставленная задача решается заявляемым никель-графеновым катализатором гидрирования, содержащим 10-25 мас. % наночастиц никеля, нанесенных на углеродный материал, в качестве которого он содержит восстановленный оксид графита.

Также задача решается способом получения никель-графенового катализатора гидрирования, включающим добавку водного раствора соли никеля $Ni(CH_3COO)_2$ к водной суспензии оксида графита, в котором водную суспензию оксид графита-Ni $(CH_3COO)_2$ сушат лиофильно с последующим одновременным восстановлением оксида графита и никеля(II) водородом при 300-500°C.

Сущность заявляемого изобретения заключается в следующем: никель-графеновый катализатор гидрирования содержит частицы никеля, имеющие размер 2-5 нм и равномерно распределенные на поверхности носителя - восстановленного оксида графита. Закрепление наночастиц никеля на восстановленном оксиде графита, обладающем высокой удельной поверхностью ($\sim 700 \text{ м}^2/\text{г}$), позволяет создать большое количество центров диссоциации водорода, а также предотвращает агломерацию частиц никеля. При этом наночастицы никеля не полностью покрыты слоем углерода как в способе-прототипе, что обеспечивает молекулярному водороду доступ к каталитической частице и увеличивает скорость его диссоциации. Таким образом, перечисленные выше отличительные от прототипа признаки позволяют сделать вывод о соответствии заявляемого технического решения критерию «новизна». Признаки, отличающие заявляемое техническое решение от прототипа, не выявлены в других технических решениях и, следовательно, обеспечивают заявляемому решению соответствие критерию «изобретательский уровень».

Заявляемый катализатор получают одновременным восстановлением оксида графита и никеля(II) из композита, предварительно приготовленного лиофильной сушкой водной дисперсии оксид графита-Ni $(CH_3COO)_2$. Для этого водную суспензию оксида графита, полученную по известной методике [Арбузов А.А. и др. Изв. АН, Серия химическая, 2013, №9, 1962], и рассчитанное количество $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 60 мин. Полученную смесь переносили в грушевидную

колбу объемом 1 л и замораживали, помещая колбу в сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом. Затем при помощи вакуумного насоса ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ атм), снабженного азотной ловушкой, при комнатной температуре откачивали пары воды, образующиеся над льдом, до полного высыхания смеси. Восстановление высушенной смеси проводилось в трубчатом реакторе диаметром 40 мм при температуре 300-500°C в токе H_2 (скорость потока 200 мл/мин) в течение 30 мин.

Ниже приведены примеры, иллюстрирующие способ получения этого катализатора с использованием оксида графита с элементным составом (мас. %): С 50.9, Н 2.5, О 46.6.

Пример 1. 30 г водной суспензии оксида графита с концентрацией 1.3 мас. % и 0.09 г $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч. Затем полученную смесь переносили в колбу объемом 1 л. Колбу охлаждали в жидком азоте до равномерной заморозки суспензии. Затем при помощи вакуумного насоса ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ атм) откачивали пары воды, образующиеся над льдом, до полного высыхания смеси при комнатной температуре. Восстановление высушенной смеси проводилось в трубчатом реакторе диаметром 40 мм при 400°C в потоке H_2 (скорость потока 200 мл/мин) в течение 30 мин. Полученный катализатор имел следующий состав (мас. %): С 62.0, Н 1.6, Ni 11.4, О - остальное.

Пример 2. 30 г водной суспензии оксида графита с концентрацией 1.3 мас. % и 0.18 г $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч. Затем полученную смесь переносили в колбу объемом 1 л. Колбу охлаждали в жидком азоте до равномерной заморозки суспензии. Затем при помощи вакуумного насоса ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ атм) откачивали пары воды, образующиеся над льдом, до полного высыхания смеси при комнатной температуре. Восстановление высушенной смеси проводилось в трубчатом реакторе диаметром 40 мм при 400°C в потоке H_2 (скорость потока 200 мл/мин) в течение 30 мин. Полученный катализатор имел следующий состав (мас. %): С 65.5, Н 2.1, Ni 16.2, О - остальное.

Пример 3. 30 г водной суспензии оксида графита с концентрацией 1.3 мас. % и 0.36 г $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч. Затем полученную смесь переносили в колбу объемом 1 л. Колбу охлаждали в жидком азоте до равномерной заморозки суспензии. Затем при помощи вакуумного насоса ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ атм) откачивали пары воды, образующиеся над льдом, до полного высыхания смеси при комнатной температуре. Восстановление высушенной смеси проводилось в трубчатом реакторе диаметром 40 мм при 400°C в потоке H_2 (скорость потока 200 мл/мин) в течение 30 мин. Полученный катализатор имел следующий состав (мас. %): С 59.2, Н 1.7, Ni 24.8, О - остальное.

Как видно из приведенных примеров, предложенный способ позволяет получать катализаторы на основе восстановленного оксида графита, содержащие по данным элементного анализа от 11.4 до 24.8 мас. % никеля. По результатам сканирующей электронной микроскопии (фиг. 1) определено, что полученные катализаторы представляют собой чешуйки восстановленного оксида графита с равномерно нанесенными нанокластерами никеля размером 2-5 нм.

Исследование нового катализатора в реакции гидрирования магния показало, что он эффективнее известных катализаторов этого процесса и применим для создания магниевых водород-аккумулирующих материалов.

Пример гидрирования магния с использованием 10 мас. % катализатора.

Пример 4. В сухом аргоновом боксе 1 г магниевых порошка, 0.110 г никелевого катализатора (полученного по Примеру 2) и 40 г стальных шаров загрузили в стальной стакан объемом 80 мл, вакуумировали до $1 \cdot 10^{-3}$ атм и заполняли водородом (чистотой 99.9999%) до достижения в системе давления 30 атм. Механохимический синтез проводили обработкой приготовленной смеси в планетарной шаровой мельнице при скорости вращения размольного стакана 500 об/мин. После каждого часа механохимической обработки помол останавливали и доводили давление водорода до 30 атм. Степень превращения Mg в MgH_2 составила 85% после 2 ч и 88% после 4 ч обработки.

На фиг. 2 приведены кривые гидрирования магния (1) и магния с добавками 10 мас. % никель-графенового катализатора, содержащего 11.4 (2), 16.2 (3) и 24.8 мас. % никеля (4). Результаты исследования активности полученных никель-графеновых катализаторов показали, что высокая скорость гидрирования магния при использовании заявляемого катализатора достигается благодаря большому количеству центров диссоциации водорода и стабильности катализатора на протяжении всего процесса гидрирования. Оптимальное содержание никеля в заявляемом катализаторе составляет от 11 до 17 мас. %.

Исследования устойчивости никель-графенового катализатора при проведении многократных циклов дегидрирования/гидрирования проводили в установке, снабженной датчиком давления. Для этого полученную в результате механохимического синтеза смесь гидроксида магния и катализатора загрузили в автоклав объемом 80 мл. Процесс дегидрирования проводили при давлении 1 атм и температуре $350^\circ C$, гидрирования - при 5.5 атм и температуре $300^\circ C$. Так, после проведения 10 циклов дегидрирования/гидрирования степень превращения Mg в MgH_2 составляла не менее 85%.

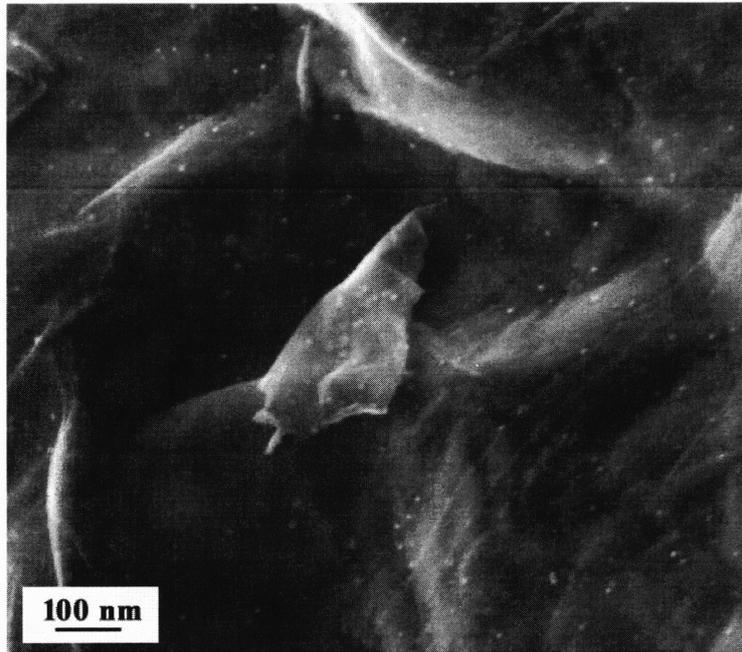
(57) Формула изобретения

1. Никель-графеновый катализатор гидрирования, содержащий 10-25 мас. % нанокластеров никеля размером 2-5 нм, нанесенных на углеродные наночастицы, отличающийся тем, что в качестве носителя он содержит восстановленный оксид графита, представляющий собой чешуйки восстановленного оксида графита.

2. Способ получения никель-графенового катализатора гидрирования по п. 1, включающий диспергирование водного раствора соли никеля $Ni(CH_3COO)_2$ в водной суспензии оксида графита, отличающийся тем, что водную дисперсию оксида графита - $Ni(CH_3COO)_2$ сушат лиофильно с последующим одновременным восстановлением оксида графита и никеля(II) водородом при $300-500^\circ C$.

1

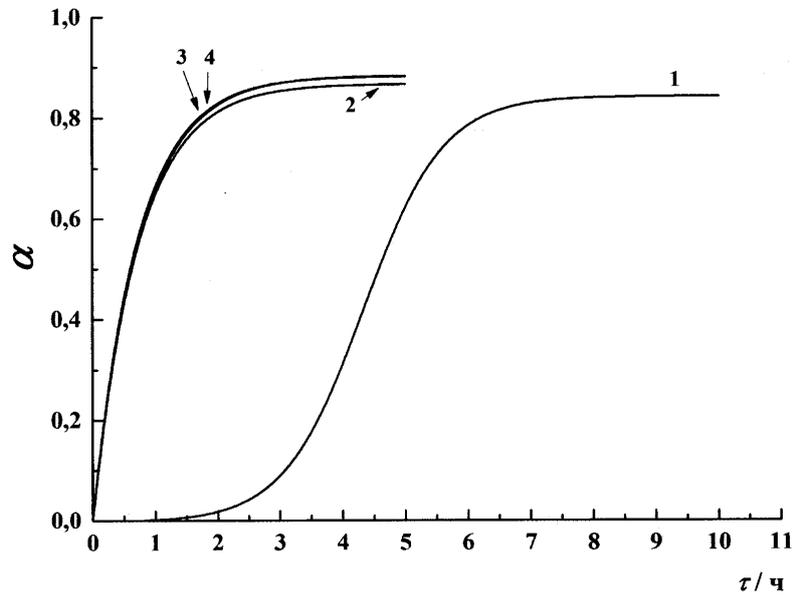
Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения



Фиг. 1.

2

Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения



Фиг. 2.