

УДК 546.742+544.47+661.96+66.096.3

Каталитические свойства $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и наночастиц $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакциях орто - пара конверсии протия и дейтеро - водородного обмена

Пшеницын Михаил Борисович^(*)

pshenmichail@gmail.com

SPIN-код: 1372-5606

Павленко Елизавета Алексеевна

Lizapavlenko336@gmail.com

Гурьянова Анастасия Алексеевна

guryanovaanast@yandex.ru

Боева Ольга Анатольевна

olga_boeva@mail.ru

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Аннотация. Исследованы адсорбционные и каталитические свойства систем на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наночастиц NiO в реакции орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена. В орто-пара конверсии оба образца проявили высокий уровень каталитической активности, реакция протекает по магнитному механизму. Изотопный обмен в молекулярном водороде протекает с высокой скоростью только на восстановленном образце $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ по химическому механизму, однако активность в 20 раз ниже, чем в конверсии протия. Выявлены недостатки каталитических систем. Катализатор $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает низкой механической прочностью, гранулы имеют тенденцию к раскрошиванию. У катализатора $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдалась деградация активной поверхности, что требовало постоянной активации образца в водороде.

Ключевые слова: никель, оксид железа, наночастицы, орто-пара конверсия, изотопный обмен, водород

Catalytic properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles in reactions of ortho - para conversion of protium and deuterium - hydrogen isotopic exchange

Pshenitsyn Mikhail Borisovich^(*)

pshenmichail@gmail.com

SPIN-code: 1372-5606

Pavlenko Elizaveta Alekseevna

Lizapavlenko336@gmail.com

Guryanova Anastasia Alekseevna

guryanovaanast@yandex.ru

Boeva Olga Anatolievna

olga_boeva@mail.ru

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russia

Abstract. The adsorption and catalytic properties of systems based on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and NiO nanoparticles supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were studied in the reactions of ortho-para conversion of protium and deuterium-hydrogen isotopic exchange. In the ortho-para conversion, both catalysts demonstrated high catalytic activity, with the reaction proceeding via a magnetic mechanism. Isotopic exchange in molecular hydrogen occurred rapidly only on the reduced $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample through a chemical mechanism; however, its activity was 20 times lower

compared to protium conversion. Limitations of the catalytic systems were identified. The α - Fe_2O_3 catalyst exhibited low mechanical strength, with granules prone to disintegration. For the $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, degradation of the active surface was observed, necessitating continuous activation of the sample in hydrogen.

Keywords: nickel, iron oxide, nanoparticles, ortho-para conversion, isotopic exchange, hydrogen

Введение. Благодаря своей высокой энергетической плотности, экологичности и универсальности водород рассматривается как перспективный энергоноситель будущего [1]. Однако получение жидкого водорода осложнено необходимостью проведения низкотемпературной орто-пара конверсии, для проведения которой необходим эффективный катализатор [2].

Молекулярный водород существует в двух спин-изомерных состояниях — орто- (параллельные спины ядер) и пара- (антипараллельные спины ядер) формах. При комнатной температуре их соотношение составляет 75 и 25 %, соответственно, однако при 77 К их термодинамически равновесное соотношение составляет уже 50 и 50 %. Для изучения механизмов конверсии этих форм и других процессов взаимодействия водорода с катализаторами применяются модельные реакции, например, дейтеро-водородный обмен. Эта реакция совместно с орто-пара конверсией позволяет оценить удельную каталитическую активность материалов и определить механизм протекания реакций [3].

Методы и материалы; результаты. Каталитические и адсорбционные исследования проводились в стеклянной высоковакуумной установке. После нагрева с откачкой в вакууме на образцы напускали водород и производили нагрев до 573 К. При данной температуре производилось выдерживание в течение 3 часов. Далее образцы повторно вакуумировались и охлаждались.

Исследование активной поверхности производилось объемным методом с использованием водорода и манометров Мак-Леода. Исследование каталитических свойств велось при температуре 77 К и давлении 0,5 Торр водорода с непрерывным наблюдением за изменением теплопроводности газовой смеси в реакционном объеме.

Обсуждение. Образец α - Fe_2O_3 проявил каталитическую активность только в реакции орто-пара конверсии протия, его удельная активность составила $6,8 \cdot 10^{17}$ (молекул $\cdot$ с $^{-1}$ $\cdot$ г $^{-1}$) и не изменялась на протяжении 2 недель исследований. Известно, что оксиды железа обладают магнитным моментом, что обуславливает протекание реакции конверсии спин-изомеров молекулярного водорода по магнитному механизму.

Образец $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проявил активность в отношении орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена, активность в них составила, $1,4 \cdot 10^{18}$ (молекул $\cdot$ с $^{-1}$ $\cdot$ г $^{-1}$) и $0,7 \cdot 10^{17}$ (молекул $\cdot$ с $^{-1}$ $\cdot$ г $^{-1}$), соответственно. Скорости протекания реакции отличаются в 20 раз, что превышает предел влияния кинетического изотопного эффекта, следовательно, реакции протекают по двум разным механизмам: изотопный обмен — по химическому, а орто-пара конверсия — по магнитному. Адсорбционные исследования выявили хемосорб-

цию водорода при 77 К. Следует отметить, что активная поверхность наночастиц никеля в течение недели сокращалась в 3 раза, что требовало необходимости проведения регенерации образца.

Заключение. Образцы на основе оксида железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и наночастиц оксида никеля ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) способны эффективно катализировать реакцию орто-пара конверсии водорода и могут использоваться как эффективные катализаторы конверсионной стадии ожижения водорода, более того, наночастицы оксида никеля применимы для проведения реакции дейтероводородного обмена. Однако следует отметить недостатки данных катализаторов: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает низкой механической прочностью с тенденцией к раскрошиванию, что может приводить к его частичному уносу в проточных реакторах; $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет нестабильную активную поверхность, что влечет за собой необходимость периодической высокотемпературной регенерации для поддержания его высокой эффективности.

Список источников

- [1] Huan Yang, Jiarui Wang, Jian Wen, Haolin Xie. Assessment of machine learning models and conventional correlations for predicting heat transfer coefficient of liquid hydrogen during flow boiling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, vol. 49, part B, pp. 753–770.
- [2] Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А. Низкотемпературная конверсия орто-водорода в пара-водород на нанесенных катализаторах $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Химическая кинетика и катализ*, 2020, т. 94, № 1, с. 50–59.
- [3] Pshenitsyn M.B., Boeva O.A., Konopatsky A.S., Antonov A.Yu., Zhavoronkova K.N. Catalysis on Mono- and Bimetallic Cu_nAg_m Nanoparticles of the Silver-Copper System. *Kinetics and Catalysis*, 2024, vol. 65, pp. 188–201. <https://doi.org/10.1134/S0023158424020116>