# Том 63, номер 1, 2022

# Специальный выпуск журнала, посвященный памяти член-корреспондента Академии Наук СССР, профессора Буянова Романа Алексеевича

Предисловие	3
In memoriam: Р.А. Буянов – наукометрический взгляд	
И. В. Зибарева, Б. Л. Альперин, А. А. Ведягин	5

# ОБЗОР

Никелевые катализаторы для электроокисления водорода и борогидрида: современное состояние и перспективы	
А. Г. Ощепков, Е. Р. Савинова	16
Формирование углеродных материалов при окислительном пиролизе метана на резистивных катализаторах	
Д. А. Шляпин, А. В. Лавренов, Н. Н. Леонтьева	33
Сравнительный анализ процессов дегидрирования углеводородов и спиртов в мембранном реакторе	
Е. В. Шелепова, А. А. Ведягин	51
Закоксование катализаторов: механизмы, модели, влияние	
Н. М. Островский	61
Технология получения водорода и углеродных нановолокон из природного газа	
В. В. Чесноков	77
Каталитические свойства массивных сплавов (1 – <i>x</i> )Ni– <i>x</i> W в разложении 1,2-дихлорэтана с получением углеродных наноматериалов	
И. В. Мишаков, Ю. И. Бауман, А. Р. Потылицына, Ю. В. Шубин, П. Е. Плюснин, В. О. Стояновский, А. А. Ведягин	86
Нелинейные явления в реакции окисления СО на никеле	
М. М. Слинько, А. Г. Макеев, В. Ю. Бычков, В. Н. Корчак	99
Углеродная эрозия массивного никель-медного сплава как эффективный инструмент синтеза углеродных нановолокон из углеводородов	
И. В. Мишаков, С. Д. Афонникова, Ю. И. Бауман, Ю. В. Шубин, М. В. Тренихин, А. Н. Серкова, А. А. Ведягин	110
Синтез и структура нового клатрохелата рутения(II) и использование высокопористого керамического материала с иммобилизованным комплексом в реакциях окислительной конверсии метана	

А. С. Чуприн, С. А. Белова, М. Г. Бугаенко, А. В. Вологжанина, А. С. Локтев, Я. З. Волошин, В. М. Бузник, А. Г. Дедов Исследование электрохимических характеристик твердооксидных топливных элементов с неразделенными электродными пространствами и электродами на основе платины и манганита лантана, допированного стронцием, в метан-воздушной смеси

М. В. Юсенко, В. Д. Беляев, А. К. Демин, Д. И. Бронин, В. А. Собянин, П. В. Снытников	132
Функционирование твердооксидных топливных элементов с неразделенными электродными пространствами и анодами на основе Ni и сплава Ni–Cu в метан-воздушной смеси	
М. В. Юсенко, В. Д. Беляев, А. К. Демин, Д. И. Бронин, А. Н. Саланов, В. А. Собянин,	

П. В. Снытников, Д. И. Потемкин

# ПРЕДИСЛОВИЕ

DOI: 10.31857/S0453881122010142

# Уважаемые читатели журнала "Кинетика и катализ"! Дорогие друзья!

Данный выпуск журнала посвящен памяти член-корреспондента Академии наук СССР (1981), доктора химических наук, профессора БУ-ЯНОВА РОМАНА АЛЕКСЕЕВИЧА (1927–2020).

Роман Алексеевич родился 21 февраля 1927 г. в Москве. По окончании Московского химикотехнологического института в 1950 г. работал на Чирчикском электрохимическом комбинате, где создавал технологию каталитической конверсии орто-водорода в пара-водород — процесса, лежащего в основе хранения водорода в жидком состоянии.

Позднее руководил сооружением ряда крупных промышленных объектов, в том числе первого в Средней Азии завода сухого льда, крупной ТЭЦ, цеха азотной кислоты. В 1958—1961 гг. работал в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) в Дубне.

В 1960 г. за разработку и промышленное освоение технологии получения дейтерия методом ректификации жидкого водорода Р.А. Буянову было присвоено звание Лауреата Ленинской премии.

В 1961 г. Р.А. Буянов после защиты кандидатской диссертации был приглашен Г.К. Боресковым в Институт катализа Сибирского отделения Академии Наук СССР на должность его заместителя и совмещал одновременно три должности: заместителя директора по науке, главного инженера и заведующего лабораторией. До 1964 г. руководил строительством Института катализа, организацией его инфраструктуры и всех необходимых служб. Роман Алексеевич Буянов отдавал много сил и опыта для решения вопросов, связанных с организацией Сибирского отделения Академии наук СССР.

В 1967 г. за участие в создании Сибирского отделения АН СССР и развитие науки в Сибири был награжден орденом Трудового Красного знамени.

Научно-исследовательская деятельность Р.А. Буянова связана с развитием научных основ приготовления катализаторов и углерод-минеральных носителей, в том числе с применением механохимии. Исследуя причины дезактивации и разрушения промышленных катализаторов, он дал им научную классификацию и раскрыл механизм "карбидного цикла" при зауглероживании катализаторов. При его непосредственном участии в промышленности были разработаны и освоены катализаторы получения мономеров синтетического каучука, катализаторы сероочистки по методу Клауса, углерод-минеральные носители и катализаторы получения винилхлорида, носители на основе оксидов алюминия, катализаторы дегидрирования и др.

Р.А. Буяновым была разработана фундаментальная теория магнитного действия катализаторов в низкотемпературной конверсии орто-водорода в пара-водород. Эти работы завершились созданием промышленного производства жидкого пара-водорода — ракетного топлива, на котором совершен полет космического корабля "Буран".

В течение 10 лет Р.А. Буянов был руководителем Координационного совета, представителем СССР в Совете уполномоченных стран СЭВ по созданию и освоению новых промышленных катализаторов.

В 1981 году Романа Алексеевича Буянова избрали членом-корреспондентом АН СССР. В 1982 г. его наградили вторым орденом Трудового Красного знамени, в 1987 г. — орденом Октябрьской революции.

В 1996 г. Роман Алексеевич перешел на должность советника РАН. По-прежнему активно участвовал в решении научных задач лаборатории дегидрирования, являлся членом научных и ученых советов.

Р.А. Буянов – автор более 600 научных работ, монографий, обзоров, патентов, руководитель

научной школы в области научных основ приготовления катализаторов.

Р.А. Буянов был главным редактором журнала "Известия Сибирского отделения. Серия химических наук", зам. главного редактора международного журнала "Химия в интересах устойчивого развития", членом редколлегии журналов "Катализ в промышленности" и "Кинетика и катализ".

Роман Алексеевич обладал незаурядным творческим мышлением и огромным жизненным опытом, был удивительным человеком. Через годы он сумел пронести такие ценности, как патриотизм, честь, долг, семья. Для многих стал другом, мудрым наставником, терпеливым учителем.

В данном спецвыпуске представлены работы учеников Романа Алексеевича, а также его коллег, продолжающих активно работать в научных направлениях, начало которым было положено, в том числе и в оригинальных статьях Р.А. Буянова.

Главный редактор журнала "Кинетика и катализ" академик РАН Бухтияров Валерий Иванович УДК 012:025.4.036

# **IN MEMORIAM: Р.А. БУЯНОВ – НАУКОМЕТРИЧЕСКИЙ ВЗГЛЯД**

© 2022 г. И. В. Зибарева<sup>а,</sup> \*, Б. Л. Альперин<sup>а</sup>, А. А. Ведягин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН Федеральный исследовательский центр "Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук", просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

> \*e-mail: zibareva@catalysis.ru Поступила в редакцию 24.09.2021 г. После доработки 27.09.2021 г. Принята к публикации 27.09.2021 г.

С использованием CRIS-системы SciAct Института катализа СО РАН и баз данных Chemical Abstracts Plus, Web of Science, Scopus и РИНЦ проведен библиометрический и тематический анализ более 800 научных публикаций (включая ~90 патентов и авторских свидетельств) чл.-корр. РАН Романа Алексеевича Буянова (1927–2020) — одного из основателей Института. Обсуждены основные научные направления деятельности Р.А. Буянова и идентифицированы наиболее цитируемые работы.

**Ключевые слова:** выдающиеся ученые, Институт катализа СО РАН, Р.А. Буянов, библиометрический и тематический анализ публикаций, базы данных

DOI: 10.31857/S0453881122010129

#### введение

Роман Алексеевич Буянов (1927–2020), доктор химических наук (1972), профессор (1976), членкорреспондент РАН (1981) – видный отечественный специалист в области науки о катализе. Его профессиональная карьера сложилась так, что наряду с собственно научными исследованиями он много времени и сил отдавал их организации и администрированию, становлению новых научных направлений.

По окончании Московского химико-технологического института (1950) Р.А. Буянов работал в Институте физических проблем АН СССР, на Чирчикском электрохимическом комбинате и в Международном объединенном институте ядерных исследований. Затем был приглашен в Сибирское отделение Академии наук, где вместе с Г.К. Боресковым и М.Г. Слинько стал одним из создателей Института катализа в г. Новосибирске. В Институте катализа в период 1961-1996 гг. Р.А. Буянов работал заместителем директора по научной работе (рис. 1), а в более ранние годы – одновременно главным инженером, курировавшим строительство и повседневную жизнедеятельность Института. В 1996 г. занял должность советника РАН, которая была специально введена для ученых с многолетним опытом в какой-либо научной сфере или в области управления научными организациями.

В этот период времени Р.А. Буянов (кроме перечисленных административных должностей) заведовал лабораторией кинетики каталитических процессов, лабораторией дегидрирования, отделом промышленных катализаторов и отделом гетерогенного катализа. При организации в 1975 г. Специального конструкторско-технологического бюро катализаторов с опытным производством (СКТБ катализаторов) Р.А. Буянов курировал его проектирование и формирование структуры и кадрового состава. В 1980 г. он был назначен руководителем международного Координационного центра стран-членов Совета экономической взаимопомощи и Югославии по проблеме "Разработка новых промышленных катализаторов и улучшение качества катализаторов, применяемых в промышленности". В Центре Р.А. Буянов возглавлял подготовку проекта Генерального соглашения о строительстве на территории СССР специализированного предприятия по производству катализаторов. В 1987 г. руководил от СССР советско-французской рабочей группой на переговорах с компанией "Рон-Пуленк" по лицензионному соглашению "Катализаторы процесса Клауса". Р.А. Буянов активно участвовал в организации и проведении многочисленных отечественных и международных конференций, симпозиумов, школ и совещаний по катализу и ката-

Сокращения и обозначения: базы данных (БД), Chemical Abstracts Plus (CAPlus), Web of Science Core Collection (WoS).



Рис. 1. Р.А. Буянов (справа) и директор Института катализа академик Г.К. Боресков (из фотоархива А.А. Спиридонова).

лизаторам. Две конференции "Научные основы приготовления и технологии катализаторов" и "Проблемы дезактивации катализаторов", председателем оргкомитета которых он был, стали впоследствии регулярными (рис. 2).

Огромное внимание Р.А. Буянов уделял воспитанию научных кадров: среди его учеников 3 доктора и 17 кандидатов наук. Своим же учителем он считал чл.-корр. РАН Михаила Гавриловича Слинько (1914–2008) [1, 2].

Р.А. Буянов был ответственным редактором журнала "Известия Сибирского отделения. Серия химических наук", заместителем главного редактора журнала "Химия в интересах устойчивого развития" и членом редколлегии журнала "Катализ в промышленности".

Заслуги Р.А. Буянова в проведении научных исследований, подготовке высококвалифицированных научных кадров и развитии производительных сил страны отмечены Ленинской премией (1960), званием "Заслуженный деятель науки РСФСР" (1977), орденами Трудового Красного Знамени (1967 и 1982) и Октябрьской Революции (1987), медалью орден "За заслуги перед Отечеством II степени" (2007) [3, 4].

В настоящей работе с использованием CRISсистемы SciAct Института катализа CO PAH [5] и баз данных (БД) Chemical Abstracts Plus (CAPlus), Web of Science Core Collection (WoS), Scopus и РИНЦ проведен библиометрический и тематический анализ научных публикаций Р.А. Буянова и идентифицированы наиболее цитируемые статьи. Необходимо отметить, что поскольку часть исследований Р.А. Буянова носила закрытый характер, их анализ не представлялся возможным.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Библиометрические показатели Р.А. Буянова получены с использованием CRIS-системы Sci-Act [5]. Его профиль в системе SciAct представлен на рис. 3, а распределение научных публикаций по времени издания по данным SciAct и внешних ресурсов - на рис. 4. Следует отметить, что CRISсистема SciAct является более полной, чем внешние ресурсы, поскольку учитывает все виды публикационной активности на русском и иностранных языках. Как видно из диаграмм, научные работы Р.А. Буянова публиковались в период более 60 лет. Можно выделить несколько пиков публикационной активности. В первом случае (1968-1970 гг.) опубликованные работы посвящены преимущественно процессам орто-пара конверсии водорода, а также катализаторам дегидрирования. Следующие два периода (1977-1979 гг. и 1982-1985 гг.) соответствуют развитию научного направления по исследованию закономерностей зауглероживания катализаторов и поиску путей их регенерации, а также формированию научных основ при-



**Рис. 2.** Участники V российской конференции "Научные основы приготовления и технологии катализаторов" и IV российской конференции "Проблемы дезактивации катализаторов", Омск, 2004 г. (из фотоархива А.А. Спиридонова).

готовления оксидных катализаторов. Большой цикл работ 1987—1991 гг. посвящен развитию механохимии и ее применению в катализе. В период 1995—1997 гг. под руководством Р.А. Буянова формируются основные представления о закономерностях роста нитевидного углерода на металлических катализаторах.

В целом список публикаций Р.А. Буянова охватывает период 1960—2020 гг. (рис. 4) и включает 811 наименований. Среди них 472 статьи (~20 обзорные) в журналах (325 оригинальных русскоязычных и 149 переводных), 94 патента и авторских свидетельства, 6 книг, 16 глав монографий, 37 статей в сборниках, 186 тезисов докладов на конференциях и др. (табл. 1).

Кроме того он был редактором 13 тематических сборников и монографий, из которых можно выделить "Катализ и катализаторы: Фундаментальные исследования Института катализа им. Г.К. Борескова" (ИК СО РАН, 1998); "Стандартизация методов, приборов и установок контроля качества промышленных катализаторов:

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

сборник научных трудов" (ИК СО РАН, 1991); "Научные основы приготовления и технологии катализаторов: сборник научных трудов" (ИК СО АН СССР, 1990); "Промышленные катализаторы СССР" (МНТК-Катализатор, 1988).

Труды Р.А. Буянова опубликованы в 23 российских/советских и 18 зарубежных журналах (283 и 42 статьи, соответственно; табл. 2). Видно, что почти половина всех работ приходится на журнал "*Кинетика и катализ*". Наряду с Институтом катализа СО РАН, журнальные публикации аффилированы с рядом других организаций (табл. 3). Патенты/авторские свидетельства с его именем выданы в 14 странах (табл. 4). В научных публикациях у Р.А. Буянова 354 соавтора, основные из которых представлены в табл. 5.

CRIS-система SciAct, помимо основных типов публикаций, позволяет анализировать авторефераты диссертаций и устанавливать в нескольких поколениях последовательные связи "научный руководитель ↔ соискатель ученой степени" [7]. Ориентированный граф, построенный на основе

$ _{\rm HK}$ Sciact $\equiv$
Буянов Роман Алексеевич buyanov@catalysis.ru
Внешние ссылки 🧭
© ResearcherID: C-7554-2014 @ РИНЦ ID: 43086 Scopus ID: 57203881261
Награды 🗹
1 янв. 1987 г За успехи в проведении научных исследований, подготовке высококвалифицированных кадров и большой вклад в развитие производительных сил Сибири Президиум Верховного Совета СССР наградил Романа Алексеевича Буянова ОРДЕНОМ ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ. Орден, Государственные награды РФ
1 янв. 1982 г За успехи в проведении научных исследований, подготовку высококвалифицированных научных кадров и большой вклад в развитие производительных сил Сибири Президиум Верховного Совета СССР наградил орденами и медалями СССР наиболее отличившихся работников Сибирского отделения. ОРДЕНОМ ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ — Буянова Романа Алексеевича Орден, Государственные награды РФ
24 авг. 1977 г За большие заслуги в области химических наук и подготовке кадров Президиум Верховного Совета РСФСР присвоил Роману Алексеевичу Буянову звание «Заслуженный деятель науки РСФСР» Почетное звание, Государственные награды РФ
1 янв. 1967 г Президиум Верховного Совета СССР наградил орденами и медалями большую группу сотрудников СО АН СССР и строителей Академгородка за создание Новосибирского научного центра и достигнутые успехи в развитии советской науки. Среди награжденных: ОРДЕНОМ ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ – Буянов Роман Алексеевич Орден, Государственные награды РФ
Диссертации 🗹
Каталитическое превращение орто-водорода в пара-водород при низких температурах (78-21°К) Буянов Р.А., 1 янв. 1961 г., Кандидат наук <i>Руководители:</i> Боресков Г.К.

Рис. 3. Профиль Р.А. Буянова в системе SciAct [6].

такого анализа для Р.А. Буянова, представлен на рис. 5: можно сделать заключение, что его деятельность послужила центром роста нескольких научных школ.

Тематически публикации Р.А. Буянова связаны с 35 рубриками и 305 концептами (контроли-

руемыми терминами) БД CAPlus (основные рубрики и концепты представлены в табл. 6 и 7 соответственно). Им сопоставлено 1110 авторских ключевых слов и 438 регистрационных номеров веществ (основные ключевые слова и вещества приведены в табл. 8 и 9 соответственно).

Таблица 1. Распределение публикаций Р.А. Буянова по видам

Ресурс	Статьи		Главы	Книги*	Тезисы	Патенты	Всего
	в журналах	в сборниках	монографий	IXIIII N	докладов	патенты	Deero
SciAct	472	37	16	6	186	94	811
РИНЦ	454	—	—	1	—	62	517
CAPlus	325	_	_	3	_	71	399
WoS	210	—	—	—	—	—	210
Scopus	129	—	—	—	—	_	129

\* *Буянов Р.А.* Закоксование и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК. Наука: Сибирское отделение, 1968. 64 с.

*Самахов А.А., Зайдман Н.М., Чижик М.Д., Буянов Р.А.* Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации. Наука, 1976. 108 с.

Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Наука: Сибирское отделение, 1983. 207 с.

*Буянов Р.А.* Эффективность науки и технический прогресс. Философские и экономические проблемы: Препринт. Институт катализа СО АН СССР, 1985. 35 с.

*Буянов Р.А., Васильева Н.А., Пармон В.Н., Поздняков Г.А. и др.* Эндотермический химический реактор с газодинамическим управлением: Препринт 5-2001. Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 2001. 23 с.

*Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Болдырева Е.В., Буянов Р.А. и др.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Интеграционные проекты СО РАН, Т. 19. Издательство СО РАН, 2009. 343 с.



**Рис. 4.** Распределение научных публикаций Р.А. Буянова по времени издания: (а) – система SciAct; (б) – внешние базы данных.

# Таблица 2. Журналы, в которых опубликованы труды Р.А. Буянова

Журнал	Количество оригинальных / переводных статей
"Кинетика и катализ"/"Kinetics and Catalysis"	137/106
"Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук"	30/-
"Химия в интересах устойчивого развития"/"Chemistry for Sustainable Development"	18/8
"Reaction Kinetics and Catalysis Letters"/"Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis"	18/—
"Доклады Академии наук"/"Doklady Physical Chemistry"/"Doklady Chemistry"	13/5
"Журнал неорганической химии"/"Russian Journal of Inorganic Chemistry"	13/2
"Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. Обзорная информация. Серия: Промышленность синтетического каучука"	12/-
"Катализ в промышленности"/"Catalysis in Industry"	10/3
"Известия Академии наук. Серия химическая"/"Russian Chemical Bulletin"	7/7
"Химическая промышленность"	6/-
"Журнал прикладной химии"/"Russian Journal of Applied Chemistry"	5/5
"Сибирский химический журнал"	5/—
"Химия твердого топлива"/"Solid Fuel Chemistry"	4/3

## ЗИБАРЕВА и др.

Организация	Статьи	Тезисы докладов	Патенты	Всего
Институт катализа СО РАН, Новосибирск	466	139	74	674
Научно-исследовательский институт Ярсинтез*, Ярославль	34	34	7	75
Новосибирский государственный университет	18	18	_	36
Научно-исследовательский институт природных газов и газовых техноло- гий, Москва	6	6	20	32
Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск	10	10	_	20
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск	6	6	3	15
Новосибирский государственный технический университет	6	6	_	12
Томский политехнический университет	6	6	_	12
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна	4	4	_	8
Акционерное общество Щелково Агрохим**	4	4	_	8
Новосибирский институт органической химии СО РАН	2	2	1	5
Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences	2	2	1	5

## Таблица 3. Организации, с которыми аффилированы публикации Р.А. Буянова

\* Ранее – Головной научно-исследовательский институт мономеров для синтетического каучука (НИИМСК).

\*\* Образовано в 1998 г. на базе Щелковского филиала ВНИИХСЗР и ОАО Щелковское предприятие Агрохим.

Таблица 4.	Распределение	патентных д	окументов	с именем	P.A.	Буянова г	ю странам,	, в которых	они	были п	олу-
чены											

Страна	Количество документов	Страна	Количество документов
SU – CCCP	40	JP – Япония	2
$RU - P\Phi$	33	BR — Бразилия	1
US – США	5	СА – Канада	1
DE – Германия	3	DK — Дания	1
CN – KHP	2	ES – Испания	1
EP – EC	2	GB – Великобритания	1
FI – Финляндия	2		

Согласно БД РИНЦ, научные публикации Р.А. Буянова получили ~2.9 тыс. цитирований (табл. 10; наиболее цитируемые статьи указаны в табл. 11), показатели по WoS и Scopus, естественно, ниже из-за меньшего охвата отечественных изданий, особенно в ретроспективе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на протяжении более 60 лет Роман Алексеевич Буянов плодотворно инициировал, организовывал и проводил фундаментальные и прикладные исследования в области науки о катализе. Благодаря его таланту как исследова-

Comment	Всего совместных	В том числе				
Соавтор	работ	Статьи в журналах	Тезисы докладов	Патенты		
Чесноков В.В.	161	90	45	19		
Криворучко О.П.	155	109	24	9		
Золотовский Б.П.	152	77	27	33		
Молчанов В.В.	127	68	35	17		
Мишаков И.В.	94	37	53	3		
Зайковский В.И.	77	55	19	1		
Плясова Л.М.	76	68	3	4		
Ведягин А.А.	71	25	43	2		
Андрушкевич М.М.	63	44	3	8		
Котельников Г.Р.	60	45	2	9		
Афанасьев А.Д.	56	46	4	5		
Бауман Ю.И.	53	15	35	2		
Бабенко В.С.	53	36	11	5		
Васильева Н.А.	51	31	14	4		
Пахомов Н.А.	49	26	15	3		
Гойдин В.В.	48	20	20	8		
Клевцов Д.П.	42	14	3	22		
Парамзин С.М.	39	27	9	2		
Тарабан Е.А.	30	20	5	2		
Федотов М.А.	27	20	6	_		
Зайцева Н.А.	26	13	8	4		
Шубин Ю.В.	25	8	16	_		
Мастихин В.М.	24	17	6	1		
Цыбулевский А.М.	21	1	_	19		
Прокудина Н.А.	21	7	4	10		

Таблица 5. Основные соавторы Р.А. Буянова



Рис. 5. Научное «генеалогическое» древо Р.А. Буянова по авторефератам диссертаций в системе SciAct.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

Тематическая рубрика	Количество публикаций
Catalysis, reaction kinetics, and inorganic reaction mechanisms/Catalysis and reaction kinetics	85/67
Physical organic chemistry	35
Industrial inorganic chemicals/Inorganic chemicals and reactions	30/30
Surface chemistry and colloids	18
Aliphatic compounds	17
Ceramics	16
Industrial organic chemicals, leather, fats, and waxes	16
Fossil fuels, derivatives, and related products	13
Crystallography and liquid crystals	11

Таблица 6.	Основные тематические	рубрики БД CAPlus,	сопоставленные публикациям	Р.А. Буянова

Таблица 7. Основные концепты БД CAPlus, сопоставленные	е публикациям	P.A.	Буянова
--	---------------	------	---------

Концепт	Количество публикаций
Catalysts and catalysis/Catalysts	83/34
Dehydrogenation catalysts/Hydrogenation catalysts	66/18
Dehydrogenation/Hydrogenation	13/10
Hydrocarbons/Alkenes/Alkanes	25/23/11
Crystallization	22
Carbon fibers	17
Oxidation catalysts	16
Coke	15
Mechanochemical reaction	15
Decomposition catalysts/Thermal decomposition catalysts/Thermal decomposition	10/15/ 14
Size reduction	10

# Таблица 8. Основные авторские ключевые слова публикаций Р.А. Буянова, БД CAPlus

Ключевое слово	Количество публикаций
Catalyst/catalysts/catalytic	210/93/57
Oxide	102
Carbon	83
Iron	73
Aluminum	71
Dehydrogenation	71
Formation	66
Nickel	63
Hydroxide/hydroxides	61/30
Mechanism	53
Chromium	46
Alumina	44
Activation	40
Hydrocarbon/hydrocarbons	40/38
Prepn/preparation	40/35
Effect	35

теля, так и администратора, практически все начинания были доведены до практического применения, включая внедрение в промышленность. Следует отметить, что значительная часть работ Р.А. Буянова носила закрытый характер и не отображена в открытых литературных источниках.

Из наиболее значимых достижений Р.А. Буянова можно отметить его вклад в теорию каталитического превращения *орто*-водорода в *пара*водород; теорию кристаллизации малорастворимых гидроксидов ("механизм ориентированного наращивания") и научные основы приготовления катализаторов на их основе; разработку кинетических моделей ряда промышленных каталитических процессов, способствовавших увеличению срока службы известных и созданию новых катализаторов. Им заложены основы принципиально новой теории радикально-цепного гетерогенно-гомогенного каталитического пиролиза углеводородов.

Регистрационный номер	Вещество	Количество публикаций
7440-44-0/7782-42-5	C – carbon/C – graphite	80/12
1344-28-1	$Al_2O_3$ – alumina	65
7440-02-0	Ni – nickel	64
106-99-0	$C_4H_6 - 1,3$ -butadiene	47
1309-37-1	$Fe_2O_3$ – iron oxide	40
21645-51-2/14762-49-3	$AlH_3O_3$ – aluminum hydroxide/ $AlH_3O_3$ – gibbsite	37/16
1333-74-0	$H_2 - hydrogen$	35
7439-89-6	Fe – iron	33
106-97-8	$C_4H_{10}$ – butane	32
25167-67-3	$C_4H_8$ – butene	31
7440-47-3	Cr – chromium	24
1309-48-4	MgO – magnesium oxide	22
7429-90-5	Al – aluminum	20
7440-50-8	Cu – copper	20
74-82-8	CH <sub>4</sub> – methane	19
1308-38-9	$Cr_2O_3$ – chromia	18
1309-33-7	$FeH_3O_3 - ferric hydroxide$	17
7440-06-4	Pt – platinum	16
7440-48-4	Co – cobalt	16
107-06-2	$C_2H_4Cl_2 - 1,2$ -dichloroethane	15
74-85-1	$C_2H_4 - ethylene$	14
1313-99-1	NiO – nickel monoxide	14
20344-49-4	FeHO <sub>2</sub> – iron hydroxide oxide	14
7440-09-7	K – potassium	13
10103-46-5	$Ca \times H_3O_4P - dynafos$	13
1313-27-5	MoO <sub>3</sub> – molybdenum oxide	12
7440-31-5	Sn — tin	10

Таблица 9. Основные вещества и их регистрационные номера БД CAPlus, сопоставленные по публикациям Р.А. Буянова

# Таблица 10. Цитируемость публикаций Р.А. Буянова

Публикации	Количество ссылок			
Публикации	WoS	Scopus	РИНЦ	
Статьи	1571	1196	2860	
Патенты	—	—	110	
Всего	1571	1196	2970	

# Таблица 11. Наиболее цитируемые публикации Р.А. Буянова

Публикация*		Количество цитирований**			
		Scopus	РИНЦ	CAPlus	
Mishakov I.V. Nanocrystalline MgO as a dehydrohalogenation catalyst // Journal of Catal-	120	143	137	127	
ysis. <b>2002</b> . V. 206. 40–48	GAI	0./60	101/74	175	
Чесноков В.В. Ооразование углеродных нитеи при каталитическом разложении	04/-	9/09	101/74	-//3	
T 60 675 602 / <i>Chesnology IVV</i> The formation of carbon filaments upon decomposition					
of hydrocarbons catalysed by iron subgroup metals and their alloys // Russian Chamical					
$R_{aviaws}$ <b>2000</b> V 69 673–638					
<i>Молчанов В.В.</i> Механохимия катализаторов // <i>Успехи химии</i> <b>2000</b> . Т. 69. 476–493. /	35/-	6/35	<b>78</b> /37	-/36	
Molchanov V.V. Mechanochemistry of catalysts // Russian Chemical Reviews. 2000. V. 69.	,	,	,	,	
435-450					
Buyanov R.A. Catalysts and processes for paraffin and olefin dehydrogenation // Kinetics	43	36	59	28	
and Catalysis. 2001. V. 42. 64–75				• •	
Чесноков В.В. Формирование морфологических структур углерода из углево-	_	—	41	30	
дородов на никельсодержащих катализаторах // Кинетика и катализ. 1994.					
1. 35. 140—151 Будиод Р.4. Разработка теории кристациизации мадорастворным и гипроокисей			40		
<i>Буялов 1.А.</i> 1 азработка теории кристаллизации малораетворимых гидроокисси метац поры науциных основ приготор дения изатализаторов из веществ этого и десе?//	_		40		
Кинетика и катализ <b>1976</b> Т 17 765–775					
<i>Chesnokov V.V.</i> Symmetric twisted carbon filaments formed from butadiene-1.3 on Ni–Cu	33	32	33	38	
/ MgO catalyst: growth regularities and mechanism // Journal of Molecular Catalysis A.					
<b>2000</b> . V. 158. 267–270					
Boronin A.I. Decomposition of ethylene and a mechanism of graphite formation on the	34	34	36	30	
Pt(110) surface. Surface Science. 1991. 289-301					
<i>Buyanov R.A.</i> Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity //	31	36	31	26	
Catalysis Today. 2009. V. 144. 212–218	22	24	25	22	
carbon on iron and nickel catalysts // Anniad Catalysis <b>1988</b> V 38, 41, 52	33	34	35	22	
Федотов М.А. Исслелование гипролитической поликонленсации акваионов	34	_	20	7	
алюминия(III) как промежуточного этапа формирования гидрогелей алюми-					
ния методом ЯМР на различных ядрах // Журнал неорганической химии. 1978.					
T. 23. 2326–2331					
Буянов Р.А. Закономерности каталитического образования углеродных нитей в	_	_	34	—	
процессе синтеза новых композиционных материалов // Химия в интересах устой-					
чивого развития. 1995. Т. 3. 177—186				~ /	
Zaikovskii V.I. The relationship between the state of active species in a $N_1 / Al_2O_3$ catalyst	33	26	25	24	
and the mechanism of growth of filamentous carbon // <i>Kinetics and Catalysis</i> . 2001. V. 42.					
813-820 Chaseakay VV Morphology of earbon from methane on nickel containing catalysts //	22	22	21	30	
Catabris Today 1005 V 24 265 267	33	- 33	51	30	
<i>Кливоручко О.П.</i> О механизме формирования байерита и псевлобемита // <i>Журнал</i>	29	_	31	6	
неорганической химии. <b>1978</b> . Т. 23. 1798—1803	_,			-	
Pakhomov N.A. Studies of the state and catalytic properties of platinum and tin in	27	30	30	17	
prereduced $Pt-Sn/ZnAl_2O_4$ and $Pt-Sn/MgAl_2O_4$ catalysts // Reaction Kinetics and					
Catalysis Letters. 1980. V. 14. 329–334					
Буянов Р.А. О механизме образования углеродных нанонитей при каталитическом	_	—	29	12	
разложении углеводородов на металлах подгруппы железа // Катализ в промышлен-					
ности. <b>2006</b> . (2). 3–15	16		27	5	
<i>Буянов Р.А.</i> Оприродетермохимической активации кристаллических гидроксидов	10	_	21	3	
// нзвестия Сиоирского отоеления Акиоемии ниук СССР. Серия химических наук. <b>1086</b> Т 11 39_44					
Буянов Р.А. Научные основы приготовления углерол-минеральных адсорбентов.	_	_	25	_	
носителей. катализаторов и композиционных материалов // Журнал прикладной			-		
химии. 1997. Т. 70. 978–986					

Указан только первый автор.
 Жирным шрифтом выделен лучший показатель.

Прикладные разработки и исследования, выполняемые под руководством Р.А. Буянова, были посвящены проблемам "катализа и его промышленного использования" и "математическому моделированию и оптимизации технологических процессов химической и нефтехимической промышленности". Они увенчались успехом и привели к внедрению ряда новых технологий, реакторов и катализаторов на различных химических производствах, включая крупномасштабные. Дополнительные сведения могут быть найдены в [3, 4] и на официальном сайте РАН [8].

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Буянов Р.А.* Три жизни в одной (Я и среда обитания). Воспоминания. Новосибирск. 2012. 500 с.
- 2. Михаил Гаврилович Слинько служение науке и отчеству. Изд-во СО РАН. 2014. 540 с.
- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН: хроника 2001–2008 гг. / Отв. ред. Р.А. Буянов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 124 с.
- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН: хроника 1958–2000 гг. / Отв. ред. Р.А. Буянов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 394 с.
- 5. Альперин Б.Л., Ведягин А.А. "SciAct": свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ RU2018665317, опубликована 4 дек. 2018 г., заявка 2018662712 от 13 нояб. 2018 г.
- 6. Буянов Р.А. Профиль в SciAct: URL: https://sciact.catalysis.ru/ru/public/profile/295
- 7. Альперин Б.Л., Зибарева И.В., Ведягин А.А. // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 7. С. 625–633
- 8. *Буянов Роман Алексеевич*. URL: http://www.ras.ru/win/db/show\_per.asp?P=.id-1376.ln-ru

# In Memoriam: R.A. Buyanov – a Scientometric Vision

# I. V. Zibareva<sup>1, \*</sup>, B. L. Alperin<sup>1</sup>, and A. A. Vedyagin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Lavrent'eva Ave 5, Novosibirsk, 630090 Россия \*e-mail: zibareva@catalysis.ru

Bibliometric and thematic analysis of more than 800 scientific publications (including ~90 patents and copyright certificates) by Roman Alekseevich Buyanov (1927–2020) – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences and one of the founders of the Boreskov Institute of Catalysis, has been performed with the Institute's CRIS system SciAct and the Chemical Abstract Plus, Web of Science, Scopus and Russian Science Citation Index databases. The main directions of scientific activities of R.A. Buyanov have been discussed, and his most cited publications have been identified.

———— ОБЗОР ——

УДК 544.653;544.478

Я посвящаю эту статью моему покойному отцу Буянову Роману Алексеевичу, который был для меня примером служения Отечеству и науке. Елена Романовна Савинова (Буянова)

# НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И БОРОГИДРИДА: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2022 г. А. Г. Ощепков<sup>а,</sup> \*, Е. Р. Савинова<sup>b,</sup> \*\*

<sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лавреньева, 5, Новосибирск, 630090 Россия <sup>b</sup>Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 CNRS-University of Strasbourg, 25 rue Becquerel, Strasbourg Cedex, 67087 France \*e-mail: oshchepkov@catalysis.ru \*\*e-mail: Elena.Savinova@unistra.fr Поступила в редакцию 02.06.2021 г. После доработки 27.07.2021 г. Принята к публикации 25.08.2021 г.

Никель широко применяется в гетерогенном катализе в процессах гидрирования, паровой конверсии метана, метанирования и других. В гетерогенном электрокатализе никель менее распространен, но в последние десятилетия интерес к нему растет. Настоящая работа представляет собой краткий обзор литературы, посвященной никелевым электрокатализаторам для реакций электроокисления водорода и борогидрида, в котором особое внимание уделено материалам, содержащим гетероструктуры на основе металлического никеля и оксида (гидроксида) никеля.

Ключевые слова: электрохимия, электрокатализ, никель, оксид никеля, реакция окисления водорода, реакция окисления борогидрида, топливные элементы

**DOI:** 10.31857/S0453881122010130

# 1. ВВЕДЕНИЕ

По сравнению с гетерогенным катализом, гетерогенный электрокатализ — относительно молодая дисциплина. Термин "электрокатализ" был введен Кобозевым и Монблановой [1], которые исследовали реакцию катодного выделения водорода на металлических электродах в водных электролитах (уравнение I в кислоте или уравнение II в щелочи):

$$2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} \leftrightarrow \mathrm{H}_{2},$$
 (I)

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-.$$
 (II)

На основании зависимости кинетики катодного выделения водорода от материала электрода [2] был сделан вывод о том, что последний является катализатором электродной реакции. Гетерогенный электрокатализ (который в этом обзоре мы будем называть просто электрокатализом) имеет значительное сходство с гетерогенным катализом. В частности, кинетика протекающих реакций зависит от прочности адсорбции промежуточных продуктов реакции (H<sub>ad</sub> в случае катодного выделения водорода) на поверхности электрокатализатора. Основные особенности, отличающие электрокатализ от традиционного гетерогенного катализа, обусловлены тем, что в первом случае процесс происходит на границе раздела электрод/электролит, и, по крайней мере, одна из стадий реакции включает перенос заряда. Таким образом, наряду с температурой, электродный потенциал в электрокатализе является одним из основных параметров, определяющих кинетику и механизм реакции. Электрокатализатор ускоряет кинетику, позволяя тем самым осуществлять процесс при потенциалах, близких к равновесным. В электрокатализе используются различные показатели активности, из которых наиболее распространены перенапряжение (представляющее собой разницу между потенциалом электрода при

Сокращения и обозначения: ЦВА — циклическая вольтамперометрия; ОВЭ — обратимый водородный электрод; ПРЦ — потенциал разомкнутой цепи.

определенном значении тока и равновесным потенциалом), необходимое для достижения определенной плотности тока, или плотность тока обмена при равновесном потенциале. В обоих случаях для корректного сравнения различных каталитических материалов требуется, чтобы токи были нормированы либо на их площадь поверхности (удельная активность), либо на их массу (активность на единицу массы).

Первые достижения в области электрокатализа были связаны с исследованием кинетики реакции выделения водорода. Этот процесс имеет важное практическое значение, поскольку протекает на катоде при электролизе воды. Было установлено, что в кислой среде скорость реакции для "активных" (Pt) и "неактивных" (Hg) электродных материалов отличается на 12 порядков. Дальнейший прогресс в области электрокатализа был тесно связан с разработкой систем преобразования и хранения энергии, таких как электролизеры и топливные элементы. Первые электрокатализаторы топливных элементов были основаны на платине. Однако зависимость от дефицитных и дорогих благородных металлов отрицательно сказывается на практическом использовании таких устройств производства и преобразования энергии, как топливные элементы и электролизеры. Таким образом, в настоящее время все большее внимание привлекают катализаторы на основе переходных металлов, не содержащие благородных металлов. Достигнутый в последние десятилетия прогресс в области анионообменных мембран способстует развитию электрокатализа на переходных металлах (таких как Ni), которые в щелочной среде (в зависимости от потенциала электрода) стабильны либо в металлической, либо в окисленной (оксид, гидроксид, оксигидроксид) форме.

Никель относится к наиболее распространенным переходным металлам на Земле. Его предполагаемое количество составляет от 17000 до 19000 миллионных долей, при этом большая часть никеля сосредоточена в ядре Земли и около 47 миллионных долей – в континентальной коре [3]. Никель широко используется в гетерогенном катализе, в частности, в процессах паровой конверсии метана и риформинга с углекислым газом, селективного и полного гидрирования, гидрогенолиза, метанирования и ряде других процессов [4, 5]. Было показано, что в процессах, катализируемых Ni, участвуют как поверхностные, так и приповерхностные интермедиаты. Так, паровая конверсия метана на никелевых катализаторах включает адсорбированные формы H, O, OH и CH, [6], тогда как в гидрировании этилена возможно участие абсорбированного водорода, который в ходе реакции выходит из объема на поверхность катализатора [7]. Поскольку миграция Н в приповерхностные слои Ni является медленной стадией в связи с ее высоким активационным барьером, для проведения таких реакций гидрирования требуется высокое давление водорода (что отличает Ni от Pd) [8]. В некоторых публикациях сообщается о протекании реакций гидрирования на композитных материалах, содержащих гетероструктуры Ni/NiO. Например, селективное гидрирование 2(5H)-фуранона до у-бутиролактона [9] или левулиновой кислоты до у-валеролактона [10] протекает на гетероструктурах Ni/NiO по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда между адсорбированным водородом и адсорбированными органическими молекулами [10]. Было показано, что NiO способствует адсорбции органических молекул и снижает энергетический барьер диссоциативной адсорбции водорода на Ni. Кроме того, использование нанокомпозитов Ni/NiO позволяет проводить различные реакции в мягких условиях (низкое давление и температура) с высокой селективностью и активностью [10, 11].

В электрокатализе никель используется менее широко, но в последние десятилетия интерес к этому металлу существенно вырос. Материалы на основе никеля активно изучаются в реакции катодного выделении водорода в течение многих десятилетий в связи с промышленным применением систем щелочного электролиза воды. Начиная с 2000-х гг. катализаторы на основе Ni активно исследуются для реакции анодного окисления водорода, для окисления некоторых неорганических (таких как борогидрид, гидразин и т.д.) или органических (таких как спирты, мочевина и т.д.) топлив, для окисления воды до кислорода (реакция выделения кислорода) и некоторых других процессов.

Представленная обзорная статья посвящена электрокатализу реакций окисления водорода и борогидрида, которые требуют присутствия металлических центров на поверхности никеля и протекают вблизи равновесного потенциала водородного электрода (0 В по шкале обратимого водородного электрода, ОВЭ). Практический интерес к этим реакциям связан с их протеканием в топливных элементах, в которых электричество генерируется за счет электроокисления топлива на аноде и электровосстановления кислорода (обычно поступающего из воздуха) на катоде (рис. 1). Если топливо производится путем электролиза (например, водород может быть получен посредством электролиза воды, рис. 1), то создается замкнутый цикл, который позволяет запасать возобновляемую электроэнергию в виде топлива и в дальнейшем использовать ее по назначению.

Обзор построен следующим образом. В разделе 2 мы кратко рассмотрим свойства межфазной границы никель/водный электролит в интервале потенциалов, соответствующем протеканию реакций окисления водорода и водородсодержащих

#### ОЩЕПКОВ, САВИНОВА



**Рис. 1.** Схематическое изображение цикла конверсии водорода, включая производство "зеленого" водорода электролизом воды с его дальнейшим использованием в топливном элементе для производства электроэнергии в местах потребления.

топлив. В разделе 3 с привлечением экспериментальных данных, методов исследования поверхности и вычислительных методов будет показано, что водород очень прочно адсорбируется на металлическом никеле, что является наиболее вероятной причиной его низкой активности в анодном окислении водорода. Интересно, что частичное окисление поверхности Ni позволяет значительно увеличить скорость реакции. Согласно данным кинетического моделирования это связано с уменьшением абсолютного значения энергии адсорбции атомарного водорода на Ni. Раздел 4 обзора посвящен использованию никеля в качестве перспективного электрокаталитического материала для "прямых" топливных элементов, работающих на водородсодержащих жидких топливах. После краткого рассмотрения различных типов перспективных топлив мы сосредоточимся на обсуждении реакции окисления борогидрида. В данном процессе нахождение никеля в металлическом, а не в частично окисленном, состоянии является очевидным преимуществом. В конце обзора представлены выводы и перспективы.

# 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЯ

В связи с важной ролью Ni в гетерогенном катализе адсорбция различных молекул (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О, СО, углеводородов и т.д.) на его поверхности широко изучалась с использованием как экспериментальных, так и вычислительных методов (см. источник [12] и ссылки в нем). В табл. 1 представлены рассчитанные с помощью теории функционала плотности значения энергии адсорбции для некоторых адсорбатов на грани (111) Ni и, в качестве сравнения, на гранях (111) Pt, Au и Pd. Заметим, что эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. источник [13]). Можно видеть, что Н, ОН и особенно О прочно адсорбируются на поверхности Ni. Энергии адсорбции Н и ОН близки друг к другу, но поразному зависят от степени заполнения поверхности. Действительно, прочность адсорбции Н на Ni(111) незначительно уменьшается с увеличением степени заполнения [14], тогда как сильное отталкивающее взаимодействие между адсорбатами ОН<sub>аd</sub> приводит к значительному снижению абсолютного значения энергии адсорбции OH<sub>ad</sub> при высокой степени заполнения [15].

Форма	Энергия адсорбции, эВ [ссылка]				
Форма	Ni(111)	Pt(111)	Au(111)	Pd(111)	
H*	-2.81 [16] -2.81 [17] -2.86 [18] -2.89 [12] -2.94 [8]	-2.70 [16] -2.72 [19] -2.72 [8]	-2.04 [16] -2.12 [20] -2.18 [8]	-2.83 [16] -2.88 [8]	
OH*	-2.98 [16] -3.10 [21] -3.37 [18] -3.42 [22] -3.42 [17]	-2.11 [16] -2.26 [19] -2.34 [22]	-1.56 [16] -1.79 [20] -2.21 [22]	-2.22 [16] -2.62 [22]	
O*	-4.94 [16] -5.13 [12] -5.67 [17]	-3.73 [16]	-2.47 [16]	-3.73 [16]	
H <sub>2</sub> O*	-0.29 [17] -0.30 [18] -0.33 [22]	-0.25 [19] -0.29 [22]	-0.11 [20] -0.12 [22]	-0.30 [22]	
BH <sub>4</sub> *	-3.68 [18] -3.50 [23]	_	-1.73 [20] -1.96 [23]	_	
BH + 3H*	_	-4.73 [19] -4.56 [23]	_	-3.63 [23]	

Таблица 1. Энергии адсорбции на гранях (111) Ni, Pt, Au и Pd, рассчитанные методом функционала плотности при нулевой степени заполнения поверхности

Прочерки означают, что адсорбция ВН<sub>4</sub> протекает по одному из двух путей: через ВН<sup>4</sup> или ВН + 3Н<sup>\*</sup>.

Значения, представленные в табл. 1, были рассчитаны для границы раздела твердое тело/вакуум. При исследовании адсорбционных процессов в электрохимических системах удобным методом анализа является циклическая вольтамперометрия (ЦВА). В данном методе на рабочий электрод подается линейная развертка потенциала таким образом, что потенциал в конце цикла измерения возрашается к первоначальному значению, а ток измеряется в зависимости от приложенного потенциала. Следует отметить, что этот метод дает информацию только о процессах, в которых происходит перенос заряда через границу раздела электрод/электролит. Учитывая нестабильность никелевых электродов в кислых средах, его электрохимические свойства преимущественно изучались в щелочных или нейтральных электролитах. Электрохимическое поведение никеля в щелочной среде исследуется более века и недавно было обобщено в ряде работ [24–29]. Наиболее важные характерные особенности ЦВА поликристаллического Ni-электрода в водном щелочном электролите представлены на рис. 2а. В зависимости от потенциала электрода можно наблюдать катодное выделение водорода или адсорбцию/десорбцию ОН и H на поверхности Ni.

При потенциалах меньше 0 В отн. ОВЭ основной электрохимической реакцией на поверхности Ni-электрода является катодное выделение водорода (уравнение (II)). Реакция протекает через образование адсорбированного водорода (Ni- $H_{ad}$ ) в соответствии со стадией Фольмера (уравнение (III)) с последующим выделением молекулы  $H_2$  в результате либо стадии Гейровского (уравнение (IV)), либо стадии Тафеля (уравнение (V)) (в зависимости от условий).

$$H_2O + Ni + e^- \rightleftharpoons Ni - H_{ad} + OH^-$$
, стадия Фольмера, (III)

$$Ni-H_{ad}+H_2O+e^- \rightleftharpoons H_2+OH^- + Ni$$
, стадия Гейровского, (IV)

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022



**Рис. 2.** а – ЦВА поликристаллического Ni-электрода в деаэрированном 0.1 моль/л NaOH электролите при скорости развертки (v) 50 мB/с и температуре (T) 25°C. Первая кривая ЦВА на рис. 2а (обозначена штрихпунктирной синей линией) зарегистрирована в диапазоне потенциалов от –0.2 до 0.5 В отн. OBЭ, в то время как две другие кривые (первый цикл – сплошная черная линия, и второй цикл – пунктирная красная линия) получены в диапазоне потенциалов от –0.3 до 1.6 В отн. OBЭ, в то время как две другие кривые (первый цикл – сплошная черная линия, и второй цикл – пунктирная красная линия) получены в диапазоне потенциалов от –0.3 до 1.6 В отн. OBЭ. 6 – Схема Боде для окислительно-восстановительного превращения Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH. в – Заполнение поверхности электрода различными адсорбатами, смоделированное для анодного хода ЦВА, полученной на Ni- и Ni/NiO<sub>2</sub>-электродах в деаэрированном 0.1 моль/л NaOH электролите при v = 5 мB/с и  $T = 25^{\circ}$ С. г и д – *In situ* спектры комбинационного рассеяния, полученные с использованием Ni-электрода при низких ( $\Gamma$ ) и высоких (д) потенциалах в щелочник [39]; д – источник [40]. Соругідh: а – 2020, American Chemical Society; 6 – 2015, American Chemical Society; в – 2018, Elsevier; г и д – по лицензии Creative Commons.

 $2Ni-H_{ad} \rightleftharpoons H_2 + 2Ni$ , стадия Тафеля. (V)

На анодном ходе ЦВА, при потенциалах выше 0 В отн. ОВЭ, поверхность металлического Ni окисляется с образованием сначала поверхностного слоя Ni(OH)<sub>2</sub> (возможно, с некоторым вкладом NiO), который при потенциалах выше 1.2 В отн. ОВЭ окисляется до NiOOH. Структура различных оксидов Ni схематично представлена на рис. 26. Ранее пики на ЦВА Ni-электрода в интервале потенциалов ниже 0.5 В отн. ОВЭ связывали исключительно с процессами образования/вос-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

становления α-Ni(OH)<sub>2</sub>, которые включают перенос 2 электронов и протекают через образование промежуточного адсорбата Ni-OH<sub>ad</sub> (уравнения (VI) и (VII)). Однако, согласно современным представлениям [29]. основанным на экспериментальных и теоретических данных, поверхность металлического Ni при потенциалах меньше примерно 0.1 В отн. ОВЭ покрыта адсорбированным водородом (рис. 2в), окисление которого в обратной стадии Фольмера (уравнение (III)) предшествует образованию обратимого α-Ni(OH)<sub>2</sub>. Таким образом, в анодный пик, наблюдающийся в интервале потенциалов между 0 и 0.5 В отн. ОВЭ, лают вклал три процесса, последовательно протекаюших на поверхности: обратная сталия Фольмера, электрохимическая адсорбция ОН (уравнение (VI)) и окисление OH с образованием монослоя  $Ni(OH)_2$  (уравнение (VII)). В результате суммарное число перенесенных электронов равняется 3. При более высоких потенциалах α-Ni(OH)<sub>2</sub> необратимо превращается в β-Ni(OH)<sub>2</sub>, который имеет плотноупакованную структуру вследствие отсутствия молекул воды, интеркалированных между слоями гидроксида Ni, как показано на рис. 26. Это объясняет гораздо бо́льшую устойчивость  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> к электрохимическому восстановлению до металлического Ni [25]. Кроме того, при этих потенциалах образуется некоторое количество приповерхностного NiO [24, 27, 30, 31]. Дальнейшее увеличение потенциала приводит к обратимому переходу Ni(OH)<sub>2</sub> в β-NiOOH или γ-NiOOH (рис. 2б). В у-NiOOH средняя степень окисления никеля превышает 3 (3.22) [32]. Формирование поверхностных оксидов никеля было подтверждено методом спектроскопии комбинационного рассеяния *in situ* (рис. 2г и 2д).

$$OH^- + Ni \rightleftharpoons Ni - OH_{ad} + e^-$$
, (VI)

$$Ni-OH_{ad} + OH^{-} \rightleftharpoons Ni(OH)_{2} + e^{-},$$
 (VII)

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons NiOOH + H_2O + e^-$$
. (VIII)

В присутствии на поверхности электрода "стабильных" оксидов форма ЦВА Ni значительно изменяется, как видно из сравнения сплошной и пунктирной кривых на рис. 2а. Эти изменения сопровождаются изменением поверхностных свойств Ni-электрода. Действительно, по данным микрокинетического моделирования при потенциалах до 0.1 В отн. ОВЭ поверхность металлического Ni полностью покрыта адсорбированным водородом, тогда как степень заполнения H<sub>ad</sub> снижается при наличии на поверхности оксидов (рис. 2в). Согласно результатам расчетов методами функционала плотности [33, 34] и микрокинетического моделирования [35-37] снижение степени заполнения поверхности адсорбированным водородом связано с уменьшением абсолютного

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

значения энергии Гиббса адсорбции Н на металлических центрах, расположенных вблизи поверхностных оксидных форм. Между тем адсорбция ОН в присутствии поверхностных оксидов становится более прочной (рис. 2в).

## 3. РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ

Реакция анодного окисления водорода (которая протекает при потенциалах выше 0 В отн. ОВЭ) на металлических катализаторах происходит с образованием адсорбированного водорода (в качестве промежуточного соединения) и включает стадии Фольмера, Гейровского и Тафеля (уравнения (III)-(V)). Следовательно, величина энергии связи M-H<sub>ad</sub> становится одним из наиболее важных параметров, влияющих на скорость реакции. Действительно, было показано, что наиболее каталитически активные металлы, такие как Pt и Pd, в соответствии с принципом Сабатье, связывают водород не слишком сильно, но и не слишком слабо [41]. На никеле адсорбция водорода прочнее, чем на Pt, что приводит к его значительно более низкой активности в реакциях водородного электрода (катодного выделения и анодного окисления водорода). Еще один недостаток никелевых электродов – их склонность к окислению при потенциалах выше 0.4 В отн. ОВЭ. Поскольку металлические центры необходимы для адсорбции водорода, полное заполнение поверхности никеля оксидами подавляет его каталитическую активность в водородных реакциях. Ni является очень реакционноспособным металлом, и образование оксидов на его поверхности может происходить либо во время приготовления электрокатализаторов (синтез высокодисперсных никелевых катализаторов часто заканчивается стадией пассивации, чтобы избежать их воспламенения при контакте с воздухом), либо при их хранении в условиях окружающей среды, либо при проведении электрохимических измерений (образование NiOOH при высоких анодных потенциалах, которое обсуждалось в разделе 2 настоящего обзора). Присутствие поверхностных оксидов оказывает значительное влияние на электрокаталитическую активность Ni в водородных реакциях и может либо повысить (см. обсуждение ниже), либо полностью подавить ее.

В литературе предлагаются различные способы повышения активности никелевых электродов в водородных реакциях, среди которых (i) добавление второго металла М (Cu, Mo, Co, и т.д.), (ii) введение гетероатомов (таких как N, P, S и B) в решетку Ni или в структуру углеродного носителя и (iii) модификация состояния поверхности Ni электрода. В табл. 2 на примере некоторых литературных данных показано, как различные фак-

Электрокатализатор	T °C	$j_0$ ,	i <sub>0</sub> ,	.50 мВ . —1	, <sup>50 мВ</sup> ,	Истоциции
электрокатализатор	1, C	мк $A c M_{Ni}^{-2}$	${f A}  \Gamma_{ m Ni}^{-1}$	$i_{\rm K}^{\rm obs}$ , A $\Gamma_{\rm Ni}^{\rm obs}$	мк $A c M_{Ni}^{-2}$	источник
46% Pt/C (TKK)	21	$570 \pm 70$	$350 \pm 50$	371	600	[67]
		мк $A c M_{Pt}^{-2}$	A $\Gamma_{Pt}^{-1}$	A $\Gamma_{Pt}^{-1}$	мк $A c M_{Pt}^{-2}$	
20% Pd/C (PremetekCo.)	20	$52\pm 2$	$38 \pm 4$	95	127	[68]
		мк $A c M_{Pd}^{-2}$	A $\Gamma_{Pd}^{-1}$	A $\Gamma_{Pd}^{-1}$	мк $A c M_{Pd}^{-2}$	
60% Ni/KB	25	$28.6\pm0.3$	$7.0 \pm 0.1$	_	_	[69]
42% Ni/XC-72	25	$6.2 \pm 0.6$	$5.7\pm0.2$	_	_	[64]
42% Ni-NiO <sub>x</sub> /XC-72	25	$56 \pm 10$	$22.4\pm4.3$	$32.1\pm4.8$	$83 \pm 12$	
63.2% Ni/NiO/C	_	26	_	5	_	[63]
51.4% Ni <sub>3</sub> N/XC-72R	_	14	12	24.38	_	[70]
71.7% np-Ni <sub>3</sub> N/C	KT	_	10.3	29.75	_	[60]
70% Ni/N-CNT	KT	28	3.5	9.3	75	[71]
32.5% Ni/h-BN/KB	25	23	3.5	_	_	[59]
45% Ni/C	30	$14 \pm 5$	$1.0 \pm 0.2$	—	—	[58]
54% Ni/BC	30	$13 \pm 5$	$2.0\pm0.7$	—	—	
55% Ni/NC	30	$30 \pm 5$	$4.8\pm0.8$	—	—	
55% Ni/SC	30	$40 \pm 3$	$7.4\pm0.9$	11	—	
46.1% CeO <sub>2</sub> (r)-Ni/XC-72	30	$38 \pm 2$	—	$12.8\pm0.3$	—	[55]
$Ni_4Mo + KB$	_	—	26.1	78.7	—	[53]
50% Ni <sub>9</sub> Mo <sub>1</sub> /KB	25	$27\pm2$	$4.5\pm0.2$	_	_	[49]
Co <sub>0.17</sub> Ni <sub>4.49</sub> Mo <sub>1</sub>	20	15	_	—	$44 \pm 5$	[50]
25% Ni <sub>0.95</sub> Cu <sub>0.05</sub> /XC-72	25	$14 \pm 1$	$2.5\pm0.2$	_	—	[43]
50% Ni <sub>0.95</sub> Cu <sub>0.05</sub> /KB	KT	$25 \pm 1$	$0.9\pm0.1$	—	—	[44]
50% Ni <sub>0.95</sub> Cu <sub>0.05</sub> / Denka-AApyr	25	_	10	_	_	[46]
Ni <sub>5 2</sub> WCu <sub>2 2</sub>	25	14	2.54	_	_	[48]

**Таблица 2.** Сравнение активности никельсодержащих и коммерческих платиновых и палладиевых катализаторов в анодном окислении водорода в щелочной среде

Обозначения: T – температура (КТ означает комнатную температуру);  $j_0$  и  $i_0$  –плотности тока обмена, нормированные на площадь поверхности и на массу соответственно;  $j_{k}^{50\,\text{MB}}$  и  $i_{k}^{50\,\text{MB}}$  – плотности кинетического тока при E = 50 MB отн. ОВЭ, нормированные на площадь поверхности и на массу соответственно. Прочерки означают отсутствие данных.

торы влияют на активность Ni-электрода в реакциях водородного электрода.

Легирование Ni другим металлом — один из самых распространенных подходов к изменению его электрокаталитических свойств. Среди неблагородных металлов, приводящих к повышению активности Ni в анодном окислении водорода, наиболее широко используются медь [42—47] (в сочетании с вольфрамом [48]), молибден [49— 53] (в сочетании с кобальтом [50]), кобальт [47], железо [47, 54] и церий [55]. Обычно наблюдаемое увеличение электрокаталитической активности Ni связывают с уменьшением прочности связи адсорбированного водорода с поверхностью в результате электронного эффекта, вызванного вторым металлом.

Следует, однако, отметить, что в некоторых исследованиях предлагается альтернативное объяснение. В частности, улучшенные характеристики  $CeO_2(r)$ -Ni/XC-72 (где  $CeO_2(r)$  обозначает  $CeO_2$ , подвергнутый восстановительной обработке) авторы приписывают "бифункциональному" механизму, согласно которому адсорбция OH происходит на поверхности частично восстановленного  $CeO_2$ , содержащего кислородные вакансии, в то время как H адсорбируется на близлежащих центрах Ni. Реакция завершается рекомбинацией H<sub>ad</sub> и

23

 $OH_{ad}$  с образованием  $H_2O$  в соответствии с уравнением (IX):

$$H_{ad} + OH_{ad} \rightleftharpoons H_2O.$$
 (IX)

Указанный механизм имеет некоторое схолство с механизмом парциального окисления метана на никеле, нанесенном на допированный гадолинием оксид церия, который был предложен в гетерогенном катализе на основе in situ исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния [56]. Этот механизм включает стадию окисления углерода, образующегося в результате диссоциативной адсорбции метана на поверхности Ni, решеточным кислородом допированного оксида церия. Что касается электрокаталитического окисления водорода на монометаллических Ni электродах, то даже если адсорбаты  $H_{ad}$  и  $OH_{ad}$ могут сосуществовать на поверхности (рис. 2в), их прочная адсорбция делает стадию рекомбинации (IX) маловероятной [57].

Модификация углеродных носителей гетероатомами обычно проводится путем пиролиза органических молекул (таких как дибензилдисульфид, меламин, фенилборная кислота и т.д.) на их поверхности. Учитывая взаимодействие металла с носителем, было высказано предположение, что введение гетероатомов в состав носителя влияет на электронную структуру нанесенных наночастиц Ni, способствуя тем самым ослаблению прочности адсорбции водорода на никеле [58]. Кроме того, было показано, что покрытие поверхности наночастиц Ni слоем гексагонального нитрида бора снижает их склонность к окислению [59]. Однако наиболее интересные результаты были получены при введении гетероатомов, например азота, в структуру наночастиц Ni. Так, предполагается, что энергия адсорбции водорода на образующейся фазе Ni<sub>3</sub>N близка к оптимальной, что, наряду с более низкой энергией активации стадии образования воды, объясняет ее высокую активность в анодном окислении водорода по сравнению с монометаллическим никелем [60, 61].

Как показано в разделе 2, образование стабильных оксидов Ni (а именно  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> и в некоторой степени NiO) на поверхности электрода может происходить уже в процессе приготовления катализатора, его электрохимической обработки или при контакте с воздухом и существенно влияет на его межфазные свойства. Сосуществование оксидов Ni (предположительно являющихся центрами для адсорбции H<sub>2</sub>O) с металлическим Ni (центрами для адсорбции водорода) приводит к формированияю гетероструктур Ni/NiO<sub>x</sub>, которые проявляют значительно более высокую удельную активность в анодном окислении водорода по сравнению с металлическим Ni. Напомним, что металлический Ni обладает очень низкой активностью в анодном окислении водорода,

в то время как никелевый электрод, полностью покрытый оксидами, вообще неактивен (из-за отсутствия на поверхности центров, необходимых для адсорбции водорода). Поэтому неудивительно, что активность никеля в водородных реакциях зависит от степени заполнения его поверхности оксидами (рис. 3а), при этом оптимум наблюдается примерно при 30-50% заполнении (в зависимости от морфологии Ni-электрода) [37, 62]. Результаты расчетов методом функционала плотности [33, 34] и микрокинетического моделирования [35-37] указывают на ослабление прочности адсорбшии Н на Ni-центрах, расположенных вблизи кислородсодержащих поверхностных участков. Кроме того, присутствие поверхностных оксидов, вероятно, стабилизирует молекулы воды, предположительно, за счет водородных связей. Оба фактора приводят к увеличению константы скорости стадии Фольмера, которая считается скоростьопределяющей в реакции окисления водорода на Ni [29]. Кроме того, присутствие оксидов Ni на поверхности электрода может оказывать воздействие на структуру двойного электрического слоя, который в свою очередь также влияет на скорость реакции. Следует заметить, что "бифункциональный" механизм, описанный выше для электрокатализатора CeO<sub>2</sub>(r)-Ni/XC-72. может иметь место и в случае гетероструктур Ni/NiO<sub>x</sub> [63]. Однако в настоящее время невозможно сказать, какой из факторов – вклад сталии рекомбинации (уравнение IX) или повышение константы скорости стадии Фольмера в присутствии поверхностных оксидов - является определяющим в механизме анодного окисления водорода на Ni/NiO<sub>x</sub> [37]. Эксперименты, проведенные при различных температурах (рис. 36), показали небольшое снижение кажущейся энергии активации с 30 кДж/моль на металлическом Ni до 26 кДж/моль на электроде Ni/NiO<sub>x</sub>, что согласуется с уменьшением прочности адсорбции H<sub>ad</sub> на Ni/NiO<sub>x</sub> по сравнению с металлическим Ni-электродом [36].

Наряду с контролем состояния поверхности Ni, определяющего его удельную активность в анодном окислении водорода, еще одной важной задачей является получение электрокаталитических материалов с высокой удельной поверхностью для достижения высокой активности на единицу массы. Электроосаждение – удобный способ приготовления нанесенных наночастиц металла. Оно не требует ни органических лигандов (которые в случае неполного удаления с поверхности могут оказывать влияние на каталитическую активность вследствие блокирования активных центров), ни стадии пассивации (которая необходима при использовании химических методов синтеза и приводит к образованию поверхностного слоя из оксидов Ni). Кроме того, кон-



**Рис. 3.** а – Зависимость плотности тока обмена водородного электрода, нормированного либо на электрохимически активную (ECSA), либо на геометрическую площадь поверхности массивных электродов Ni/NiO<sub>x</sub> от степени заполнения поверхности оксидами никеля  $\Theta_{NiO_x}$ . б – Зависимость плотности тока обмена водородного электрода от температуры в координатах Аррениуса, полученная для массивного никелевого электрода с металлической поверхностью (Ni) и для частично окисленного электрода (Ni/NiO<sub>x</sub>) со степенью заполнения NiO<sub>x</sub> ~ 15%. в – Изображение катализатора Ni/NiO<sub>x</sub>/XC-72, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, г – сравнение удельной активности для массивных Ni и Ni/NiO<sub>x</sub> электродов и соответствующих наночастиц. Использовано с разрешения: а – источник [37], б – источник [36], в – источник [64]. Соругіght: а – 2020, Springer publisher; б и в – 2018, Elsevier.

троль потенциала электрода позволяет управлять процессами нуклеации и роста частиц при электроосаждении. Методом электроосаждения был приготовлен электрокатализатор Ni/XC-72, содержащий равномерно распределенные по поверхности углеродного носителя наночастицы Ni размером около 10 нм (рис. 3в). Целенаправленное частичное окисление их поверхности позволило получить высокоактивный электрокатализатор Ni/NiO<sub>x</sub>/XC-72 с оптимальным соотношением Ni и NiO<sub>x</sub> на поверхности. Он показал одно из самых высоких (среди катализаторов, не содержащих благородных металлов) значений удельной активности в анодном окислении водорода, которое сопоставимо с активностью коммерческого электрокатализатора Pd/C (табл. 2) [64]. Отметим, что удельная активность наночастиц Ni (как в металлическом, так и частично окисленном состоянии) выше активности массивного никеля (рис. 3г), что может указывать на размерный эффект и согласуется с данными Давыдовой и соавт. [65]. Однако детальных исследований размерного эффекта для водородных реакций на никеле не проводилось. Кроме того, было показано, что гетероструктуры Ni/NiO<sub>x</sub> гораздо устойчивее по отношению к отравлению монооксидом углерода по сравнению с платиновыми катализаторами [63]. Учитывая то, что в настоящее

Топливо	Анодная реакция	Стандартный электродный потенциал (В отн. ОВЭ)	Теоретическая плотность энергии на единицу объема, Вт ч л <sup>-1</sup>
Жидкий водород	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	0	2350
Сжатый водород (70 МПа)	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	0	1300
Аммиак	$2NH_3 + 6OH^- = 2N_2 + 6H_2O + 6e^-$	-0.06	1704 (35 мас. %)
Гидразин	$N_2H_4 + 4OH^- = N_2 + 4H_2O + 4e^-$	-0.33	4269 (чистый)
Аминборан	$NH_3BH_3 + 6OH^- = BO_2^- + NH_4^+ + 4H_2O + 6e^-$	-0.39	655 (2 M)
Борогидрид	$BH_4^- + 8OH^- = BO_2^- + 6H_2O + 8e^-$	-0.41	2940 (30 мас. %)

**Таблица 3.** Стандартные электродные потенциалы и теоретические\* значения плотности энергии для безуглеродных топлив [74]

\* Теоретические значения, основанные на энергии Гиббса реакции топливного элемента (с реакцией восстановления кислорода на катоде) и без учета потерь энергии.

время водород преимущественно производится, в основном, путем паровой конверсии природного газа и обычно содержит примесь монооксида углерода, устойчивость к нему катализаторов окисления водорода является серьезным достоинством.

Наконец, мы полагаем, что влияние поверхностных оксидов необходимо учитывать, в том числе, и для биметаллических катализаторов окисления водорода. Действительно, было показано, что добавление второго металла может стабилизировать либо металлические (медь [42]), либо окисленные (хром [66]) центры на поверхности Ni и, таким образом, косвенно влиять на активность таких никельсодержащих электродов.

## 4. ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ БЕЗУГЛЕРОДНЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ НА НИКЕЛЕ

Интерес к водородсодержащим безуглеродным жидким топливам обусловлен их высокой (по сравнению с водородом) плотностью энергии на единицу объема, удобством хранения и отсутствием выбросов углекислого газа при их окислении (по сравнению с органическими топливами, такими как метанол, этанол и т.д.). В табл. 3 приведены значения плотности энергии (на единицу объема) некоторых видов безуглеродных топлив в сравнении с водородом. Можно отметить, что жидкие топлива довольно привлекательны по сравнению со сжатым или сжиженным водородом, особенно если учесть энергию, которую необходимо затратить для сжижения водорода, а также потери вследствие его испарения (в частности, из-за самопроизвольной орто-пара конверсии водорода [72]) и проблемы, связанные с

транспортировкой водорода. Что касается хранения водорода в обратимо связанном состоянии (например, в виде твердых гидридов), то ни один из доступных в настоящее время материалов не удовлетворяет одновременно совокупности всех требований, предъявляемых к его эффективному хранению [73].

Для окисления жилких топлив (аммиака [75]. гидразина [76, 77], амминборана и борогидрида [78-80]) применялись различные материалы, среди которых наиболее широко исследована Pt. Платина и материалы на ее основе показывают высокие токи в реакции окисления гидразина, амминборана и борогидрида при потенциалах выше 0 В отн. ОВЭ. Однако высокая активность платины в катодном выделении водорода препятствует окислению топлив при потенциалах ниже 0 В отн. ОВЭ и не позволяет в полной мере использовать преимущество их низких стандартных потенциалов (табл. 3). Катализаторы на основе Pt имеют еще один недостаток - быстрое "самоотравление" прочно адсорбированными промежуточными продуктами реакции, такими как ВН<sub>аd</sub> в случае окисления борогидрида, образующимися в результате диссоциативной адсорбции

### ВН<sub>4</sub><sup>-</sup> на поверхности электрода.

В настоящем обзоре мы сосредоточимся на обсуждении реакции окисления борогидрида на никелевых электродах. Однако вначале необходимо кратко обсудить показатели активности для этой реакции. В отличие от водородных реакций, определение плотности тока обмена для окисления борогидрида представляет собой нетривиальную задачу, поскольку реакция необратима, и при нулевом токе на границе раздела электрокатализатор/электролит устанавливается так называемый потенциал разомкнутой цепи (ПРЦ), а не равновесный потенциал. Последнее связано с одновременным протеканием выделения водорода и окисления борогидрида в области отрицательных потенциалов в шкале ОВЭ. Следовательно, подходящими показателями активности в окислении борогидрида являются значения ПРЦ и плотности тока при заданном потенциале (j(E)), положительном по отношению к ПРЦ. Чем ниже ПРЦ и выше j(E), тем выше эффективность прямого борогидридного топливного элемента.

Начиная с 2000 г. в окислении борогидрида были исследованы многие Ni-содержащие материалы, включая сплавы Ni с такими металлами, как Со [81–83], Cu [84–86], Ru [87, 88], Pd [89– 92], Au [93-96], Pt [90, 97-103] и редкоземельными металлами [104-107]. Однако большинство этих материалов имело в своем составе благородные металлы, которые и определяли активность катализатора в окислении борогидрида. Катализаторы, не содержащие благородных металлов, немногочисленны и зачастую не проявляют заметной активности в окислении борогидрида при потенциалах, близких или меньших 0 В отн. ОВЭ. Следует отметить, что, как и в случае с анодным окислением водорода, до недавнего времени редко уделялось должное внимание влиянию состояния поверхности электродов на их активность в окислении борогидрида. Отсутствие контроля за состоянием поверхности Ni привело к значительным расхождениям в показателях активности материалов на основе Ni в данном процессе. Анализ литературы показывает, что низкая активность и высокие значения ПРЦ наблюдались для никелевых электродов, поверхность которых была в значительной степени окислена [94, 108]. Об этом говорит отсутствие анодных пиков при потенциалах ниже 0.5 В отн. ОВЭ на ЦВА в фоновом электролите в этих исследованиях. Напротив, в работах, где авторы избегали окисления поверхности электрода при высоких потенциалах, отмечалась заметная активность никеля в окислении борогидрида при достаточно низких значениях потенциала [106, 109, 110]. Таким образом, анализ литературы свидетельствует о том, что аналогично рассмотренному в разделе 3 примеру с окислением водорода для достижения высокой электрокаталитической активности никеля в окислении борогидрида необходим тщательный контроль состояния его поверхности. Однако, как показано ниже, в отличие от окисления водорода, для окисления борогидрида следует избегать присутствия оксидов Ni на поверхности электрода.

На рис. 4а приведены ЦВА наночастиц никеля, полученных методом электроосаждения на поверхность углеродного носителя (материал, сходный с представленным на рис. 3в), в присутствии NaBH<sub>4</sub>. Можно видеть, что "частично окисленный" (красная кривая 2) Ni-электрод, содержащий как металлические, так и NiO<sub>x</sub>-центры на поверхности, обладая чрезвычайно высокой активностью в водородных реакциях (см. раздел 3 этого обзора), демонстрирует меньшие токи в окислении борогидрида и более положительный ПРЦ по сравнению с металлическим Ni-электродом (синяя кривая 3). При этом активность в окислении борогидрида электрода, полностью покрытого оксидами Ni, еще ниже (черная кривая 1). Низкая скорость катодного выделения водорода, которая, как указано выше, связана с прочной адсорбцией атомов водорода на металлическом Ni, объясняет существенно меньшее значение ПРЦ для Ni, что является его значительным преимуществом по сравнению с Pt в реакции окисления борогидрида (рис. 4б). Измерения in situ с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье) (рис. 4в) показали обра-

зование бората  $(B(OH)_4^-)$ , конечного продукта окисления борогидрида, уже при ПРЦ [111]. По мере увеличения потенциала электрода скорость окисления борогидрида начинает превышать скорость выделения водорода, что приводит к изменению рН вблизи поверхности электрода и ча-

стичному превращению B(OH)<sub>4</sub> в B(OH)<sub>3</sub>. Стоит отметить, что измерения с использованием метода ИК-Фурье спектроскопии не позволили обнаружить каких-либо растворимых промежуточных соединений (например, BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup>), образование которых обсуждалось для Pt и Au в более ранних публикациях [112-114]. Отсутствие в растворе продуктов частичного окисления согласуется с данными расчетов методом функционала плотности, которые свидетельствуют о нестабильности продуктов парциального окисления борогидрида на поверхности никеля и их преимущественном окислении до В(ОН)<sub>3</sub>. Согласно данным теоретических расчетов [18, 111] высокая скорость окисления борогидрида на Ni при низких электродных потенциалах обусловлена не только медленной скоростью выделения водорода, но также и более благоприятными энергиями адсорбции H<sub>ad</sub>, OH<sub>ad</sub> и борсодержащих реакционноспособных промежуточных соединений на Ni по сравнению с Pt, Pd или Au. В отличие от Pt, на поверхности которой ВН<sub>4</sub> диссоциирует с образованием адсорбированного ВН<sub>аd</sub> (табл. 1), что ведет к сильному отравлению поверхности катализатора, на Ni(111) происходит молекулярная адсорбция BH<sub>4</sub> (табл. 1), что приводит к гораздо меньшему отравлению поверхности [18]. За стадией молекулярной адсорбции на Ni следует последовательная диссоциация связей В-Н и образование связей В-ОН.

Примечательно, что Ni превосходит Pt не только в трехэлектродной ячейке с жидким элек-



**Рис. 4.** ЦВА, полученные на вращающемся дисковом электроде для катализаторов на основе никеля, электроосажденного на углерод (Ni<sub>ED</sub>/C) с одинаковым содержанием никеля, но различным состоянием поверхности (a) и металлического никеля электроосажденного на углерод в сравнении с Pt/C, Pd/C, и Au/C в деаэрированном 1.0 моль/л NaOH + + 5 ммоль/л NaBH<sub>4</sub> электролите, v = 20 мB/c,  $\omega = 1600$  об./мин (6); *in situ* ИК-Фурье спектры массивного Ni электрода в 0.2 моль/л NaBH<sub>4</sub> + 0.1 моль/л NaOH электролите при различных потенциалах электрода, указанных на графике (в); измерения методом дифференциальной электрохимической масс-спектрометрии на протравленном войлочном никелевом электроде в деаэрированном 1 моль/л NaOH + 50 ммоль/л NaBD<sub>4</sub> электролите, v = 10 мB/c (г). Фарадеевский ток ( $I_{\phi}$  – черная кривая), ионные токи (H<sub>2</sub> – красная, HD – зеленая, D<sub>2</sub> – синяя кривая), пересчитанные в фарадеевские с использованием независимо определенной калибровочной постоянной ( $K = 2.197 \times 10^{10}$ ). Использовано с разрешения: а, 6 – источник [18]; в, г – источник [111]. Соругіght: а, 6 – 2019, American Chemical Society; в, г – 2021, Elsevier.

тролитом, но и в топливном элементе с полимерной мембраной (рис. 5). При этом наилучшие характеристики показал макропористый электрод на основе никелевого "войлока", на поверхность которого электроосаждены наночастицы никеля (рис. 5).

Следует отметить, что наряду с достоинствами (чрезвычайно низкий ПРЦ и высокие токи окисления при низких потенциалах), Ni-электроды обладают и недостатком по сравнению с Pt. Действительно, из рис. 4б видно, что предельный ток окисления борогидрида на Ni-электроде в два раза меньше, чем на Pt. Это позволяет предположить, что реакция на нем протекает с переносом

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

только 4 электронов вместо максимально возможных 8. Данное предположение подтверждается измерениями методом дифференциальной электрохимической масс-спектрометрии (рис. 4г), которые свидетельствуют об образовании двух мо-

лекул водорода на один анион  $BH_4^-$  в процессе анодного окисления борогидрида на Ni. По резуль-

татам исследования с использованием  $BD_4^-$  было установлено, что водород образуется из борогидрида, а не из молекул воды.

В будущем представляет интерес разработка электрокаталитических материалов, которые, с одной стороны, будут обладать высокими токами



**Рис. 5.** Характеристики (напряжение на элементе и мощность в зависимости от плотности тока) прямого борогидридного топливного элемента (a) и ток при постоянном напряжении 1 В (без учета омических потерь) в зависимости от времени (б) для электродов Ni<sub>ED</sub>/eNFT (травленный Ni-войлок, на поверхность которого нанесены наночастицы Ni методом электроосаждения), Ni<sub>ED</sub>/GDL (Ni, электроосажденный на поверхность газодиффузионного электрода), Pt black/GDL (платиновая чернь, нанесенная на поверхность газодиффузионного электрода) и Pt/GDL (наночастицы Pt, нанесенные на поверхность газодиффузионного электрода) при  $T = 60^{\circ}$ С, скорости потока электролита 50 мл/мин; фотографии, полученные с помощью растрового электрода) при  $T = 60^{\circ}$ С, скорости потока электролита 50 мл/мин; досторафии, полученные с помощью растрового электроного микроскопа, для чистой углеродной бумаги (Sigracet 38 AA, SGL carbon), использованной в качестве газодиффузионного слоя (GDL) (в), Ni-войлока (д) и Ni-частиц, электроосажденных на углеродную бумагу SGL (г) или травленный Ni-войлок (е). Использовано с разрешения: а, б, д, е – источник [115]; в, г – источник [18]. Соругight: а, б, д, е – 2020, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; в, г – 2019, American Chemical Society.

окисления борогидрида при низких (ниже 0 В отн. ОВЭ) электродных потенциалах (что характерно для металлического Ni), а с другой стороны, позволят достичь максимально возможного (8) количества переносимых электронов (что характерно для Pt).

# 5. ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Никель широко распространен в гетерогенном катализе, однако реже применяется для "низкотемпературных" (с температурой ниже 100°С) электрокаталитических процессов. Это связано не с низкой электрокаталитической активностью Ni, а скорее с реакционной способностью этого металла, приводящей к его взаимодействию с кислородом (и, в конечном счете, с другими кислородсодержащими соединениями) при приготовлении катализатора, его исследовании физико-химическими методами, при хранении в условиях окружающей среды и использовании в электрохимической ячейке. Высокотемпературная обработка поверхности, которая необходима для восстановления поверхностных оксидов и обычно применяется в случае гетерогенных каталитических процессов в газовой фазе, вряд ли совместима с низкотемпературными электрокаталитическими процессами. Электрокатализаторы на основе Ni, как правило, хранятся в условиях окружающей среды, что ведет к окислению их поверхности и требует последующего целенаправленного электрохимического восстановления, которое обычно проводится при комнатной температуре. К сожалению, оксиды Ni трудно восстанавливаются при низких температурах. Это приводит к невоспроизводимому состоянию поверхности и, как следствие, большому разбросу в величинах активности никелевых электрокатализаторов.

В представленном обзоре показано, что тщательный контроль состояния поверхности Ni-электрокатализаторов позволяет получить рекордные показатели активности в низкотемпературных реакциях окисления различных водородсодержащих топлив, например H<sub>2</sub> и NaBH<sub>4</sub>. Показано, что для окисления борогидрида необходим металлический никель, который превосходит Pt при низких потенциалах (что предпочтительно для топливных элементов) и позволяет достичь выдающихся показателей при использовании на аноде прямых борогидридных топливных элементов. Тем не менее, недостатком окисления борогидрида на никеле является протекание реакции с переносом не восьми (соответствующих полному окислению борогидрида), а только четырех электронов. Еще четыре электрона расходуются на образование молекулярного водорода. Таким образом, дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку биметаллических или композитных электродов на основе Ni, которые могли бы сочетать высокую активность окисления борогидрида при низких потенциалах с высокой селективностью по отношению к восьмиэлектронному процессу.

В отличие от окисления борогидрида окисление молекулярного водорода на металлическом Ni является медленным процессом. Реакцию можно значительно ускорить, если наряду с металлическими центрами на поверхности будут присутствовать (гидр)оксиды Ni, роль которых двояка. С одной стороны, они оказывают электронное воздействие на близлежащие центры металлического Ni, снижая прочность адсорбции на них водорода, которая в противном случае слишком высока, что приводит к блокированию поверхности металлического Ni адсорбированным водородом. С другой стороны, оксиды Ni представляют собой центры для адсорбции воды (бифункциональный эффект), увеличивая константу скорости скоростьопределяющей стадии Фольмера. Кроме того, оксиды Ni, вероятно, влияют на структуру двойного электрического слоя на поверхности электрода, что также повышает скорость реакции окисления водорода. В случае композитных электродов на основе Ni/NiO<sub>x</sub> наибольшие значения скорости реакции окисления водорода были зафиксированы при степени заполнения поверхности NiO<sub>x</sub> от 30 до 50%. Полностью окисленный (пассивированный) Ni-электрод неактивен из-за отсутствия поверхностных центров для адсорбции H<sub>2</sub>, в то время как поверхность металлического Ni в отсутствие поверхностных оксидов блокирована прочно адсорбированным водородом, что делает его неактивным в области низких потенциалов. Необходимость оптимального соотношения Ni- и NiO<sub>x</sub>-центров на поверхности Ni-электрокатализаторов затрудняет обеспечение высокой активности в реакции окисления водорода в течение длительного времени. Действительно, длительное функционирование гетероструктур Ni/NiO<sub>x</sub> вблизи равновесного электродного потенциала (что желательно для применения в топливных элементах) приводит к уменьшению содержания метастабильного NiO<sub>x</sub> и сопутствующему снижению каталитической активности. С другой стороны, воздействие высоких анодных потенциалов приводит к пассивации поверхности, что также сопровождается снижением активности. Таким образом, для применения никелевых катализаторов в топливных элементах с анионообменной мембраной необходимо искать подходы для стабилизации активных (но метастабильных) гетероструктур Ni/NiO<sub>x</sub>. Среди них перспективными представляются подходы, основанные на взаимодействии металл-носитель, на использовании биметаллических наноматериалов или введении гетероатомов.

В будущем особое внимание следует уделить исследованию стабильности катализаторов в условиях реакции и разработке подходов к созданию электрокаталитических материалов на основе Ni, способных работать в течение длительного времени. Возможные процессы деградации включают вышеупомянутое чрезмерное окисление или восстановление поверхности (в зависимости от сферы применения), отравление примесями (СО и т.д.), агломерацию наночастиц Ni, растворение Ni и коррозию углеродных носителей. Хочется обратить внимание на следующее: имеющиеся к настоящему времени результаты дают основания полагать, что по сравнению с Pt наноматериалы на основе Ni обладают более высокой стабильностью в щелочных электролитах при умеренных электродных потенциалах [29].

Методы приготовления наноматериалов на основе Ni для низкотемпературных электрокаталитических процессов должны удовлетворять ряду требований: (i) полученные катализаторы должны обладать высокой удельной площадью поверхности (следовательно, необходимо синтезировать никель в форме наночастиц); (ii) носитель должен иметь достаточную электронную проводимость (этому требованию удовлетворяют, например, углеродные носители); (iii) способы приготовления должны обеспечивать возможность контролируемой "настройки" состояния поверхности никелевых наночастиц с целью оптимизации содержания металлических и оксидных центров на поверхности (в зависимости от сферы применения). Электрохимическое осаждение Ni из водных растворов солей является удобным способом приготовления высокодисперсных наночастиц Ni, который позволяет избежать стадии пассивации. Последняя,

как правило, используется в химических методах приготовления и пагубно влияет на электрокаталитические свойства никеля.

Прогресс, достигнутый в последние годы в понимании реакций окисления водорода и борогидрида на никелевых и никельсодержащих электродах, разрабатываемых для низкотемпературных топливных элементов, открывает перспективы для создания материалов, не содержащих благородных металлов, для других практически значимых применений, таких как электросинтез химических соединений, например, с использованием компонентов биомассы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390006-0).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кобозев Н.И., Монбланова В.В. // Журн. Физ. Химии. 1936. Т. 7. С. 645.
- 2. Кобозев Н.И., Некрасов Н.И. // Электрохимия. 1939. Т. 36. № 68. С. 529.
- Griffin W.L., Chassé M. / Encycl. Geochemistry. Ed. White W.M., Springer International Publishing Switzerland, 2016. P. 1.
- 4. *De S., Zhang J., Luque R., Yan N.* // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. № 11. P. 3314.
- Stoffels M.A., Klauck F.J.R., Hamadi T., Glorius F., Leker J. // Adv. Synth. Catal. 2020. V. 362. № 6. P. 1258.
- 6. Maier L., Schädel B., Delgado K.H., Tischer S., Deutschmann O. // Top. Catal. 2011. V. 54. № 13–15. P. 845.
- 7. *Ceyer S.T.* // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. № 9. P. 737.
- Ferrin P., Kandoi S., Nilekar A.U., Mavrikakis M. // Surf. Sci. 2012. V. 606. № 7–8. P. 679.
- Wang Y., Cao F., Lin W., Zhao F., Zhou J., Li S., Qin G. // J. Mater. Chem. 2019. V. 7. № 30. P. 17834.
- 10. Song S., Yao S., Cao J., Di L., Wu G., Guan N., Li L. // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 217. P. 115.
- 11. Chen S., Qian T.T., Ling L.L., Zhang W., Gong B.B., Jiang H. // ChemSusChem. 2020. V. 13. № 20. P. 5507.
- 12. Bai Y., Kirvassilis D., Xu L., Mavrikakis M. // Surf. Sci. 2019. V. 679. P. 240.
- Christmann K., Schober O., Ertl G., Neumann M. // J. Chem. Phys. 1974. V. 4528. № 1974. P. 4528.
- Greeley J., Mavrikakis M. // Surf. Sci. 2003. V. 540. № 2-3. P. 215.
- Juarez F., Salmazo D., Savinova E.R., Quaino P., Belletti G., Santos E., Schmickler W. // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 832. P. 137.

- 16. Herron J.A., Scaranto J., Ferrin P., Li S., Mavrikakis M. // ACS Catal. 2014. V. 4. № 12. P. 4434.
- Zhu Y.A., Chen D., Zhou X.G., Yuan W.K. // Catal. Today. 2009. V. 148. № 3–4. P. 260.
- Oshchepkov A.G., Braesch G., Ould-Amara S., Rostamikia G., Maranzana G., Bonnefont A., Papaefihimiou V., Janik M.J., Chatenet M., Savinova E.R. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 9. P. 8520.
- 19. *Rostamikia G., Janik M.J.* // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 3. P. 1175.
- Rostamikia G., Janik M.J. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. № 1. P. B86.
- 21. Mohsenzadeh A., Richards T., Bolton K. // Surf. Sci. 2016. V. 644. P. 53.
- 22. *Huang S.-C., Lin C.-H., Wang J.-H.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 21. P. 9826.
- 23. *Escaño M.C.S.* // SPR Electrochem. 2017. V. 14. № 3. P. 1.
- 24. *Hall D.S., Bock C., MacDougall B.R.* // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. № 3. P. F235.
- 25. Hall D.S., Lockwood D.J., Bock C., MacDougall B.R. // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 2015. V. 471. № 2174. P. 20140792.
- 26. Alsabet M., Grden M., Jerkiewicz G. // Electrocatal. 2011. V. 2. № 4. P. 317.
- Alsabet M., Grden M., Jerkiewicz G. // Electrocatal. 2014. V. 5. № 2. P. 136.
- 28. Alsabet M., Grdeń M., Jerkiewicz G. // Electrocatal. 2015. V. 6. № 1. P. 60.
- 29. Oshchepkov A.G., Braesch G., Bonnefont A., Savinova E.R., Chatenet M. // ACS Catal. 2020. V. 10. № 13. P. 7043.
- Medway S.L.L., Lucas C.A.A., Kowal A., Nichols R.J.J., Johnson D. // J. Electroanal. Chem. 2006. V. 587. № 1. P. 172.
- 31. *Melendres C.A., Pankuch M.* // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 333. № 1–2. P. 103.
- Morishita M., Ochiai S., Kakeya T., Ozaki T., Kwawabe Y., Watada M., Tanase S., Sakai T. // Electrochem. 2008. V. 76. № 11. P. 802.
- Dong Y., Dang J., Wang W., Yin S., Wang Y. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 46. P. 39624.
- Liu S., Ishimoto T., Koyama M. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 333. P. 86.
- Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Saveleva V.A., Papaefthimiou V., Zafeiratos S., Pronkin S.N., Parmon V.N., Savinova E.R. // Top. Catal. 2016. V. 59. № 15–16. P. 1319.
- Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Parmon V.N., Savinova E.R. // Electrochim. Acta. 2018. V. 269. P. 111.
- 37. Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Savinova E.R. // Electrocatal. 2020. V. 11. № 2. P. 133.
- Klaus S., Cai Y., Louie M.W., Trotochaud L., Bell A.T. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 53. № 9. P. 1689.
- Faid A.Y., Barnett A.O., Seland F., Sunde S. // Electrochim. Acta. 2020. V. 361. P. 137040.
- 40. Diaz-Morales O., Ferrus-Suspedra D., Koper M.T.M.M. // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 4. P. 2639.
- 41. Sheng W., Myint M., Chen J.G., Yan Y. // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. № 5. P. 1509.
- 42. Oshchepkov A.G., Simonov P.A., Cherstiouk O.V., Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Zaikovskii V.I., Kar-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

dash T.Y., Kvon R.I., Bonnefont A., Simonov A.N., Parmon V.N., Savinova E.R. // Top. Catal. 2015. V. 58.  $N_{2}$  18–20. P. 1181.

- Cherstiouk O.V., Simonov P.A., Oshchepkov A.G., Zaikovskii V.I., Kardash T.Y., Bonnefont A., Parmon V.N., Savinova E.R. // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 783. P. 146.
- 44. Roy A., Talarposhti M.R., Normile S.J., Zenyuk I.V., De Andrade V., Artyushkova K., Serov A., Atanassov P. // Sustain. Energy Fuels. 2018. V. 2. № 10. P. 2268.
- 45. *Wang G., Li W., Huang B., Xiao L., Lu J., Zhuang L. //* ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. № 5. P. 3160.
- Rezaei Talarposhti M., Asset T., Roy A.J., Artyushkova K., Tsui L. kun, Garzon F.H., Serov A., Atanassov P. // Electrochem. Commun. 2021. V. 125. P. 106999.
- 47. Davydova E., Zaffran J., Dhaka K., Toroker M., Dekel D. // Catalysts. 2018. V. 8. № 10. P. 454.
- 48. Qin S., Duan Y., Zhang X.L., Zheng L.R., Gao F.Y., Yang P.P., Niu Z.Z., Liu R., Yang Y., Zheng X.S., Zhu J.F., Gao M.R. // Nat. Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 1.
- Kabir S.A., Lemire K., Artyushkova K., Roy A., Odgaard M., Schlueter D., Oshchepkov A., Bonnefont A., Savinova E., Sabarirajan D., Mandal P., Crumlin E., Zenyuk I.V., Atanassov P., Serov A. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 24433.
- 50. Sheng W., Bivens A.P., Myint M., Zhuang Z., Forest R.V., Fang Q., Chen J.G., Yan Y. // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 5. P. 1719.
- Deng S., Liu X., Huang T., Zhao T., Lu Y., Cheng J., Shen T., Liang J., Wang D. // Electrochim. Acta. 2019. V. 324. P. 134892.
- Kim H., Park H., Tran D.S., Kim S.K. // J. Ind. Eng. Chem. 2021. V. 94. P. 309.
- 53. Wang M., Yang H., Shi J., Chen Y., Zhou Y., Wang L., Di S., Zhao X., Zhong J., Cheng T., Zhou W., Li Y. // Angew. Chemie – Int. Ed. 2021. V. 60. № 11. P. 5771.
- 54. Biemolt J., Douglin J.C., Singh R.K., Davydova E.S., Yan N., Rothenberg G., Dekel D.R. // Energy Technol. 2021. V. 9. № 4. P. 5.
- Yang F., Bao X., Li P., Wang X., Cheng G., Chen S., Luo W. // Angew. Chemie–Int. Ed. 2019. V. 58. № 40. P. 14179.
- Ouyang M., Boldrin P., Maher R.C., Chen X., Liu X., Cohen L.F., Brandon N.P. // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 248. P. 332.
- Salmazo D., Juarez M.F., Oshchepkov A.G., Cherstiouk O.V., Bonnefont A., Shermukhamedov S.A., Nazmutdinov R.R., Schmickler W., Savinova E.R. // Electrochim. Acta. 2019. V. 305. P. 452.
- Yang F., Bao X., Zhao Y., Wang X., Cheng G., Luo W. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 18. P. 10936.
- Gao L., Wang Y., Li H., Li Q., Ta N., Zhuang L., Fu Q., Bao X. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 8. P. 5728.
- 60. Wang T., Wang M., Yang H., Xu M., Zuo C., Feng K., Xie M., Deng J., Zhong J., Zhou W., Cheng T., Li Y. // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. № 12. P. 3522.
- 61. Song F., Li W., Yang J., Han G., Liao P., Sun Y. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 4531.
- Pan Y., Hu G., Lu J., Xiao L., Zhuang L. // J. Energy Chem. 2019. V. 29. P. 111.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

- 63. Yang Y., Sun X., Han G., Liu X., Zhang X., Sun Y., Zhang M., Cao Z., Sun Y. // Angew. Chemie – Int. Ed. 2019. V. 58. № 31. P. 10644.
- 64. Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Pronkin S.N., Cherstiouk O.V., Ulhaq-Bouillet C., Papaefthimiou V., Parmon V.N., Savinova E.R. // J. Power Sources. 2018. V. 402. P. 447.
- 65. Davydova E.S., Manikandan M., Dekel D.R., Sunde S. // ACS Appl. Energy Mater. 2021. V. 4. № 4. P. 3404.
- Bates M.K., Jia Q., Ramaswamy N., Allen R.J., Mukerjee S. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 10. P. 5467.
- 67. Sheng W., Gasteiger H.A., Shao-Horn Y. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. № 11. P. 1529.
- 68. Zheng J., Zhou S., Gu S., Xu B., Yan Y. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. № 6. P. F499.
- 69. Simonov P.A., Cherstiouk O.V., Kuznetsov A.N., Zaikovskii V.I., Kardash T.Y., Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Savinova E.R. // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 852. № 3. P. 113551.
- Ni W., Krammer A., Hsu C.S., Chen H.M., Schüler A., Hu X. // Angew. Chemie – Int. Ed. 2019. V. 58. № 22. P. 7445.
- Zhuang Z., Giles S.A., Zheng J., Jenness G.R., Caratzoulas S., Vlachos D.G., Yan Y. // Nat. Commun. 2016. V. 7. № 1. P. 10141.
- 72. Veziroglu N.T., Sherif S.A., Barbir F. // Environ. Solut. 2005. P. 143.
- Niaz S., Manzoor T., Pandith A.H. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 50. P. 457.
- 74. Soloveichik G.L. // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. № 1. P. 1399.
- Adli N.M., Zhang H., Mukherjee S., Wu G. // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. № 15. P. J3130.
- Finkelstein D.A., Imbeault R., Garbarino S., Roué L., Guay D. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 9. P. 4717.
- 77. Zadick A., Dubau L., Demirci U.B., Chatenet M. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. № 8. P. F781.
- 78. Olu P.Y., Deschamps F., Caldarella G., Chatenet M., Job N. // J. Power Sources. 2015. V. 297. P. 492.
- Braesch G., Bonnefont A., Martin V., Savinova E.R., Chatenet M. // Electrochim. Acta. 2018. V. 273. P. 483.
- Zadick A., Petit J.F., Martin V., Dubau L., Demirci U.B., Geantet C., Chatenet M. // ACS Catal. 2018. V. 8. № 4. P. 3150.
- Li B., Yan Q., Song C., Yan P., Ye K., Cheng K., Zhu K., Yan J., Cao D., Wang G. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 491. P. 659.
- 82. *Saha S., Ganguly S., Banerjee D., Kargupta K.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 4. P. 1760.
- Guo M., Cheng Y., Yu Y., Hu J. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 416. P. 439.
- 84. Santos D.M.F.F., Eugénio S., Cardoso D.S.P.P., Šljukić B., Montemor M.F. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 13. P. 2449.
- Song C., Wang G., Li B., Miao C., Ma K., Zhu K., Cheng K., Ye K., Yan J., Cao D., Yin J. // Electrochim. Acta. 2019. V. 299. P. 395.
- 86. Wu C., Zhu J., Wang H., Wang G., Chen T., Tan Y. // ACS Catal. 2020. V. 10. № 1. P. 721.
- Grinberg V.A., Mayorova N.A., Korlyukov A.A., Pasynskii A.A. // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. № 11. P. 1289.

- 88. Tsivadze A.Y., Tarasevich M.R., Titova V.N., Yavich A.A., Petrova N.V. // Dokl. Phys. Chem. 2007. V. 414. № 1. P. 107.
- 89. *Liu B.H., Li Z.P., Suda S.* // J. Power Sources. 2008. V. 175. № 1. P. 226.
- 90. *Ma J., Sahai Y., Buchheit R.G.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 15. P. 4709.
- 91. Šljukić B., Martins M., Kayhan E., Balčiūnaitė A., Şener T., Sequeira C.A.C., Santos D.M.F. // J. Electroanal. Chem. 2017. V. 797. P. 23.
- 92. Mahmoodi R., Hosseini M.G., Rasouli H. // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 251. P. 37.
- 93. Cao D., Gao Y., Wang G., Miao R., Liu Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. № 2. P. 807.
- 94. Ma X., Ye K., Wang G., Duan M., Cheng K., Wang G., Cao D. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 414. P. 353.
- Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė L., Balčiūnaitė A., Šimkūnaitė D., Selskis A. // J. Power Sources. 2012. V. 202. P. 85.
- 96. Duan D., Liang J., Liu H., You X., Wei H., Wei G., Liu S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 1. P. 488.
- 97. Martins M., Šljukić B., Sequeira C.A.C., Soylu G.S.P., Yurtcan A.B., Bozkurt G., Sener T., Santos D.M.F. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 428. P. 31.
- Šljukić B., Milikić J., Santos D.M.F., Sequeira C.A.C. // Electrochim. Acta. 2013. V. 107. P. 577.
- 99. Gyenge E., Atwan M., Northwood D. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. № 1. P. 150.
- 100. Tamašauskaite-Tamašiunaite L., Čekaviciute R., Šimkunaite D., Selskis A. // Int. Conf. Power Energy Syst. Eur. 2011. P. 467.
- Tamasauskaite-Tamasiunaite L., Balčiunaite A., Zabielaite A., Vaičiuniene J., Selskis A., Pakštas V., Norkus E. // J. Electroanal. Chem. 2013. V. 707. P. 31.

- Martins M., Milikić J., Šljukić B., Soylu G.S.P., Yurtcan A.B., Bozkurt G., Santos D.M.F. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 273. P. 286.
- 103. *Hasan M., Newcomb S.B., Razeeb K.M.* // ECS Trans. 2013. V. 45. № 20. P. 111.
- 104. *Liu B.H., Suda S.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 454. № 1–2. P. 280.
- 105. *Paschoalino W.J., Ticianelli E.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 18. P. 7344.
- 106. Santos D.M.F., Šljukić B., Amaral L., Macciò D., Saccone A., Sequeira C.A.C. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 5. P. F594.
- 107. Santos D.M.F., Šljukić B., Amaral L., Milikić J., Sequeira C.A.C., Macciò D., Saccone A. // Electrochim. Acta. 2016. V. 190. P. 1050.
- 108. Hosseini M.G., Abdolmaleki M., Nasirpouri F. // Electrochim. Acta. 2013. V. 114. P. 215.
- 109. Zhang D., Cheng K., Shi N., Guo F., Wang G., Cao D. // Electrochem. Commun. 2013. V. 35. P. 128.
- 110. Romanova V.O., Romanov A.V., Churikov A.V., Gamayunova I.M., Churikov M.A. // Electrochem. Energ. 2014. V. 14. № 2. P. 57.
- 111. Oshchepkov A.G., Braesch G., Rostamikia G., Bonnefont A., Janik M.J., Chatenet M., Savinova E.R. // Electrochim. Acta. 2021. V. 389. P. 138721.
- 112. Lima F.H.B., Pasqualeti A.M., Molina Concha M.B., Chatenet M., Ticianelli E.A. // Electrochim. Acta. 2012. V. 84. P. 202.
- 113. Concha B.M., Chatenet M., Maillard F., Ticianelli E.A., Lima F.H.B., de Lima R.B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. № 37. P. 11507.
- 114. Pasqualeti A.M., Olu P.Y., Chatenet M., Lima F.H.B. // ACS Catal. 2015. V. 5. № 5. P. 2778.
- 115. Braesch G., Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Asonkeng F., Maurer T., Maranzana G., Savinova E.R., Chatenet M. // ChemElectroChem. 2020. V. 7. № 7. P. 1789.

# Ni as a Promising Electrocatalytic Material for Electrooxidation of Hydrogen and Borohydride: State-of-the-Art and Future Challenges

# Alexandr G. Oshchepkov<sup>1, \*</sup> and Elena R. Savinova<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>2</sup>Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 CNRS-University of Strasbourg, 25 rue Becquerel, Strasbourg Cedex, 67087 France

\*e-mail: oshchepkov@catalysis.ru

\*\*e-mail: Elena.Savinova@unistra.fr

Nickel is widely used in heterogeneous catalysis of hydrogenation, reforming, methanation, and other processes. Utilization of nickel in heterogeneous electrocatalysis is less wide-spread, but has evidenced considerable growth in last decades. Herewith we present a brief review of Ni-based electrocatalysts for electrocatalysts for electrocatalysts on electrode materials comprising metallic nickel – nickel oxide (hydroxide) heterostructures.

Keywords: electrochemistry, electrocatalysis, nickel, nickel oxide, hydrogen oxidation reaction, borohydride oxidation reaction, fuel cell

———— ОБЗОР ——

УДК 544.47:665.612:66.097

Роману Алексеевичу Буянову, раскрывшему механизм "карбидного цикла", посвящается

# ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПИРОЛИЗЕ МЕТАНА НА РЕЗИСТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2022 г. Д. А. Шляпин<sup>а,</sup> \*, А. В. Лавренов<sup>а</sup>, Н. Н. Леонтьева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия \*e-mail: dash@ihcp.ru

Поступила в редакцию 03.09.2021 г. После доработки 08.09.2021 г. Принята к публикации 08.09.2021 г.

В представленном обзоре описаны закономерности синтеза наноструктурированных углеродных материалов (HVM), основанного на пиролизе метана на поверхности токопроводящих материалов (фехраль, карборунд), выступающих в роли катализаторов разложения метана в условиях резистивного нагрева. На формирование углеродных продуктов пиролиза наряду с составом исходной газовой смеси, температурой, природой катализатора принципиальное влияние оказывает электромагнитное поле, возникающее при протекании электрического тока через резистивный материал. Это дает новые возможности для получения углеродных волокон уникальной морфологии, в том числе, фрактальных структур.

**Ключевые слова:** окислительный пиролиз метана, фехраль, карборунд, резистивный катализатор, углеродные материалы, синтез углеродных материалов, влияние условий синтеза, морфология углеродных материалов

DOI: 10.31857/S0453881122010087

#### введение

Синтез наноструктурированных углеродных материалов, изучение их свойств и областей применения относятся к числу наиболее перспективных направлений современного материаловеления [1]. Как указывают авторы работы [2], каталитический волокнистый углерод известен еще с XIX в. В монографии [3] упоминается патент 1889 г., описывающий процесс получения углеродных волокон путем разложения метана на железе в присутствии водорода. Выраженный интерес к волокнистому углероду как материалу возник на фоне исследований, связанных с негативными эффектами его образования в различных технологических системах, включая ядерные реакторы, металлические конструкции оборудования для парового крекинга, его отложения на катализаторах, используемых при метанировании синтез-газа, реакции конверсии водяного газа, паровом риформинге углеводородов [4].

В.В. Чесноков (V.V. Chesnokov) и Р.А. Буянов (R.A. Виуапоv) выделили зауглероживание как один из ключевых процессов, вызывающих дезактивацию катализаторов, применяемых для переработки углеводородного сырья [1]. В то же время целенаправленно зауглероженные неорганические соединения (металлы, оксиды и др.), включая и сам углерод, можно рассматривать как углерод-минеральные и углеродные-углеродные композиционные материалы, обладающие новыми функциональными свойствами.

Y.N. Zhang с коллегами указывают на уникальные свойства наноструктурированных углеродных материалов (НУМ), например, высокую механическую прочность, хорошие электро- и теплопроводность [5]. Эти свойства могут быть сохранены в их макроскопических сборках, таких как жгуты из углеродных нанотрубок (УНТ), пленки из УНТ и углеродные нановолокна

Сокращения и обозначения: НУМ – наноструктурированные углеродные материалы; УНТ – углеродные нанотрубки, УНВ – углеродные нановолокна; СVD – chemical vapor deposition; УО – углеродные отложения; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.



Диаметр углеродных волокон

Рис. 1. Классификация углеродных волокон.

(УНВ). Авторы [5] получили волокна, отличающиеся высокой проводимостью (около 400–500 См/см) и прочностью на разрыв (1.2 ГПа). А. Chatterjee, В.L. Deopura в своем обзоре [6] назвали углеродное нановолокно, образующееся при разложении паров углеводородов, уникальной формой углерода, которая служит переходом между более крупными углеродными волокнами на основе полиакрилонитрила или пека и углеродными нанотрубками (рис. 1).

Уникальные свойства НУМ определяют сохраняющийся на протяжении нескольких десятилетий интерес исследователей к разработке новых способов их синтеза и применения в различных отраслях техники. Как функциональные и конструкционные материалы, НУМ могут быть использованы самостоятельно, а также в виде композитов с материалами подложек, на которых они формируются. Известные сегодня способы позволяют синтезировать наноструктурированные углеродные материалы в промышленных объемах. Например, предложенная И.В. Мишаковым и соавторами установка с вращающимся реактором способна производить до 1.5 т углеродных нанонитей в год [7].

Метан является наиболее предпочтительным источником для формирования массивов НУМ. Это определяется его доступностью и, главное, низкой химической активностью в условиях пиролиза. Последнее дает возможность проводить процесс разложения метана на углерод и водород устойчиво в широком интервале значений варьируемых параметров. До сих мало описаны закономерности синтеза наноструктурированных углеродных материалов, основанного на пиролизе метана на поверхности токопроводящих материалов (фехраль, карборунд), выступающих в роли катализаторов разложения метана в условиях резистивного нагрева. На формирование углеродных продуктов пиролиза, наряду с составом исходной газовой смеси, температурой, природой катализатора, принципиальное влияние оказывает электромагнитное поле, возникающее при протекании электрического тока через резистивный материал. Применение резистивных катализаторов дает дополнительные рычаги воздействия на морфологию образующихся НУМ [2, 8–15]. Обзор таких "рычагов" и определяет цель настоящей публикации.

# СVD-СИНТЕЗ – ОСНОВНОЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НУМ

Суть метода CVD (chemical vapor deposition), заключается в формировании НУМ на поверхности материала-подложки из вешества-предшественника - газообразного органического соединения, способного при повышенной температуре подвергаться термическому или термокаталитическому разложению – пиролизу (рис. 2). Этот метод получения НУМ отличает ряд преимуществ по сравнению с другими способами, разработанными ранее – разложением в дуговом разряде (arc discharge method, ARM) или путем лазерной абляции (laser ablation method, LAM) [16, 17]. Первым преимуществом данного метода является высокая степень чистоты образующихся углеродных материалов. Второе преимущество – более низкая температура (600-1000°С) по сравнению с "физическими" способами синтеза, что делает процесс более эффективным и доступным для лабораторных исследований. В-третьих, для закрепления катализатора на основе переходного металла может быть использован широкий спектр носителей, что расширяет возможности для получения композитных материалов.

В качестве катализатора в методе CVD выступают дисперсные частицы металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) или их сплавы с другими металлами [1, 4, 10, 16, 18–33]. Разложение органических соединений катализируется и углеродными материалами [34–43]. Каталитическая способность металлов во многом зависит от диффузии и растворимости углерода в них. Кро-

#### ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ



Рис. 2. Методы синтеза НУМ.

ме того, предполагается, что наночастицы катализатора обладают прочной адгезией к атомам углерода растущих УНТ, что приводит к образованию трубчатой структуры высокой кривизны. Поэтому диаметр УНТ обычно считается равным диаметру наночастиц катализатора [16, 20]. В качестве материалов-подложек для дисперсных металлических частиц в методе CVD используют кремний, оксид алюминия, кварц, карбид кремния и цеолиты [16, 20, 21]. Подложка должна предотвращать агломерацию частиц катализатора, препятствуя их миграции по поверхности и сплавлению, а также выдерживать высокие температуры, не вступая во взаимодействие с металлом-катализатором. В качестве источников углерода для формирования НУМ, как правило, выступают углеводороды СН<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, С<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, бензол, а также СО, камфора и этанол [16, 20]. Источник углерода, газ-носитель, скорость потока, давление, температура, материал подложки и природа и морфология частиц катализатора являются ключевыми параметрами, которые влияют на скорость роста, длину, плотность, диаметр, количество стенок и тип проводимости углеродных нанотрубок [16, 44].

Термическая стабильность металлических наночастиц, присутствующих в УНМ после их синтеза, намного выше, чем у металлических катализаторов, нанесенных на оксидные носители MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> [45, 46]. Поэтому НУМ, в которых содержатся частицы металла, предложено использовать в качестве металл-углеродных катализаторов для таких процессов, как полное и селективное гидрирование непредельных углеводородов и непредельных жирных кислот, паровая и углекислотная конверсия метана, метанирование СО, синтез Фишера-Тропша, восстановительное дехлорирование хлорбензола, дегидрирование н-бутана и окисление СО [15, 47, 48]. Ученик Р.А. Буянова, В.В. Молчанов с соавторами сообщали о разработке принципиально новых каталитических систем на основе дисперсных металлических частиц, встроенных в углеродные нити путем каталитического разложения углеводородов на этих частицах [49]. Авторы также продемонстрировали возможность управления процессами разложения с целью получения катализаторов гидрирования.

Перспективным предшественником для синтеза НУМ является метан. Действительно, несмотря на то, что выход НУМ при выборе метана существенно ниже по сравнению с такими предшественниками, как этилен, пропилен, ацетилен, метанол, этанол, бензол, химическая инертность метана – это его преимущество, позволяющее обеспечить контролируемый рост наноматериалов [28]. Так, с использованием природного газа, проходящего через трубку из нержавеющей стали, содержашую Ni и Cr. при 950–1075°C. были получены углеродные волокна длиной от миллиметров до сантиметров и диаметром 5-1000 мкм [50, 51]. Разработан также метод синтеза углеродных волокон на суспензии частиц Fe размером 12 нм в потоке CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> при 1100°C [29, 52]. В своих работах Q. Wen и соавт. выбрали метан для выращивания при 900-950°С сверхдлинных двустенных и трехстенных УНТ, длина которых составляла десятки сантиметров, на катализаторе Fe/MgO [53-55]. При такой значительной длине нанотрубки сохранили свои полупроводниковые свойства, что говорило о сохранении их структуры и системы сопряжения.

Метан может выступать в качестве исходного сырья для образования такого популярного сегодня материала, как графен [28]. Исследователями были сформулированы основные условия его синтеза. Реакционная смесь должна состоять из метана, водорода и инертного газа. Процесс пиролиза метана с осаждением графена на подложку происходит при температуре порядка 800°С. В зависимости от растворимости углерода в подложке процесс формирования графена протекает либо через стадию растворения углерода, образовавшегося из метана, с последующей сегрегацией и осаждением, либо через диссоциативную адсорбцию метана. Подложками могут служить переходные металлы Ni, Cu, Pt, кремний и их карбиды [28, 56–58]. Как правило, синтез графена проводят в трубчатой печи, в результате получают материал в виде пленок и твердой "пены". Более быстрый и простой способ основан на применении лазерного излучения, который в зависимости от типа и мощности лазера позволяет варьировать свойства графена [59, 60].

Часто используемые для диспергирования катализатора оксидные носители создают определенные ограничения для синтеза НУМ ввиду того, что частицы катализатора находятся в порах носителя. F. Wei с коллегами сформулировали эту проблему как явление "ограниченного роста" [61–64]. Соответственно, авторами были предложены подходы к синтезу носителей со структурой, которую способны разрушить растущие углеродные нити. Следует отметить, что применение подложек из массивных металлов позволяет избежать этого явления.

#### ПИРОЛИЗ НА РЕЗИСТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ КАК ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ CVD-СИНТЕЗА

В работе [65] пиролиз метана изучали на платиновой нити диаметром 0.2 мм, нагреваемой электрическим током. Время контакта составляло около 100 мс. При 1310°С степень превращения метана была 19.7%, в продуктах содержалось 32% углерода и 51% углеводородов С2, остальные 17% приходились на более тяжелые углеводороды, главным образом, на бензол и пропилен. В работах [2, 8–15], положенных в основу настоящего обзора, в качестве резистивных катализаторов использовали фехраль и карбид кремния (карборунд). Фехраль – это термостабильный сплав, применяемый традиционно в авиационной и космической технике, марки Х23Ю5Т (ГОСТ 127661-90) следующего элементного состава (mac. %): Fe - 62-72, Cr - 22-24, Al - 5.0-5.8, Ni – до 0.6, Si – до 0.5, Mn –до 0.3, Ti – 0.2–0.5, Се и Са – до 0.1, С – до 0.05, Р – до 0.03, S – до 0.015. Данный сплав обладает высоким удельным сопротивлением ( $\sim 1.4$  мкОм м $^{-1}$ ), что делает возможным разогрев проволоки пропусканием относительно небольшого тока (до 10 А). Карборунд - техническое название синтетического материала состава SiC, соответствующего минералу муассанит. Карборунд – полупроводник с высокими рабочими температурами, прочностью и хорошей теплопроводностью.

На рис. 3 сопоставлены условия классического СVD-синтеза и получение НУМ на резистивном

фехралевом катализаторе. Как видно, отличия методов заключаются: 1) в способе формирования каталитически активных частиц металлов; 2) в способе нагрева реакционной зоны. Если для приготовления катализатора CVD-синтеза необходимо нанести на подложку наночастицы активного компонента (путем напыления или нанесения в виде предшественника, например, оксида, с последующим восстановлением до металла), то предварительная обработка фехралевого катализатора состоит в выдерживании его на воздухе при температуре 1000°С. При этом на его поверхности образуется слой оксидов, входящих в сплав элементов – алюминия, железа, хрома. Этот оксидный слой является источником формирования первичных активных частиц катализатора непосредственно в ходе синтеза НУМ. Нагрев реакционной зоны в CVD-синтезе происходит в результате подачи газа необходимой температуры, состоящего либо из чистого углеводорода, либо из смеси углеводорода с газом-разбавителем. При синтезе НУМ на резистивном катализаторе газовая смесь остается холодной, а нагревается за счет тепла, выделяющегося при прохождении электрического тока, сам катализатор. Несмотря на эти различия, общий принцип метода CVD, заключающийся в получении углеродных наноматериалов на некоторой подложке в присутствии катализатора из газообразного предшественника, соблюдается и при синтезе НУМ на резистивном катализаторе. Соответственно, можно определить синтез НУМ в условиях резистивного катализа как частный случай CVD-метода.

Для CVD-метода описан прием, заключающийся в формировании наночастиц катализатора в условиях воздействия реакционной смеси. W. Qian с коллегами использовал катализаторы на основе оксидов переходных металлов для разложения метана [66]. При этом восстановление оксидов металлов (NiO, CoO,  $Fe_2O_3$ ) происходило in situ при температурах 550-850°С. Тепло, выделяющееся при восстановлении, способствовало протеканию эндотермической реакции разложения метана. В результате авторам удалось увеличить скорость превращения метана на катализаторе на основе оксида железа в 3-4 раза, а выход УНТ поднять до 0.14 г<sub>С</sub>/г<sub>кат</sub>. Развивая идею тепловой компенсации, данная исследовательская группа осуществила процесс разложения в присутствии ацетилена и этилена, рассматривая возможность их гидрирования образующимся водородом [67].

Массивные металлы также используются в классическом CVD-синтезе в качестве подложек, например Cu/Ta [68], сплав CuAl [69]. S. Talapatra и соавт. сформулировали основные преимущества выращивания НУМ на массивных металлах: 1) отсутствие пространственного ограничения на


**Рис. 3.** CVD-синтез и получение УНМ на резистивном фехралевом катализаторе: 1 — подложка; 2 — наночастицы катализатора; 3 — углеродные нановолокна, растущие на наночастицах катализатора; 4 — фехраль; 5 — "островки" оксидов алюминия и железа на поверхности фехраля после предварительной термообработки на воздухе; 6 — углеродные нановолокна, формирующиеся в пространстве между "островками" оксидов алюминия и железа.

рост наноматериала, что обеспечивает формирование трехмерно ориентированных массивов НУМ; 2) возможность выращивать нанотрубки любой формы и размера [70]. Авторами получен материал на основе УНТ и никель-хромового сплава "инконель" (72% Ni, 16% Cr, 8% Fe), для которого продемонстрировано низкое контактное сопротивление между УНТ и подложкой — массивным сплавом. При этом снижение контактного сопротивления считается основной проблемой при разработке суперконденсаторов на основе УНТ. Рассчитанное значение емкости составило 18  $\Phi/r$ , что вполне приемлемо для практического применения.

Использование резистивного способа нагрева открывает новые возможности для воздействия на морфологию НУМ. На вид и количество образующихся НУМ оказывает влияние природа электрического тока (постоянный или переменный), наличие электромагнитного поля, природа самого резистивного материала. Резистивный материал может выступать и в качестве носителя для предшественника активного компонента, восстановление которого происходит *in situ*. Компоненты, остающиеся в форме оксидов в условиях синтеза, также оказывают влияние на процесс формирования НУМ.

### ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НУМ

Р.А. Буянов и соавт. отмечали, что при выдерживании в метане исходно гладкая поверхность сплава подвергается значительному разрушению под воздействием углеродной эрозии, происходит микроструктурирование поверхности сплава, ведущее к формированию активных доменов, которые выступают в роли центров роста углеродных отложений (УО) по механизму карбидного цикла [7]. Авторы работы [15] фиксировали образование на резистивных фехралевых катализаторах слоя УО. Это также приводило к развитию углеродной коррозии, вызванной взаимодействием углерода с металлическими компонентами резистивных катализаторов, сопровождаемой появлением карбидов или трансформацией углерода по механизму карбидного цикла [3, 71]. Снимки НУМ, образующихся на резистивном фехралевом катализаторе, представлены на рис. 4.

Данные оптической микроскопии, рис. 4, хорошо согласуются с результатами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), согласно которым на поверхности спирали формируются два типа углеродных отложений [15]. Первый тип представляет собой "столбики" высотой не более 30 мкм и диаметром 5–10 мкм. Второй тип – отложения в виде углеродных волокон, почти перпендикулярных поверхности. Эти волокна сло-



**Рис. 4.** Фехралевый резистивный катализатор после эксперимента. Фотографии сделаны с помощью оптического микроскопа при увеличении в 25 (а), 67 (б), 40 (в) и 100 раз (г). Диаметр проволоки – 0.25 мм.

жены из близких по размеру округлых частиц толщиной 2-4 мкм и имеют длину ≥100 мкм. Соответственно, фехралевый катализатор после эксперимента покрыт сплошной "корочкой" из УО первого типа, из которых выглядывают углеродные волокна второго типа длиной до 500 мкм. В УО на спирали обнаружены частицы катализатора разной степени дисперсности и разного состава. Присутствуют большие частицы диаметром до 5–7 мкм, частицы поменьше (0.2–2 мкм). Частицы катализатора состоят из углерода, карбидов, оксидов металлов, обнаружены частицы металлического железа, покрытые углеродом. Оксиды металлов и частицы, не содержащие металлического железа, неактивны в процессе образования углерода. По-видимому, эти частицы образуются при взаимодействии поверхности катализатора с углеродом, в результате чего происходит сегрегация входящих в катализатор химических элементов.

Закономерности образования УО на поверхности металлических катализаторов были предметом большого числа исследований [1, 7, 16, 20, 32, 33, 50, 51, 72–81]. Образование углерода на поверхности катализатора происходит через промежуточную стадию формирования карбида железа. Затем углерод растворяется и диффундирует по поверхности или по объему металлических частиц. Когда раствор углерода в металле становится пересыщенным, происходит его сегрегация. Атомы углерода диффундируют к поверхности и объединяются, образуя начальный слой графена. Эта ранняя стадия зарождения углерода на поверхности частиц является общей для НУМ разной морфологии – как для УНТ, так и для УНВ [1, 75, 77, 78].

В работах [1, 7, 32, 50, 80, 81] определены особенности формирования УО различной морфологии на поверхности металлических катализаторов: 1) установлены интервалы размеров, за пределами которых металлические частицы обволакиваются углеродом и теряют возможность проявлять свои каталитические свойства, в частности, для железа этот интервал имеет пределы от ~30 до ~10000 Å; 2) диаметр растущих нитей определяется диаметром металлической частицы, диаметры нитей для катализатора — железа составляют от 100 до более 10000 Å; 3) выросшие нити имеют различную форму (петли, спирали, сплетенная масса); 4) время формирования углеродной нити зависит от температуры реакции и может определяться как секундами, так и десятками минут. В процессе роста НУМ происходит вторичное отложение углерода. Этот вторичный, "некаталитический", углерод имеет иную структуру и ведет к снижению механических свойств НУМ.

Особенности реализации механизма карбидного цикла на железе, отмеченные в [1] (большой коэффициент диффузии углерода в объеме металла, обеспечивающий его быстрое поступление к различным участкам поверхности; склонность металлического железа к образованию карбидов) способствуют развитию углеродной коррозии и отмеченному в [15] разрушению спиралей из фехралевого сплава. Процесс формирования УО, инициированный в начале эксперимента наночастицами железа и хрома, восстановившимися из их оксидов, в итоге приводит к тому, что углерод, проникая через оксидный слой, начинает растворяться в основной массе сплава, разогретого до высокой температуры. Это способствует образованию карбидов, их сегрегации и нарушению сплошности структуры сплава. Определенную роль в развитии процессов углеродной коррозии играет факт направленного движения свободных электронов в структуре сплава, через который протекает электрический ток. Однако соответствующие закономерности из литературы не известны, кроме факта зависимости морфологии углеродных отложений от типа тока, используемого для резистивного нагрева [10].

На примере никелевых катализаторов авторы [1] рассмотрели такой фактор, как присутствие водорода в реакционной смеси, и пришли к выводу, что его наличие приводит к возникновению конкурирующей реакции метанирования атомов углерода и зародышей фазы графита. Углерод в итоге откладывается по границам микрокристаллитов, слагающих наночастицу металла, что вызывает ее дробление и формирование углеродных нитей. В то же время при разбавлении углеводорода инертным газом аргоном высока вероятность формирования углеродных отложений в виде пленки на лобовой стороне частицы, так как конкурирующая стадия разрушения углеродсодержащей нанофазы не реализуется.

Отдельно в работе [1] рассмотрен процесс формирования НУМ в условиях классического CVD-синтеза на частицах железа при температурах 1000°С и выше и отмечено, что в данных условиях длина углеродных нитей может достигать нескольких миллиметров. Структура этих нитей сложена цилиндрическими плоскостями графита с полым каналом посередине, появление которого хорошо трактуется из термодинамических соображений, поскольку формирование полой сердцевины энергетически выгоднее, чем сильно искривленных графитовых плоскостей. Такие температуры реализуются в режиме резистивного катализа [2, 8–15] с образованием НУМ миллиметровой длины (рис. 2).

Важность такого параметра, как температура, исследовали I. Hasanzadeh с коллегами, отметив 400°С как температуру начала процесса активного формирования нанотрубок на железном катализаторе и определив оптимальный температурный интервал для их синтеза 700-750°С [17]. В то же время при резистивном катализе на процессе роста углеродных нитей при их длинах в несколько миллиметров должен сказываться температурный градиент, так как нагретый до высокой температуры резистивный катализатор контактирует с газовой смесью, имеющей температуру близкую к комнатной. Вблизи резистивного катализатора формируется высокотемпературная зона, диаметр которой, очевидно, определяет максимальную длину волокон, если они растут перпендикулярно поверхности катализатора, что выполняется для большинства нитей (рис. 2). Как только частица металла, находящаяся в головке нити, достигает расстояния от поверхности катализатора, на котором температура падает ниже  $600^{\circ}$ С, процесс разложения метана на ее поверхности прекращается, и рост нити останавливается. Диаметр высокотемпературной зоны определяется теплопроводностью газовой смеси, и, вследствие этого, морфология образующихся на поверхности катализатора углеродных отложений меняется не только при введении в газовую смесь реакционноспособного газа – водорода, но и при разбавлении метана инертными газами - гелием, аргоном, азотом. С другой стороны, из литературы известно, что возможны два механизма роста нитей НУМ [1, 16, 20, 82]. Кроме вышеописанного "tip growth" (концевой механизм) при высокой адгезии частиц металла к носителю рост возможен по механизму "base growth" или "root growth" (базовый или корневой механизм, который носит также название экструзионного). Так R.J. Cartwright с коллегами [82] обнаружил, что в процессе роста НУМ на напыленной на углеродный носитель пленке железа реализуется "root growth" механизм, наночастицы остаются на носителе, в кончиках нанотрубок и нановолокон углерода отсутствуют частицы металла. При реализации "root growth" механизма в условиях резистивного катализа частица металла остается на месте, в высокотемпературной зоне, и размер нитей, соответственно, может быть больше диаметра этой зоны.

Параметр	Размерность	Величина	Ссылка
V, линейная скорость роста нити	см/с	$1 \times 10^{-5}$	[1]
D, коэффициент диффузии углерода в металле	см <sup>2</sup> /с	$3.87 \times 10^{-8}$	[1]
<i>C</i> <sub>1</sub> , концентрация углерода в поверхностном	г/см <sup>3</sup>	0.52	Настоящая работа
карбидоподобном соединении			
$C_2$ , концентрация углерода в насыщенном растворе	г/см <sup>3</sup>	$1.57 \times 10^{-3}$	Настоящая работа
углерода в металле			
L, диаметр металлической частицы в конце нити	См	$1 \times 10^{-3}$	Настоящая работа
р, плотность графита	г/см <sup>3</sup>	2	[1]

Таблица 1. Линейная скорость роста углеродных нитей при резистивном катализе

L.S. Lobo с коллегами обратили внимание на то, что температура синтеза определяет по какому пути – каталитическому или пиролитическому – пойдет процесс формирования НУМ [83]. Важным в этой концепции является параметр, называемый температурой Таммана и определяемый как 1/2 температуры плавления соответствующего металла (например, для железа авторы определили температуру Таммана равной 632°С). Реализация каталитического пути возможна выше этой температуры. Авторы работы [83] особо отмечают, что наночастицы металла при температуре выше температуры Таммана нельзя рассматривать как находящиеся в расплавленном или жидкоподобном состоянии, поскольку жидкость не имеет постоянной структуры, а "каталитический" механизм роста с диссоциативной адсорбцией метана, растворением углерода в объеме частицы и его сегрегацией в виде графенового слоя возможен только для частиц, сохраняющих определенную структуру [83]. L.B. Avdeeva с коллегами считает, что только путь реакции через разложение нестабильных "виртуальных" карбидоподобных фаз металла приводит к появлению НУМ [23]. Образование стабильных карбидов при высоких температурах (800°С для Fe) способствует быстрой дезактивации металлических катализаторов. В то же время на резистивных катализаторах рост углеродных нитей происходит и при температурах катализатора выше 1000°С, однако это противоречие снимается, если вспомнить, что температура быстро снижается при удалении от поверхности резистивного катализатора [85-88].

В работе [88] авторами была предложена модель, которая хорошо описывает экспериментальные данные по росту углеродных волокон на наночастицах железа из метана при температуре 1050°С. Это близко к температуре, при которой исследовали рост НУМ на резистивных катализаторах [2, 10, 11, 14, 84–87]. Согласно этой модели, длина нитей *l* связана с концентрацией метана и временем уравнением (1):

$$l = a[CH_4]^2 \tau, \tag{1}$$

где [CH<sub>4</sub>] – концентрация метана в единицах парциального давления, т – время от начала роста нити до дезактивации катализатора; а - параопределенный авторами величиной метр.  $0.0218 \text{ см c}^{-1} \text{ атм}^{-2}$ . Применение этого уравнения к расчету времени дезактивации в условиях резистивного катализа при концентрации метана 15 об. % и, соответственно, парциальном давлении 0.15 атм, длине нити в 100 мкм [15] дает величину в 20 с. Авторы [2, 8–15] оценивают время формирования углеродных отложений величиной в несколько минут, однако следует учитывать и время, необходимое для восстановления оксида железа до металла, которое, видимо, и определяет период индукции.

В.В. Чесноков и Р.А. Буянов предложили формулу для расчета линейной скорости роста нити [1]:

$$V = D(C_1 - C_2)/L\rho.$$
 (2)

Определения и размерности величин, входящих в формулу, представлены в табл. 1.

Применение этой формулы к результатам, полученным в [15], с учетом коэффициента диффузии, вычисленного по данным [1], оценки концентрации  $C_1$  на уровне концентрации углерода в феррите, а концентрации  $C_2$  – на уровне концентрации углерода в цементите, оценки диаметра металлической частицы в 10 мкм [15], приводит к величине линейной скорости роста нити в 10 мкм/с. Это дает длину нити в 200 мкм за время от начала роста до дезактивации в 20 с, рассчитанное по модели [88], что вполне соответствует экспериментальным результатам [15].

#### МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ КАТАЛИЗАТОРА

Изменение природы металлического катализатора позволяет регулировать морфологию УО. Так, в ряде публикаций отмечали возможность воздействовать на морфологию образующихся

углеродных материалов путем изменения структуры металлического катализатора [1, 24, 88–90]. Было установлено, что природа катализатора влияет на микроструктуру нити. Это проявляется в изменении угла между графитовыми плоскостями и осью нити от 45° для Ni-катализатора до 15° для Со-катализатора. В отличие от никеля, углеродные волокна, полученные на катализаторах на основе кобальта, имеют графитовые плоскости, параллельные оси волокна с полой сердцевиной, образующей многослойные углеродные нанотрубки. R.T.K. Baker с коллегами отметил важную роль сильного взаимодействия металл-носитель (SMSI-эффект), приводя пример, когда прочное взаимодействие между частицами рутения и носителем (графит, кремнезем) приводит к тому, что каталитически активная частица остается на поверхности носителя, а кристаллографические грани, на которых происходит осаждение углеводорода и выделение углерода, "меняются местами", и образование углеродных волокон происходит в режиме экструзии [22].

Металлическая компонента резистивного фехралевого катализатора представлена железом и хромом (алюминий на поверхности катализатора находится в фазе оксида), которые также оказывают влияние на процесс пиролиза метана, а формирующиеся НУМ — на превращения и распределение металлов в массиве катализатора.

УО на фехралевой спирали начинают образовываться при температуре выше 800°С [15]. Рентгенофазовый анализ обнаруживает в составе катализатора после эксперимента карбид железа Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, графит, корунд  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe и небольшое количество фаз  $Fe_4C_{0.63}$  и  $Cr_{23}C_6$ . Согласно результатам EDX-анализа происходит перераспределение железа и хрома и резкое (в разы) увеличение содержания углерода в объеме фехралевой проволоки. Полученные результаты свидетельствуют в пользу реализации механизма "карбидного цикла" при формировании НУМ. При этом железо выступает, очевидно, катализатором. Хром может быть как катализатором, так и агентом, способствующим восстановлению оксида железа. Так, Zhang Q. и соавт. указывают, что в качестве катализаторов для получения НУМ могут служить железо, хром и оксид алюминия [91]. Авторы [29] упоминают, что мелкие частицы переходных металлов, таких как Ni, Fe или Cr, могут катализировать формирование УНВ при пиролизе углеводородов. G.G. Tibbetts с коллегами [51] отмечал двойственную роль хрома, фиксируя образование карбидов  $M_7C_3$  (M = Fe или Cr) как фактор, способствующий большей фрагментации поверхности стальной трубки по сравнению с трубкой из стали, не содержащей хром. Эта фрагментация благоприятствует формированию центров роста

НУМ, а карбиды выступают в качестве катализаторов пиролиза метана.

Присутствие меди в сплаве с железом приводит к снижению температуры, при которой последнее может быть восстановлено до металлического состояния [92–95]. Недавно описано подобное действие хрома на способность к восстановлению никеля и молибдена [96]. Весьма вероятно, что хром оказывает, подобно меди, влияние на способность к восстановлению железа в фехрале. Это ускоряет процесс генезиса первичных частиц железа из его оксида, присутствующего в слое, сформировавшемся на поверхности фехралевой проволоки в ходе окислительной обработки.

В ряде работ также было отмечено, что при разложении метана на порошке железа образуются два вида НУМ, луковичный углерод и УНТ [75, 76, 97]. Ранее в [15] было описано образование УО двух типов. Согласно [1] для образования центра кристаллизации углерода на металлической частице необходимо преодолеть энергетический барьер в 220-300 кДж/моль. Если энергии недостаточно для зарождения УНТ или УНВ, углерод будет осаждаться в виде пленки, инкапсулирующей частицы металла, и образовывать луковичную структуру, что в конечном итоге дезактивирует катализаторы. В условиях резистивного катализа этот процесс может развиваться, когда растущие углеродные нити проходят через оксидный слой и начинают взаимолействовать с массивным сплавом.

#### ОКСИДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ КАТАЛИЗАТОРА

На первый взгляд оксидная компонента резистивного катализатора не должна играть значительной роли в процессе формирования углеродных отложений. Однако экспериментальные результаты, полученные при исследовании нанесенных на резистивные катализаторы оксидов алюминия, магния, циркония, показали, что на этих фазах также происходит формирование НУМ. Возможность развития такого процесса подтверждается и литературными данными для других систем.

Рассмотрим подробнее процесс формирования оксидного слоя на поверхности фехраля. Подготовка фехраля включала несколько операций [8, 12]. Проволоку массой 0.26–0.28 г скручивали в спираль с внешним диаметром 5 мм, обезжиривали промыванием в ацетоне и прокаливали на воздухе в муфельной печи при температуре 1000°С. Авторы [8] изучали влияние условий нагрева (конвективный и резистивный) на морфологию поверхности фехралевого катализатора и формирование активных центров реакции пиролиза метана. При конвективном нагреве образец выдерживали в муфельной печи с варьированием времени термоокислительной обработки от 2 до 22 ч. При резистивном нагреве на проволоку при помощи источника постоянного тока подавали напряжение в интервале 15–20 В, что позволяло нагревать ее до температуры 1000°С. Время воздействия электрического тока составляло 0.2–10 мин.

В результате такой окислительной термообработки на поверхности сплава образуется оксидный слой, состоящий в основном из α-оксида алюминия, а также гематита [8, 12]. Однако если при конвективном нагреве для завершения формирования активной поверхности было необходимо длительное воздействие в течение 20 ч, то при резистивном нагреве фехралевой проволоки оно сократилось до 5-10 мин. Методом локального химического анализа также подтверждено, что независимо от способа термообработки происходит практически одинаковое изменение химического состава поверхностного слоя фехралевой проволоки. Содержание железа в среднем падает с 54.5 до ~20%, хрома – с 21.5 до ~11-15%, при этом в 4-5 раз возрастает содержание алюминия (до 27%) и кислорода (до 34-36%). Распределение элементов на поверхности неравномерное алюминий в составе оксидной фазы представлен протяженными объемными образованиями, которые разделяют участки, обогащенные железом и хромом.

Метод термического воздействия на фехралевую проволоку оказывает существенное влияние на морфологию поверхности [8]. Быстрый резистивный нагрев всего объема проволоки (в отличие от постепенного конвективного нагревания, начиная с поверхности образца) приводит к более интенсивному образованию фазы оксида алюминия, которая равномернее распределяется по поверхности катализатора. В результате участки, содержащие оксиды железа и хрома, оказываются разделенными фазой оксида алюминия и в дальнейшем способны к формированию дисперсных частиц активного металла. При использовании катализатора, активированного нагревом электрическим током, рост НУМ происходит интенсивнее по сравнению с образцом, предобработка которого проводилась длительным конвективным нагреванием. Наблюдаемый эффект связан с присутствием большего количества дисперсных частиц железа, равномерно распределенных по поверхности проволочного фехралевого катализатора. Таким образом, оксид алюминия может играть структурообразующую роль, способствуя проявлению каталитических свойств.

В работе [9] в качестве носителя применяли термически обработанный фехраль. Были приготовлены катализаторы SiO<sub>2</sub>/FeCrAl, ZrO<sub>2</sub>/FeCrAl и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl и изучены их свойства в пиролизе метана в режиме резистивного нагрева. Исследование показало наличие характерных НУМ в виде столбиков, сходных с полученными на исходном носителе. Однако НУМ на нанесенных на фехраль катализаторах различались высотой и диаметром углеродных нитей. Поверхность SiO<sub>2</sub>/FeCrAl была покрыта сплошным слоем УО, на котором выделялись бугорки углерода высотой не более 10-20 мкм. На поверхности ZrO<sub>2</sub>/FeCrAl на фоне слоя УО наблюдали столбики углерода высотой 100 мкм и больше. НУМ, сформировавшиеся на образце  $Al_2O_3$ /FeCrAl, сходные с НУМ, полученными на поверхности исходного термообработанного фехраля. Таким образом, оксид алюминия принимает участие в образовании углеродных волокон. Но если в случае нанесенных на фехраль оксидов процесс формирования УО можно связать с диффузией метана через оксидный слой и последующим взаимодействием его с кристаллитами железа, то процесс формирования НУМ на оксидах, нанесенных на карборунд (описание этого эксперимента представлено ниже), можно объяснить именно каталитическим действием этих оксидов, поскольку сам карборунд малоактивен в пиролизе метана.

Оксидные материалы могут быть темплатами при образовании графена. В качестве темплатов в литературе предложены MgO, ZnO, CaO и SiO<sub>2</sub> [28, 84, 85, 98-101]. Полученный с их применением графен характеризовался высокой удельной поверхностью, чистотой, электропроводностью, что позволяло рассматривать его в качестве перспективного электродного материала для суперконденсаторов. Х. Zhu с коллегами использовал систему Fe/MgO для приготовления композиционного углерод-углеродного материала [102]. MgO служил темплатом для выращивания графена. а частицы железа на этом носителе – катализатором для синтеза УНТ. Соотношение графена и УНТ в композитах можно было контролировать, изменяя содержание компонентов катализатора. Композитный материал отличался значительной величиной удельной поверхности (600–1650 м<sup>2</sup>/г) и высокой порозностью (0.8-0.9).

Z. Dong с соавторами отмечали, что для выращивания УНТ на нанесенном железном катализаторе желательно не применять носитель с кислотными центрами, так как на этих центрах происходит отложение неструктурированного углерода [28]. Ү. Liu с коллегами сформулировал три условия для успешного синтеза одностенных УНТ: 1) низкая скорость превращения метана; 2) низкая активность железного катализатора; 3) использование основного носителя для подавления процессов образования аморфного углерода [61]. Низкая скорость образования углерода – ключевое условие, которое, по мнению авторов, позволяло сформировать УНТ, а не аморфный углерод. В работе [103] авторы допировали катализатор синтеза двустенных УНТ Fe/MgO алюминием и связывали образование аморфного углерода с появлением фазы MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, отличающейся высокой кислотностью.

С. Сиі с коллегами вырастили нановолокна графена без применения металлического катализатора [100]. Авторы использовали в качестве предшественника темплата  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ . В процессе медленного нагревания предшественник разлагался, давая высокопористый оксид магния. Далее, при 950°С, в присутствии сформированного темплата проводили разложение метана, при этом на поверхности темплата образовывались волокна графена. Материал представлял собой трехмерную структуру с удельной поверхностью близкой к 1300 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, оксидные материалы, находящиеся на поверхности фехралевого катализатора, также могут принимать участие в формировании НУМ из метана. В пользу этого говорят результаты исследования катализаторов на основе оксидов кремния, циркония и алюминия на резистивном материале карборунде, где тоже было зафиксировано образование углеродных волокон в отсутствие металлов [9, 11].

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Углеродные наноматериалы, формирующиеся в процессе пиролиза метана на резистивном фехралевом катализаторе, отличаются разнообразной морфологией. Это могут быть нити, волокна, трубки, "луковицы". Установлено, что форма полученных частиц определяется не только природой катализатора и условиями процесса пиролиза, но и существенно зависит от вида инертного газа-разбавителя, изменяющего теплопроводность газовой смеси.

В публикации [14] получены зависимости выхода НУМ от времени при температурах 900, 1100, 1300°С в среде метана и его смесей с инертными газами – аргоном и гелием. Показано, что эти зависимости имеют линейный характер для всех исследованных температур, времен контакта и составов газовых смесей. Максимальный выход НУМ в среде 100%-ного метана после 90 мин эксперимента составляет 209 × 10<sup>-5</sup> г/см<sup>2</sup>. Снижение концентрации метана до 40 об. % при разбавлении аргоном или гелием приводит к уменьшению количества НУМ. Наблюдаемый уровень сокращения выхода НУМ зависит от природы инертного газа. В среде СН<sub>4</sub>-Не выход НУМ примерно пропорционален доле метана в газовой смеси. В аналогичных условиях в среде CH<sub>4</sub>-Ar этот показатель существенно ниже и составляет 40 × 10<sup>-5</sup> г/см<sup>2</sup>. Повы-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

шение температуры катализатора от 900 до 1300°С независимо от природы инертного газа способствует монотонному росту скорости образования НУМ, однако наименьшая скорость образования УО наблюдается в присутствии аргона. Авторы связывают такой эффект с различиями в характере взаимодействия аргона и гелия с молекулами метана на поверхности катализатора, которое происходит в соответствии с ударным механизмом. Известно, что энергия, передающаяся при соударении падающей молекулы инертного компонента с молекулой метана, находящейся у поверхности, прямо пропорциональна площади соударения (площади сечения для модели жестких сфер) и числу столкновений молекул с поверхностью. Это можно выразить в виде простого уравнения (3):

$$E = kd^2 M^{-0.5},$$
 (3)

где k — константа, отражающая геометрический фактор (долю пересечения площадей (сегментов) соударяющихся молекул на поверхности); M — молекулярная масса молекул; d — кинетический диаметр молекул.

Авторы показали, что с учетом величины кинетических диаметров молекул CH<sub>4</sub>, Ar и He (0.38, 0.34 и 0.26 нм соответственно) и близости констант k этих молекул, поскольку все молекулы имеют сферическую форму, отношение нормированных значений энергий соударения на поверхности для рассмотренных молекул составляет  $E(CH_4) : E(Ar) : E(He) = 1 : 0.5 : 1.$  Таким образом, соударяющиеся на поверхности катализатора молекулы метана и гелия обладают близкой энергией соударения, вдвое превышающей энергию соударения метана с аргоном. Механизм ударно индуцированной диссоциации ("hammer effect") предполагает следующее условие разложения молекулы метана на металлических катализаторах [85, 104, 105]. Энергия налетающей на метан молекулы должна быть достаточной для такой деформации молекулы метана, которая обеспечивает необходимое сближение атома углерода с поверхностью металла, ведущее к распаду связей С-Н и образованию связи С-М (М-металл). Очевидно, что реализация данного механизма возможна в среде "высокоэнергетических" молекул метана и гелия на поверхности фехралевой проволоки. В этом случае под ударами молекул гелия или метана молекулы метана, находящиеся на поверхности катализатора, подвергнутся диссоциации, а количество образующихся на поверхности НУМ будет определяться содержанием метана в газовой смеси. Именно такой эффект разбавления наблюдали авторы при использовании газовых смесей метана с гелием с содержанием метана 70 и 40 об. %. В то же время энергия соударения аргона с метаном, вероятно, является недостаточной для деформации молекулы метана и ее диссоциации на поверхности, вследствие чего в присутствии аргона процесс формирования НУМ значительно замедляется.

С помощью электронной микроскопии установлено, что при разложении 100%-ного метана образуются углеродные волокна длиной до 150 мкм и диаметром 2-3 мкм [14]. Методом локального химического анализа показано, что волокна состоят преимушественно из углерода, а содержание кислорода и металлов не превышает 3 мас. %. В среде аргона на поверхности проволоки наблюдаются лишь отдельные участки, покрытые углеродом неидентифицируемой морфологии. В присутствии гелия волокна растут из приповерхностного слоя, расположены близко друг к другу и имеют небольшую длину (до 8-10 мкм). Они состоят преимущественно из углерода (97 мас. %). Таким образом, применение смесей метана с инертным газом позволяет варьировать морфологию УО.

В работе [2] изучали УО, полученные в ходе пиролиза метана на фехралевой проволоке выше 1050°С. Они также представляют собой углеродные волокна различного диаметра и морфологии в зависимости от природы инертного газа-разбавителя (содержание метана в реакционной смеси составляло 15 об. %). Авторы отмечают, что, поскольку углеродные волокна обладают электропроводными свойствами, на направление, и, вероятно, скорость их роста влияет электромагнитное поле, образующееся при протекании тока по фехралевой проволоке. В среде аргона формируется волокнистый углерод, диаметр волокон достигает 15 мкм, волокна сильно переплетены друг с другом. Методом ПЭМ установлено наличие канала внутри волокон, что позволяет отнести их к многослойным нанотрубкам. С увеличением продолжительности процесса возрастают длина и диаметр образующихся УНТ. Между тем, влияние аргона на процесс формирования УО из метана неоднозначно и зависит от природы катализатора. Так, авторы [106] установили, что при синтезе одностенных нанотрубок на катализаторе 10% Fe/MgO увеличение доли метана в смеси с Ar дает более неупорядоченный углерод.

В среде азота образуются волокна диаметром 15 мкм, однако они более короткие, чем УНВ, возникающие в среде аргона, и не переплетаются друг с другом [2]. Морфология этих волокон отличается от таковых, формирующихся в среде аргона. Согласно данным ПЭМ, они состоят из овальных образований, каждое из которых сложено сужающимися и расширяющимися концентрическими слоями углерода, вложенными друг в друга. Авторы полагают, что НУМ сложены близкими по размеру, почти сферическими формами вследствие колебаний скорости роста УНВ в ходе эксперимента.

В среде гелия диаметр генерирующихся волокон составлял порядка 5 мкм, при этом не наблюдалось переплетения между волокнами [2]. Как отмечают авторы, различная морфология углеродных отложений может быть обусловлена различной теплопроводностью реакционной смеси. Газ на разогретый катализатор поступает холодным, поэтому в окружающее пространство выходит тепловой поток (аналогичный стефановскому потоку при каталитических экзотермических реакциях). Как следствие, пограничный слой вокруг катализатора будет иметь различную толщину, определяя концентрацию углеводородных радикалов и кластеров углерода, ушедших с поверхности, и градиент температуры от поверхности. В результате будут образовываться наиболее стабильные в данных условиях морфологические формы.

В работе [9] описано разложение метана на резистивном фехралевом катализаторе в смеси 15 об. %  $CH_4$  в азоте. Авторы обнаружили на поверхности спирали "столбики" высотой не более 30 мкм и диаметром 5–10 мкм, а также почти перпендикулярные поверхности фехралевой проволоки углеродные волокна длиной ~100 мкм и диаметром 2–4 мкм.

Влияние на морфологию УО оказывает введение в реакционную смесь и других газов. Так, авторами [12, 13] найдено, что кислород при наличии его в газовой смеси задерживает образование карбидов железа на поверхности фехраля, поэтому активное разложение метана на углерод (с появлением НУМ), водород и карбиды металлов на металлических центрах катализатора начинается при достижении температуры 900°С. В присутствии кислорода углеродные отложения имеют вид нитей длиной ≥100 мкм и диаметром до 25 мкм. Нити сложены из близких по размеру округлых плоских частиц толщиной 2–4 мкм.

Оказывать влияние на процесс формирования НУМ может не только молекулярный, но и решеточный кислород. Так, авторы [67] нашли, что выход УНТ в комбинированном процессе восстановления катализаторов (Co–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и разложения метана примерно в 3-4 раза выше, чем в присутствии восстановленных катализаторов, объясняя наблюдаемый эффект фактором сдвига равновесия разложения метана за счет частичного поглощения водорода и углерода решеточным кислородом.

Пары воды также оказывают положительное воздействие на стабильность катализатора. В публикации [107] авторы описали способ повышения активности и стабильности катализатора. В реакционную смесь добавляли небольшое количество воды, при этом фиксировали удаление отложений аморфного углерода, формирующихся вблизи наночастиц катализатора, и резкий рост скорости роста УНТ (более чем в 4 раза) до 80–90 мкм/с.

Согласно [13] при разложении метана на фехралевом резистивном катализаторе в присутствии в газовой смеси более сильного восстановителя — водорода — восстановление центров МеО<sub>х</sub> наблюдали сразу по достижении катализатором температуры 600°С. При этой температуре также начинается разложение метана на восстановленных металлических центрах. Авторы отмечали, что образование карбидов железа и рост на карбидах и металлическом железе каталитического волокнистого углерода приводит к коррозии катализатора, однако в условиях водородного пиролиза фехралевая спираль работает значительно дольше, чем в условиях бескислородного. Факт значительного замедления разрушения фехралевой спирали связывают с метанированием водородом УО на поверхности фехраля. Аналогичную роль водороду отводят и авторы [1]. Как сообщается в этой публикации, добавление водорода в реакционную смесь предотвращает отложение углерода в виде пленки и способствует формированию углеродных нитей. В присутствии водорода скорость образования НУМ замедляется, появляется период индукции, так как атомы углерода и зародыши графита, находящиеся на поверхности катализатора, подвергаются гидрированию. В итоге процесс формирования зародышей графита происходит вдоль межкристаллитных границ, куда диффундируют атомы углерода и куда затруднен доступ водорода. Растущие зародыши разрушают частицы по межкристаллитным границам и благоприятствуют росту углеродных нитей, которые водород гидрировать не способен.

Водород играет важную роль, реконструируя поверхность, поддерживая поверхность катализатора свободной от углерода [75]. Авторы [75] считают, что рост НУМ возможен в присутствии водорода, поскольку он инициирует сегрегацию графенового слоя в виде листов графита вместо образования фуллереноподобной "шапки" И поддерживает этот процесс за счет насыщения некомпенсированных связей графитовых листов. Аналогично в [108] отмечают, что в присутствии водорода углерод должен накапливаться в виде открытых форм, на внешнюю поверхность которых выходят торцевые грани графита с ненасыщенными связями (нанотрубки, волокна), а водород насыщает эти связи. В отсутствие же водорода на поверхности катализатора формируются закрытые формы с минимумом ненасыщенных связей, например, пленки. Однако авторы [1] скептически относятся к данной версии, справедливо полагая, что существуют и иные возможности компенсации свободных валентностей — путем взаимодействия с другими молекулами, за счет контакта графитовых листов между собой, отдавая приоритет кинетическим аспектам, изменению механизма образования зародышей графита, которые формируются не на торцевой поверхности частицы катализатора, а на межкристаллитных границах.

Таким образом, можно заключить, что варьирование состава газовой смеси дает возможность направленного регулирования морфологии НУМ в условиях резистивного катализа.

#### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Из литературы известно, что выход углеродных волокон оказывается почти в 2 раза выше в присутствии электромагнитного поля, а увеличение напряженности этого поля приводит к уменьшению расстояния между растущими углеродными волокнами [87]. Аналогичный эффект можно наблюдать и на резистивном фехралевом катализаторе (рис. 2a) — углеродные нити в пространстве между витками спирали немного длиннее остальных волокон.

Авторы [10] изучали влияние типа электрического тока, пропускаемого через резистивный фехралевый катализатор (постоянный или переменный ток), на природу образующихся при разложении метана УО. Исследования проводили при температуре катализатора 1100°С, время эксперимента составляло 90 мин. В реактор подавали газ (T = 20°С), который представлял собой либо 100% метан, либо смесь 70 об. % метана и 30 об. % гелия. Расход газа во всех случаях был 40 мл/мин. Электромагнитное поле создавалось электромагнитной катушкой длиной 0.15 м, внутренним диаметром около 0.1 м с количеством витков 2050 ± 15. Напряженность магнитного поля ~ 10 кА/м.

При нагревании резистивного катализатора постоянным электрическим током разбавление метана гелием до 70 об. % приводит к пропорциональному снижению выхода углерода с 1.8 до 1.2 мг/см. Изменение вида электрического тока с постоянного на переменный значительно повышает выход НУМ как для 100% метана, так и для смеси метан-гелий. Возможной причиной роста количества углеродных волокон при нагревании катализатора переменным током авторы считают наличие переменного электромагнитного поля вокруг фехралевой проволоки. Это поле, меняя свое направление 50 раз в секунду, вероятно, способствует активации металлических частиц и их миграции по углеродному волокну. Увеличение напряженности электромагнитного поля при использовании внешней электромагнитной катушки ведет к дополнительному повышению скорости роста углеродных волокон. В результате выходы НУМ для метана и смеси метана и гелия составили 4.5 и 2.8 мг/см соответственно, что в 2.3–2.5 раза выше, чем выходы, достигнутые при нагревании проволоки постоянным током.

Тип используемого электрического тока практически не влияет на морфологию образующихся НУМ [10]. С помощью СЭМ было установлено, что в случае 100% метана изменение тока с постоянного на переменный приводит к увеличению лиаметра образующихся плотно прилегающих друг к другу волокон с 2 до 4 мкм при сохранении их морфологии и длины (100 мкм). Путем локального химического анализа было показано, что волокна состоят в основном из углерода и содержат частицы металлов (Al, Fe, Cr) в количестве, не превышающем 3 мас. %. УО, сформировавшиеся в присутствии гелия на фехрале также имеют сходную морфологию, которая, однако, отличается от морфологии УО, сформировавшихся в среде 100% метана. Эти НУМ сложены из частиц, имеющих форму близкую к сферической, размер составляет 8-10 мкм.

Увеличение напряженности электромагнитного поля при использовании внешней электромагнитной катушки привело не только к дополнительному увеличению выхода УО, но и к изменению их морфологии [10]. Образовавшиеся волокна генерируют фрактальную структуру. Это, вероятно, связано с миграцией наночастиц катализатора и соответствующим ростом углеродных волокон в направлении чередующихся силовых линий электромагнитного поля. НУМ, синтезированные в среде 100% метана, имеют диаметр в основании до 90 мкм, который постепенно уменьшается до <10 мкм в головке волокна. Снижение концентрации метана до 70% ведет к образованию более тонких волокон, диаметр которых в основании составляет до 15 мкм и которые также уменьшаются в диаметре от основания к головке. Диаметр самых тонких волокон равен <1 мкм.

Таким образом, электромагнитное поле является одним из факторов, позволяющих управлять морфологией и выходом НУМ на резистивном катализаторе.

#### КАРБОРУНД КАК РЕЗИСТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ СИНТЕЗА НУМ

Как было отмечено в [15], при высоких температурах происходит углеродная коррозия металлов с образованием фаз карбидов, что может приводить к разрушению катализаторов. Соответственно, весьма интересно было в целях повышения стабильности катализаторов и увеличения выхода НУМ найти резистивный материал, устойчивый к углеродной коррозии.

Авторы [9] обратили внимание на материал карборунд. Карборунд отличается от металлических катализаторов тем, что он уже является карбидом, а значит, не будет подвергаться углеродной коррозии. Кроме того, SiC рассматривали в качестве носителя катализаторов, активных в реакции пиролиза метана. Для нанесения на карборунд в качестве активных компонентов были выбраны оксиды, соответствующие оксидам, присутствующим на поверхности подвергнутого окислительной обработке фехралевого сплава: оксиды железа, хрома и алюминия, а также были приготовлены образцы ZrO<sub>2</sub>/SiC и SiO<sub>2</sub>/SiC. На чистом карборунде формируется практически однородный слой углерода, на котором редко обнаруживаются агломераты. покрытые игольчатыми углеродными волокнами.

Катализаторы с нанесенными на карборунд оксидами железа и хрома не удалось нагреть до температур выше 1100°С вследствие резкого возрастания электропроводности, что, по мнению авторов, могло быть связано как с восстановлением оксидов до металлов, так и с образованием слоя токопроводящего углерода на катализаторе. Авторы [9] на нанесенных на карборунд оксидах железа и хрома наблюдали картину, очень похожую на результат эксперимента с использованием чистого карборунда: однородное покрытие поверхности катализатора углеродом с редким включением агломератов, сложенных игольчатыми УНВ. На отработавших катализаторах с нанесенными на карборунд оксидами циркония, кремния и алюминия был зафиксирован толстый слой углерода, на котором находились УНВ. Волокна были сходны по морфологии с теми, что были получены на термообработанном фехрале. Результаты исследования методом электронной микроскопии позволили авторам заключить, что на нанесенных на карборунд оксидах железа и хрома формируется пиролитический углерод, в то время как на поверхности катализаторов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC, ZrO<sub>2</sub>/SiC и SiO<sub>2</sub>/SiC появляются волокнистые НУМ.

Как отмечают авторы, механизм роста углеродных волокон на оксидах, очевидно, отличается от механизма "карбидного" цикла и, вероятно, основан на реализации экструзионного режима, а перестройка графеновых плоскостей в волокна связана с действием электромагнитного поля. Оксиды железа и хрома не проявляют каталитических свойств, при этом скорость их восстановления, по всей видимости, ниже скорости образования пиролитического углерода, катализируемого карборундом. В итоге оксиды железа и хрома на поверхности карборунда блокируются пиролитическим углеродом. Проводя аналогию с фехралем, можно предположить, что основной источник металлических частиц катализатора для формирования НУМ — это кристаллиты, появляющиеся при разрушении массивного сплава, а не частицы, образующиеся при восстановлении оксида железа, присутствующего на его внешней поверхности.

В работе [11] пиролиз газовой смеси, состоящей из 15% метана в азоте, проводили на резистивном катализаторе  $ZrO_2/SiC$ . Авторы установили, что в исходном катализаторе активный компонент, оксид циркония, формирует пленку, состоящую из мелких плоских частиц и практически полностью закрывающую поверхность носителя. В отсутствие кислорода бо́льшая часть метана разлагается на катализаторе до углерода. Так, при температуре 950°C в углерод превращается 93% прореагировавшего метана, при 1100°C в виде углерода на катализаторе отлагается более 85%, при 1250°C — более 80%, а при температуре 1300°C в углерод переходит не менее 75% метана.

Авторы также изучили динамику формирования УО при температуре 1300°С. После 10 мин эксперимента катализатор покрыт однородным слоем углерода, редко наблюдаются волокна диаметром 10 мкм и высотой около 50 мкм. Увеличение времени контакта катализатора с реакционной смесью до 60 мин приводит к образованию на поверхности катализатора углеродной "шубы" слоистой структуры, на поверхности которой наблюдаются зародыши будущих углеродных волокон. После 4 ч работы катализатор полностью покрыт углеродом в виде волокон диаметром около 100 мкм и высотой до 500 мкм. Исследование методом рентгенофазового анализа показало, что после 4 ч эксперимента фазовый состав катализатора представлен только графитоподобным углеродом, который обволакивает углеродные волокна и покрывает их полностью.

Таким образом, карборунд является перспективным резистивным катализатором для получения НУМ различной морфологии, которую можно регулировать путем нанесения на него оксидов различной природы.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование резистивных катализаторов дает исследователям новые возможности управления процессом синтеза НУМ с помощью как традиционного набора параметров, известных уже на протяжении нескольких десятилетий, таких как температура и природа предшественника углерода, активного компонента катализатора и газа-разбавителя, так и параметров, связанных с протеканием электрического тока через катали-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

затор. Эти возможности можно реализовывать на стадии предварительной обработки катализатора, когда применение резистивного нагрева позволяет сократить время этой стадии с десятков часов до нескольких минут. Воздействие постоянного или переменного тока в условиях эксперимента делает возможным получение углеродных нитей уникальной морфологии, в том числе фрактальной структуры. Однако следует признать, что условия синтеза НУМ на резистивных катализаторах к настоящему времени изучены недостаточно, о чем свидетельствуют противоречивые данные о морфологии формирующихся НУМ.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Chesnokov V.V., Buyanov R.A. // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. № 7. P. 623.
- 2. Райская Е.А., Сигаева С.С., Цырульников П.Г., Плаксин Г.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 6. С. 705.
- 3. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО РАН. 1995. 380 с.
- 4. *Zhang T., Amiridis M.D.* // Appl. Catal. A: General. 1998. V. 167. № 2. P. 161.
- 5. *Zhang Y.N., Sun G.Z., Zheng L.X.* // J. Nanomater. 2015. V. 16. № 1. P. 68.
- 6. *Chatterjee A., Deopura B.L.* // Fibers Polym. 2002. V. 3. № 4. P. 134.
- 7. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Чесноков В.В., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. // Катализ в пром-ти. 2008. № 2. С. 26.
- 8. *Raiskaya E.A., Belskaya O.B., Ivlev K.E.* // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 12. P. 1917.
- 9. Sigaeva S.S., Temerev V.L., Kuznetsova N.V., Tsyrul'nikov P.G. // Catal. Ind. 2017. V. 9. № 3. P. 181.
- Raiskaya E.A., Belskaya O.B. // AIP Conf. Proc. 2020. T. 2301. №. 1. C. 040013.
- Sigaeva S.S., Shlyapin D.A., Temerev V.L., Tsyrul'nikov P.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 9. P. 1258.
- 12. Sigaeva S.S., Likholobov V.A., Tsyrul'nikov P.G. // Kinet. Catal. 2013. V. 54. № 2. P. 199.
- 13. Sigaeva S.S., Temerev V.L., Borisov V.A., Tsyrul'nikov P.G. // Catal. Ind. 2015. V. 7. № 3. P. 171.

- Rayskaya E.A., Belskaya O.B., Drozdov V.A., Trenikhin M.V., Likholobov V.A. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 8. P. 1383.
- Borisov V.A., Sigaeva S.S., Tsyrul'nikov P.G., Trenikhin M.V., Leont'eva N.N., Slepterev A.A., Kan V.E., Biryukov M.Yu. // Kinet. Catal. 2014. V. 55. № 3. P. 319.
- 16. Ahmad M., Silva S.R.P. // Carbon. 2020. V. 158. P. 24.
- Hasanzadeh I., Eskandari M. J. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 381. P. 125109.
- Rudneva Y.V., Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Bauman Y.I., Mishakov I.V., Korenev S.V., Vedyagin A.A. // J. Alloys Compd. 2019. V. 782. P. 716.
- 19. Levitskii V.S., Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Terukov E.I. // Phys. Solid State. 2014. V. 56. № 7. P. 1408.
- *Kumar M., Ando Y.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010.
   V. 10. № 6. P. 3739.
- Seah C.M., Chai S.P., Mohamed A.R. // Carbon. 2011. V. 49. № 14. P. 4613.
- 22. Baker R. T.K. // Carbon. 1989. V. 27. № 3. P. 315.
- Avdeeva L.B., Reshetenko T.V., Ismagilov Z.R., Likholobov V.A. // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 228. № 1–2. P. 53.
- Li Y., Chen J., Qin Y., Chang L. // Energy Fuels. 2000.
   V. 14. № 6. P. 1188.
- 25. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G. // Catal. Today 1998. V. 42. № 3. P. 357.
- 26. De Jong K.P., Geus J.W. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2000. V. 42. № 4. P. 481.
- Halonen N., Sápi A., Nagy L., Puskas R., Leino A.-R., Maklin J., Kukkola J., Toth G., Wu M.-C., Liao H.-C., Su W.-F., Shchukarev A., Mikkola J.-P., Kukovecz A., Konya Z., Kordas K. // Phys. Status Solidi. B. 2011. V. 248. № 11. P. 2500.
- 28. *Dong Z., Li B., Cui C., Qian W., Jin Y., Wei F.* // React. Chem. Eng. 2020. V. 5. № 6. P. 991.
- 29. *Tibbetts G.G., Devour M.G., Rodda E.J.* // Carbon. 1987. V. 25. № 3. P. 367.
- Xin B., Gao W., Ji Z., Zhang S., Xin L., Zhao L., Xue H., Wu Q., Zhang L., Liu C., Zhang J., He M. // Carbon. 2020. V. 156. P. 410.
- Hu L., Hecht D. S., Gruner G. // Chem. Rev. 2010.
   V. 110. № 10. P. 5790.
- 32. *Буянов Р.А., Чесноков В.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 1. С. 37.
- 33. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Катализ в пром-ти. 2006. № 2. С. 3.
- 34. Kim S.E., Jeong S.K., Park K.T., Lee K.Y., Kim H.J. // Catal. Commun. 2021. V. 148. P. 106167.
- 35. *Muradov N.* // Catal. Commun. 2001. V. 2. № 3–4. P. 89.
- Su D.S., Perathoner S., Centi G. // Chem. Rev. 2013.
   V. 113. № 8. P. 5782.
- 37. *Muradov N.Z., Veziroğlu T.N.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2005. V. 30. № 3. P. 225.
- 38. Pinilla J.L., Suelves I., Lazaro M.J., Moliner R. // Chem. Eng. J. 2008. V. 138. № 1–3. P. 301.

- 39. Shilapuram V., Ozalp N., Oschatz M., Borchardt L., Kaskel S. // Carbon. 2014. V. 67. P. 377.
- 40. *Abbas H.F., Baker I.F.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 15. P. 8985.
- 41. J. Wang, L. Lin, Y. Li, Jia C., Hu H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 25. P. 10661.
- Kameya Y., Hanamura K. // Carbon. 2012. V. 50. № 10. P. 3503.
- Muradov N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2001. V. 26. № 11. P. 1165.
- 44. Kim K.E., Kim K.J., Jung W.S., Bae S.Y., Park J., Choi J., Choo J. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 401. № 4–6. P. 459.
- 45. Chen P., Zhang H.B., Lin G.D., Hong Q., Tsai K.R. // Carbon. 1997. V. 35. № 10–11. P. 1495.
- 46. Ermakova M.A., Ermakov D.Yu., Kuvshinov G.G. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 201. № 1. P. 61.
- 47. Molchanov V.V., Chesnokov V.V., Buyanov R.A., Zaitseva N.A. // Kinet. Catal. 1998. V. 39. № 3. P. 378.
- 48. *Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А.* Патент РФ № 2096083, 1997.
- Molchanov V.V., Chesnokov V.V., Buyanov R.A., Zaitsev N.A., Zaikovskii V.I. // Kinet. Catal. 2005. V. 46. № 5. P. 660.
- 50. *Li Y., Chen J., Chang L.* // Appl. Catal. A: Gen. 1997. V. 163. № 1–2. P. 45.
- 51. *Tibbetts G.G.* // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. № 8. P. 666.
- 52. Benissad F, Gadelle P., Coulon M., Bonnetain L. // Carbon. 1988. V. 26. № 1. P. 61.
- 53. Wen Q., Qian W., Nie J., Cao A., Ning G., Wang Y., Hu L., Zhang Q., Huang J., Wei F. // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 16. P. 1867.
- 54. Zhang R., Wen Q., Qian W., Su D.S., Zhang Q., Wei F. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 30. P. 3387.
- 55. Zhang R., Zhang Y., Zhang Q., Xie H., Qian W., Wei F. // ACS Nano. 2013. V. 7. № 7. P. 6156.
- 56. Zhang Y., Gao T., Xie S., Dai B., Fu L., Gao Y., Chen Y., Liu M., Liu Z. // Nano Res. 2012. V. 5. № 6. P. 402.
- 57. *Li X., Cai W., Colombo L., Ruoff R.S.* //Nano Lett. 2009. V. 9. № 12. P. 4268.
- 58. Dong J., Zhang L., Zhang K., Ding F. // Nanoscale. 2018. V. 10. № 15. P. 6878.
- Wang F., Wang K., Zheng B., Dong X., Mei X., Lv J., Duan W., Wang W. // Mater. Technol. 2018. V. 33. № 5. P. 340.
- 60. Park J.B., Xiong W., Gao Y., Qian M., Xie Z.Q., Mitchell M., Zhou Y.S., Han G.H., Jiang L., Lu Y. F. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 12. P. 123109.
- 61. Liu Y., Qian W., Zhang Q., Ning G., Wen Q., Luo G., Wei F. // Carbon. 2008. V. 46. № 14. P. 1860.
- 62. Wen Q., Qian W., Wei F., Liu Y., Ning G., Zhang Q. // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 6. P. 1226.
- 63. *Ning G., Liu Y., Wei F., Wen Q., Luo G.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 5. P. 1969.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

- 64. *Nie J., Qian W., Zhang Q., Wen Q., Wei F.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 47. P. 20178.
- 65. Quiceno R., Perez-Ramirez J., Warnatz J., Deutschmann O. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 303. № 2. P. 166.
- 66. *Qian W., Liu T., Wei F., Wanga Z., Lib Y. //* Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 258. № 1. P. 121.
- 67. Qian W., Tian T., Guo C., Wen Q., Li K., Zhang H., Shi H., Wang D., Liu Y., Zhang Q., Zhang Y., Wei F., Wang Z., Li X., Li Y. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 20. P. 7588.
- Kreupl F., Graham A.P., Duesberg G.S., Steinhögl W., Liebau M., Unger E., Hönlein W. // Microelectron. Eng. 2002. V. 64. № 1–4. P. 399.
- 69. Okuno H., Fournier A., Quesnel E., Muffato V., Le Poche H., Fayolle M., Dijon J. // Comptes Rendus Physique. 2010. V. 11. № 5–6. P. 381.
- Talapatra S., Kar S., Pal S.K., Vajtai R., Ci L., Victor P., Shaijumon M. M., Kaur S., Nalamasu O., Ajayan P.M. // Nat. Nanotechnol. 2006. V. 1. № 2. P. 112.
- 71. *Буянов Р.А.* Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 207 с.
- 72. Boskovic B.O., Stolojan V., Khan R.U.A., Haq S., Silva S.R.P. // Nature Mater. 2002. V. 1. № 3. P. 165.
- Melechko A.V., Merkulov V.I., McKnight T.E., Guillorn M.A., Klein K.L., Lowndes D.H., Simpson M.L. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 4. P. 3.
- 74. Marchand M., Journet C., Guillot D., Benoit J.-M., Yakobson B.I., Purcell S.T. // Nano Lett. 2009. V. 9. № 8. P. 2961.
- Yu Z., Chen D., Totdal B., Holmen A. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 13. P. 6096.
- 76. Dai H., Rinzler A.G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. № 3– 4. P. 471.
- 77. Nagy J.B., Bister G., Fonseca A., Méhn, D., Kónya, Z., Kiricsi, I., Horváth, Z.E., Biró, L.P. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2004. V. 4. № 4. P. 326.
- 78. Schaper A.K., Hou H., Greiner A., Phillipp F. // J. Catal. 2004. V. 222. № 1. P. 250.
- 79. Zaikovskii V.I., Chesnokov V.V., Buyanov R.A. // Appl. Catal. 1988. V. 38. № 1. P. 41.
- Buyanov R.A., Chesnokov V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 1997. V. 70. № 6. P. 935.
- Buyanov R.A., Chesnokov V.V. // Chem. Sustain. Develop. 1995. V. 3. № 3. P. 161.
- Cartwright R.J., Esconjauregui S., Weatherup R.S., Hardeman D., Guo Y., Wright E., Oakes D., Hofmann S., Robertson J. // Carbon. 2014. V. 75. P. 327.
- 83. Lobo L.S., Carabineiro S.A.C. // C. 2020. V. 6. № 2. P. 18.
- 84. Ning G., Xu C., Mu L., Chen G., Wang G., Gao J., Fan Z., Qian W., Wei F. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 54. P. 6815.
- 85. *Tang C., Li B.Q., Zhang Q., Zhu L., Wang H.-F., Shi J.-L., Wei F.* // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. № 4. P. 577.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

- 86. Ceyer S.T., Yang Q.Y., Lee M.B., Beckerle J.D., Johnson A.D. // Methane Conversion. 1988. P. 51.
- 87. *Raghubanshi H., Dikio E.D.* // Nanomater. 2015. V. 5. Nº 2. P. 937.
- Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Likholobov V.A. // Eurasian Chem. Technol. J. 2000. V. 2. № 3–4. P. 237.
- 89. Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I., Zaikovskii V.I., Plyasova L.M., Novgorodov B.N., Shaikhutdinov Sh.K. // Appl. Catal. A: Gen. 1996. V. 141. № 1–2. P. 117.
- 90. Avdeeva L.B., Kochubey D.I., Shaikhutdinov Sh.K. // Appl. Catal. A: Gen. 1999. V. 177. № 1. P. 43.
- 91. Zhang Q., Huang J.Q., Qian W.Z., Zhang Y.-Y., Wei F. // Small. 2013. V. 9. № 8. P. 1237.
- Cartwright R., Esconjauregui S., Hardeman D., Bhardwaj S., Weatherup R., Guo Y., D'Arsié L., Bayer B., Kidambi P., Hofmann S., Wright E., Clarke J., Oakes D., Cepek C., Robertson J. // Carbon. 2015. V. 81. P. 639.
- 93. de Smit E., de Groot F.M.F., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Weckhuysen B.M. //Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. № 3. P. 667.
- 94. Wachs I.E., Dwyer D.J., Iglesia E. // Appl. Cat. 1984. V. 12. № 2. P. 201.
- 95. Wielers A.F.H., Koebrugge G.W., Geus J.W. // J. Catal. 1990. V. 121. № 2. P. 375.
- 96. Puron H., Pinilla J.L., Saraev A.A., Kaichev V.V., Millan M. // Fuel. 2020. V. 263. P. 116717.
- 97. Hafner J.H., Bronikowski M.J., Azamian B.R., Nikolaev P., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 296. № 1–2. P. 195.
- 98. *Tian J., Cui C., Zheng C., Qian W.* // Chin. Chem. Lett. 2018. V. 29. № 4. P. 599.
- 99. Ning G., Fan Z., Wang G., Gao J., Qian W., Wei F. // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 21. P. 5976.
- 100. *Cui C., Qian W., Yu Y., Kong C., Yu B., Xiang L., Wei F. //* J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 6. P. 2256.
- 101. Ning G., Ma X., Wang M., Li Y. // Nanoscale. 2017. V. 9. № 34. P. 12647.
- 102. Zhu X., Ning G., Fan Z., Gao J., Xu C., Qian W., Wei F. // Carbon. 2012. V. 50. № 8. P. 2764.
- 103. Zhang Q., Qian W., Wen Q., Liu Y., Wang D., Wei F. // Carbon. 2007. V. 45. № 8. P. 1645.
- 104. Beckerle J.D., Johnson A.D., Yang Q.Y., Ceyer S.T. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 9. P.5756.
- Beckerle J.D., Yang Q.Y., Johnson A.D., Ceyer S.T. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 7236.
- 106. *Qingwen L., Hao Y., Yan C., Jin Z., Zhongfan L. //* J. Mat. Chem. 2002. V. 12. № 4. P. 1179.
- 107. Wen Q., Zhang R., Qian W., Wang Y., Tan P., Nie J., Wei F. // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 4. P. 1294.
- 108. Nolan P.E., Schabel M.J., Lynch D.C., Cutler A.H. // Carbon. 1995. V. 33. № 1. P. 79.

# Formation of Carbon Materials during Oxidative Pyrolysis of Methane on Resistive Catalysts

D. A. Shlyapin<sup>1, \*</sup>, A. V. Lavrenov<sup>1</sup>, and N. N. Leontyeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Center of New Chemical Technologies BIC, Boreskov Institute of Catalysis, Neftezavodskaya str., 54, Омск, 644040 Russia \*e-mail: dash@ihcp.ru

The regularities of the synthesis of nanostructured carbon materials (NCM) based on the pyrolysis of methane on the surface of conductive materials (such as fechral, carborundum) is described. These conductive materials acts as methane decomposition catalysts under resistive heating conditions. The formation of carbon pyrolysis products, in addition to the composition of the initial gas mixture, temperature, and the nature of the catalyst, is influenced by the electromagnetic field arising when an electric current flows through the resistive material. It leads to new opportunities for obtaining carbon fibers of unique morphology, including fractal structures.

**Keywords:** oxidative pyrolysis of methane, fehral, carborundum, resistive catalyst, carbon materials, synthesis of carbon materials, influence of synthesis conditions, morphology of carbon materials

———— ОБЗОР ———

УДК 544.47;661.715;661.721;66.081.6

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И СПИРТОВ В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ

© 2022 г. Е. В. Шелепова<sup>а, \*</sup>, А. А. Ведягин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия \*e-mail: shev@catalvsis.ru

> Поступила в редакцию 04.10.2021 г. После доработки 06.10.2021 г. Принята к публикации 06.10.2021 г.

Мембранные технологии нашли широкое применение во многих современных технологических процессах. В химической промышленности при помощи мембран решается ряд задач: от повышения эффективности целевых процессов до обеспечения жестких норм экологического законодательства. Особый синергический эффект ожидается в области мембранного катализа, когда появляется возможность не только ускорять целевую реакцию за счет катализатора, т.е. влиять на кинетику процесса, но и смещать равновесие в сторону продуктов за счет мембранного отделения одного или нескольких продуктов от основного реакционного объема. Данное преимущество мембранно-каталитических технологий особенно востребовано для эндотермических процессов. Настоящий миниобзор посвящен дегидрированию углеводородов на примере процессов получения наиболее востребованных мономеров – этилена, пропилена и стирола – и дегидрированию спиртов на примере метанола – ключевого соединения C1-химии.

Ключевые слова: мембранные технологии, каталитическое дегидрирование углеводородов, этан, пропан, этилбензол, метанол

DOI: 10.31857/S0453881122010075

## введение

Общая черта всех процессов дегидрирования неблагоприятная термодинамика. Целевые реакции являются эндотермическими, и для получения существенных значений степени превращения субстрата требуются достаточно высокие температуры. С этим фактом сопряжена и другая проблема – образование кокса и дезактивация катализатора. Разработке процессов дегидрирования и соответствующих катализаторов, а также и детальному исследованию закономерностей коксообразования, механизмам дезактивации катализаторов и способам их регенерации много времени и сил посвятил Роман Алексеевич Буянов [1, 2]. В настоящем обзоре представлены преимущества реализации каталитических процессов дегидрирования в каталитическом мембранном реакторе.

#### ПРЕИМУЩЕСТВА РЕАЛИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ

Хорошо известен тот факт, что основной проблемой при проведении процессов дегидрирования является наличие жестких термодинамических ограничений. Для реализации эндотермических процессов дегидрирования с обеспечением высоких выходов целевых продуктов необходимы высокие температуры. Однако проведение процесса при повышенных температурах способствует не только увеличению конверсии исходного сырья, но и протеканию нежелательных побочных реакций, в том числе интенсивному коксообразованию на поверхности катализатора, в результате чего существенно снижается селективность и эффективность процесса [1].

Один из путей решения данной проблемы – использование каталитических мембранных реакторов. В этом случае образующийся в результате реакции дегидрирования водород должен быть селективно удален из реакционного объема через водородпроницаемую мембрану, что позволит сместить равновесие реакции дегидрирования в сторону образования целевых продуктов. За счет сдвига термодинамического равновесия более высокие значения конверсии достигаются при более низких температурах, чем при проведении процесса в традиционных реакторах, что позволяет существенно снизить вклад процессов коксообразования. Выход по целевому продукту при этом возрастает за счет увеличения как конверсии, так и селективности [3].

В настоящее время существует значительное количество работ, в которых продемонстрирована эффективность применения каталитических мембранных реакторов при проведении процессов дегидрирования углеводородов (этана, пропана, циклогексана, этилбензола и др.) [4–14]. Наряду с дегидрированием углеводородов также достаточно широко исследовалось дегидрирование спиртов в мембранных реакторах [15–20].

Наиболее часто используемая конфигурация мембранного реактора представляет собой трубку, покрытую мембраной, которая помещается в трубку большего диаметра [21, 22]. Реакция дегидрирования может протекать как во внутренней, так и во внешней части реактора, другая часть реактора предназначена для удаления отводимого водорода. Водород из реактора удаляется либо потоком инертного газа, либо за счет реакции с присоединением водорода [22–25].

Ввиду относительно высоких температур процесса на практике применяются неорганические мембраны, которые могут быть металлическими или оксидными, плотными или пористыми.

Отличительной особенностью плотных мембран является высокая селективность, которая зависит от вида транспорта. Однако использование плотных мембран в каталитических мембранных реакторах может быть ограничено в области высоких температур. Наиболее часто применяют металлические плотные мембраны, среди которых широко распространены материалы на основе палладия. При синтезе таких мембран тонкий слой металлического палладия осаждается на пористую подложку. Для палладийсодержащих мембран характерна высокая селективность по водороду [26].

Так, при использовании плотной Pd- или Pd/Ag-мембраны было показано увеличение выхода пропилена в реакции дегидрирования пропана [27, 28]. В зависимости от типа подложки выход пропилена может быть повышен на 18% и более [27]. При применении композитной мембраны на основе Pd/Ag, в качестве подложки для которой был выбран материал *Vycor glass*, в исследуемом температурном интервале было зафиксировано четырехкратное увеличение конверсии пропана [28], а при использовании пористой мембраны значение конверсии пропана в мембранном реакторе оказалось близким к равновесному значению.

Аналогичные результаты были получены и для реакции дегидрирования этана. Его конверсия в мембранном реакторе превышала равновесное значение в 8 раз [29, 30]. Проведенное математическое моделирование этого процесса показало хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных при условии применения азота в качестве продувочного газа. В случае кислорода наблюдалось заметное расхождение, что объясняется возможным окислением Pd-мембраны. Таким образом, использование плотных металлических мембран может быть ограничено в зависимости от состава используемых газовых потоков.

Мембраны на основе Pd и Pd/Ag также хорошо себя зарекомендовали в реакции дегидрирования этилбензола [26]. При применении мембраны на основе Pd выход стирола может быть увеличен более чем на 15% [27]. Сравнительный анализ плотной и пористой мембран был выполнен для процесса дегидрирования этилбензола в работе [31]. Результаты численных расчетов показали, что конверсия в мембранном реакторе при использовании плотной Pd/Ag-мембраны выше, чем в случае микропористой мембраны с селективным слоем. Теоретически, значения конверсии этилбензола и выхода стирола при проведении процесса в мембранном реакторе с применением плотной палладийсодержащей мембраны могут достигать 64.8 и 60.5% соответственно, что превышает равновесные значения [8].

Эффективность использования различных типов мембран для повышения конверсии спиртов за счет удаления водорода из реакционного объема была продемонстрирована в ряде работ на примере метанола [32–36]. Zaspalis с соавт. показал, что выход формальдегида при дегидрировании метанола в мембранном реакторе с мембраной на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигает 19% при 500°C, в то время как без мембраны он составляет всего 14.4% [34, 35]. Для процесса синтеза метилформиата в условиях мембранного реактора при 240°C конверсия метанола увеличивается с 43.1% (реактор без мембраны) до 57.3% [36]. Выход метилформиата при этом возрастает с 36.9 до 50.0%.

Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности применения мембранных реакторов трубчатой геометрии для процессов дегидрирования углеводородов и спиртов. Проведение дегидрирования в мембранных реакторах дает возможность существенно улучшить показатели процессов. Трубчатая геометрия реактора позволяет достичь высокой площади поверхности мембраны, а также поверхности теплообмена в единице объема реактора. Более того, такой мембраннокаталитический подход может рассматриваться как альтернативный способ получения чистого водорода [37].

#### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ

Математическое моделирование является одним из методов, с помощью которого можно оце-

#### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Диаметр катализатора $d_k^{t,s}$ , м	$0.15 \times 10^{-2}$	Длина реактора <i>L</i> , м	0.15
Расстояние до подложки $r_1$ , м	$0.39 \times 10^{-2}$	Входная концентрация $O_2 C_{O_2,in}^s$ , об. %	5
Диаметр реактора $d_{\rm r}$ , м	$0.2 \times 10^{-1}$	Входная концентрация $N_2 C_{N_2,in}^s$ , об. %	95
Толщина мембраны δ, м	$6 \times 10^{-6}$	Порозность в <sup>t, s</sup>	0.5
Толщина подложки δ <sub>с</sub> , м	$0.11 \times 10^{-2}$	Порозность є <sup>с</sup>	0.28
Насыпная плотность катализатора $\rho_k^{t,s},r/m^3$	$1 \times 10^{6}$	Давление <i>P</i> <sup>t</sup> , атм	1.5
Диаметр пор подложки $d_{\rm p}^{\rm c}$ , м	$1 \times 10^{-6}$	Давление <i>P</i> <sup>s</sup> , атм	1.0
Расход $G^{t}$ , мл/мин	22	Расход <i>G</i> <sup>s</sup> , мл/мин	75

Таблица 1. Параметры мембранного реактора

нить преимущества проведения конкретного процесса в мембранном реакторе, а также изучить влияние параметров процесса, в том числе и параметров мембраны, на его характеристики и при этом существенно сократить количество натурных экспериментов. В литературе математическому моделированию мембранных реакторов с мембраной трубчатой геометрии уделено достаточно большое внимание [38–40].

С точки зрения описания процессов массопереноса наибольший интерес представляют двумерные математические модели, в которых учитывается перенос вещества по длине и радиусу реактора, а также по подложке/мембране. При моделировании процессов теплопереноса возможно оценить влияние тепловых эффектов на показатели процесса, проводимого в мембранном реакторе. Таким образом, в классе неизотермических задач двумерные математические модели, в которых учитывается перенос тепла по длине и радиусу реактора, а также по подложке/мембране, наиболее предпочтительны.

Объем реакционной среды при осуществлении процессов дегидрирования в мембранном реакторе изменяется за счет отвода водорода через мембрану и за счет реакции, протекающей с увеличением числа молей, что необходимо принимать во внимание при математическом моделировании процессов в реакторе. Далее для сравнительного анализа процессов дегидрирования этана, пропана, этилбензола и метанола будем использовать двумерную математическую модель каталитического мембранного реактора с плотной мембраной [41]. Такая модель рассматривает не только процессы массопереноса, но и процессы теплопереноса в реакторе, по подложке и по мембране, а также учитывает изменение объема реакционной смеси в результате протекания реакций и селективного удаления продуктов. Чаще всего изучают каталитический мембранный реактор трубчатой конфигурации, состоящий из внутренней трубчатой части, покрытой керамической мембраной с нанесенным плотным металлическим слоем, и из внешней части, предназначенной для удаления отведенного водорода [41, 42]. Значения параметров математической модели, использованные для численных расчетов, приведены в табл. 1.

Одним из способов эффективного удаления водорода, отведенного через мембрану во внешнюю часть реактора, является его окисление. Поскольку плотная мембрана исключает возможность лиффузии кислорода в зону дегидрирования из внешней части реактора, то окисление водорода является приемлемым в данном случае. Дополнительное окисление отводимого водорода способствует увеличению скорости диффузии водорода через мембрану во внешнюю часть реактора за счет большей разницы парциальных давлений водорода, что позитивно сказывается на протекании дегидрирования ввиду более интенсивного смещения термодинамического равновесия. Окисление водорода описывается уравнением: 2H<sub>2</sub> +  $+ O_2 \rightarrow 2H_2O$ . Кинетика этого процесса на катализаторе  $Rh/\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> детально описана в работе [43].

#### Дегидрирование этана

Уравнение реакции дегидрирования этана имеет вид:  $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$ . Кинетические параметры, необходимые для численного моделирования, были получены Gobina и соавт. для катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [30].

Как известно, процесс характеризуется довольно низкими равновесными значениями степени превращения этана. Так как реакция идет с увеличением числа молей, то по принципу Ле Шателье для ее интенсификации необходимо понижать давление. Вследствие эндотермичности процесса для его эффективной реализации необходимы достаточно высокие температуры. Для



**Рис. 1.** Температурные профили по длине реактора: I - мембранный реактор; 2 - трубчатый реактор; 3 мембранный реактор с окислением отводимого водорода.  $T_{in}^{t,s} = 500^{\circ}$ C.

дегидрирования этана характерна область невысоких конверсий при значениях температуры ниже 600°С и давлениях свыше 1 атм.

В то же время реализация процесса при высоких температурах будет способствовать интенсивному коксообразованию на поверхности катализатора. Поэтому дегидрирование этана в мембранном реакторе представляется выгодным способом получения этилена не только за счет сдвига равновесия реакции, но и, как следствие, за счет снижения температуры проводимого процесса.

Далее будут представлены результаты численных расчетов, полученные при следующих параметрах:  $T^{W} = 500^{\circ}$ С;  $T_{in}^{t,s} = 100^{\circ}$ С;  $C_{C_{2}H_{6},in}^{t} = 10$  об. %;  $C_{N_{2},in}^{t} = 90$  об. %, где  $T^{W}$  – температура наружной стенки реактора,  $T_{in}^{t,s}$  – входная температура газовых потоков во внутренней и внешней частях реактора,  $C_{C_{2}H_{6},in}^{t}$  – входная концентрация этана,  $C_{N_{2},in}^{t}$  – входная концентрация азота.

Верификация использованной математической модели для процесса дегидрирования этана представлена в работе [44]. Благодаря тому, что математическая модель является неизотермической, возможно исследовать влияние тепловых эффектов на показатели процесса, проводимого в мембранном реакторе. Как следует из рис. 1, в отсутствие диффузии водорода через мембрану (кривая 2) температурный профиль достигает своего постоянного значения. Следует отметить, что в данном случае были заданы высокие значе-

ния входных температур газовых потоков ( $T_{in}^{t,s}$  =

= 500°C) и исключен теплообмен с наружной стенкой реактора. В мембранном реакторе в результате смещения термодинамического равновесия температура снижается вследствие эндотермичности процесса (кривая *1*). В результате экзотермической реакции окисления во внешней части мембранного реактора температура после незначительного снижения на начальном участке начинает возрастать, превышая температуру на входе в реактор на 65°C (кривая *3*).

Реализация процесса дегидрирования этана в мембранном реакторе позволяет лостигать высоких значений конверсии углеводорода (рис. 2). Так, при переходе от трубчатого реактора (кривая *1*) к мембранному (кривая 2) конверсия этана возрастает в 2 раза, в то время как в случае мембранного реактора с окислением водорода этот показатель улучшается в 5 раз и достигает значения 83% (кривая 3). Сопоставимые значения конверсии этана можно получить в мембранном реакторе без окисления, но лишь при условии существенного повышения температуры, а именно до 622°С (кривая 4). Таким образом, окисление водорода способно поддерживать температуру на vpoвне, необхолимом, с олной стороны, лля лостижения высоких значений конверсии этана, а с другой стороны, недостаточном для интенсивного образования кокса. С этой точки зрения окисление отводимого водорода обладает неоспоримым преимуществом при реализации процесса дегидрирования в мембранном реакторе.

На рис. 3 сопоставлены зависимости конверсии этана от температуры для мембранного реактора (с окислением водорода и без окисления) с равновесным значением конверсии этана при следующих значениях параметров:  $T_{in}^{t,s} = 100^{\circ}$ С,  $G^{t} = 6$  мл/мин,  $G^{s} = 30$  мл/мин,  $P^{t} = 1.287$  атм.

Отвод водорода через мембрану при дегидрировании 100%-ного этана (кривая 2) приводит к смещению равновесия и позволяет увеличить конверсию этана по сравнению с равновесной (кривая 1). При разбавлении газовой смеси инертным газом ( $C_{C_2H_6,in}^t = 10$  об. %) конверсия в мембранном реакторе (кривая 4) превышает равновесное значение (кривая 3). При переходе к мембранному реактору с окислением отводимого водорода конверсия дополнительно возрастает (кривая 5), достигая максимальных значений при дегидрировании разбавленной газовой смеси (кривая 6). Так, при 500°С равновесная конверсия этана находится на уровне 6%, в то время как в мембранном реакторе с разбавлением реакционной среды и окислением отводимого водорода конверсия составляет свыше 90%.

Таким образом, для получения степени превращения этана в диапазоне 95—100% входная концентрации этана не должна превышать 10 об. %, а температура наружной стенки реактора должна находиться в интервале 475–520°С [44].

#### Дегидрирование пропана

Для дегидрирования пропана, по аналогии с ранее рассмотренным процессом, характерны невысокие равновесные значения степени превращения исходного субстрата. На интенсификации процесса также благоприятно сказываются пониженные давления и высокие температуры [45]. Отличительной особенностью дегидрирования пропана, по сравнению с дегидрированием этана, является наличие побочных реакций. Процесс дегидрирования пропана, с учетом протекания побочных реакций, описывается следующими уравнениями:

$$C_{3}H_{8} \rightleftharpoons C_{3}H_{6} + H_{2},$$

$$C_{3}H_{8} \rightleftharpoons C_{2}H_{4} + CH_{4},$$

$$C_{2}H_{4} + H_{2} \rightleftharpoons C_{2}H_{6}.$$

Кинетика процесса дегидрирования пропана была исследована Lobera и соавт. на катализаторе Pt-Sn-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [46]. Рассмотрим результаты моделирования, полученные при следующих параметрах:  $T^{W} = 500^{\circ}C$ ;  $T_{in}^{t,s} = 100^{\circ}C$ ;  $C_{C_{3}H_{8},in}^{t} = 10$  об. %;  $C_{N_{2},in}^{t} = 90$  об. %. Аналогично процессу дегидрирования этана, входная концентрация пропана в реакционном потоке является параметром, оказывающим существенное влияние на его конверсию. Максимальные значения конверсии пропана могут быть получены лишь в тех случаях, когда его входная концентрация не превышает 10 об. % (рис. 4). Уменьшение степени разбавления пропана в реакционном потоке затрудняет протекание реакции дегидрирования, идущей, как известно, с увеличением числа молей. Так, если при содержании пропана порядка 1 об. % удается достичь практически 100-процентной конверсии, то при использовании концентрированного реакционного потока (90-100 об. %) конверсия алкана не превышает 50%.

Скорость отвода водорода (диффузии через мембрану) также влияет на конверсию пропана. При проведении процесса в мембранном реакторе ( $T^{W} = 500^{\circ}$ С) минимальное значение степени превращения X = 67% соответствует варианту удаления водорода из внешней части реактора потоком инертного газа (табл. 2). В трубчатом реакторе данный показатель существенно ниже. Степень превращения пропана в мембранном реакторе увеличивается за счет диффузии водорода во внешнюю часть реактора и смещения равновесия реакции дегидрирования пропана в сторону образования продуктов.



**Рис. 2.** Конверсия этана по длине реактора: 1 - трубчатый реактор,  $T^{W} = 500^{\circ}$ С; 2 - мембранный реактор,  $T^{W} = 500^{\circ}$ С; 3 - мембранный реактор с окислением отводимого водорода,  $T^{W} = 500^{\circ}$ С; 4 - мембранный реактор,  $T^{W} = 622^{\circ}$ С.  $T_{in}^{t,s} = 100^{\circ}$ С.



Рис. 3. Зависимость конверсии этана от температуры: I – равновесная кривая, 100% этан; 2 – мембранный реактор, 100% этан; 3 – равновесная кривая, 10% этана в инертном газе; 4 – мембранный реактор, 10% этана в инертном газе; 5 – мембранный реактор с окислением отводимого водорода, 100% этан; 6 – мембранный реактор с окислением отводимого водорода, 10% этана в инертном газе.

При окислении отводимого водорода во внешней части реактора за счет более интенсивного сдвига термодинамического равновесия конверсия пропана достигает максимального значения 97% [41, 47]. Сопоставимые значения степени превращения пропана при использовании мем-



**Рис. 4.** Конверсия пропана в зависимости от его входной концентрации.  $T^{W} = 500^{\circ}$ С;  $T_{in}^{t,s} = 100^{\circ}$ С.

бранного реактора без окисления водорода можно получить за счет повышения температуры стенки реактора до 637°С. Однако в этом случае не только снижается селективность по пропилену, но и существенно увеличиваются энергозатраты на поддержание температурного режима. Таким образом, максимальный выход пропилена может быть достигнут в температурном интервале 500–550°С [41].

#### Дегидрирование этилбензола

Промышленный процесс дегидрирования этилбензола существенно отличается от двух ранее рассмотренных тем, что проблема интенсивного коксообразования в данном случае стоит наиболее остро. В связи с этим в качестве разбавителя используют водяной пар. Также для указанного процесса характерно значительное количество параллельных реакций, которые можно описать следующими уравнениями:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5CHCH_2 + H_2,$$
  
$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4,$$

Таблица 2. Сравнение показателей процесса дегидрирования пропана в реакторах различного типа

Тип реактора	$T^{W}$ , °C	X, %	<i>S</i> , %
Трубчатый (без отвода водорода)	500	41	87
Мембранный	500	67	96
	637	97	92
Мембранный с окислением отво-	500	97	99
димого водорода			

$$\begin{split} \mathrm{C}_{6}\mathrm{H}_{5}\mathrm{C}\mathrm{H}_{2}\mathrm{C}\mathrm{H}_{3} + \mathrm{H}_{2} &\rightarrow \mathrm{C}_{6}\mathrm{H}_{5}\mathrm{C}\mathrm{H}_{3} + \mathrm{C}\mathrm{H}_{4}, \\ \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4} + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} &\rightarrow 2\mathrm{CO} + 4\mathrm{H}_{2}, \\ \mathrm{C}\mathrm{H}_{4} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} &\rightarrow \mathrm{CO} + 3\mathrm{H}_{2}, \\ \mathrm{CO} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} &\rightarrow \mathrm{CO}_{2} + \mathrm{H}_{2}. \end{split}$$

Для реакции дегидрирования этилбензола также свойственны невысокие равновесные значения степени превращения исходного субстрата. Результаты кинетических исследований, проведенных Abo-Ghander и соавт. на промышленном железооксидном катализаторе дегидрирования этилбензола [48], позволили провести численные расчеты и смоделировать данный процесс в мембранном реакторе для следующих значений пара-

метров модели:  $T^{W} = 600^{\circ}$ C;  $T_{in}^{t} = 150^{\circ}$ C;  $T_{in}^{s} = 100^{\circ}$ C;  $C_{C_{8}H_{10},in}^{t} = 30$  об. %;  $C_{H_{2}O,in}^{t} = 70$  об. %.

Для всех трех вариантов проведения процесса (в трубчатом реакторе, мембранном реакторе и мембранном реакторе с окислением отводимого водорода) наблюдается увеличение значений степени превращения с ростом температуры, характерное для эндотермической реакции дегидрирования (рис. 5а). Степень превращения этилбензола в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода (кривая 3) превышает конверсию в мембранном реакторе (кривая 2). Максимальные значения достигаются уже при температурах 600–625°С. Дальнейшее повышение температуры практически не способствует росту конверсии этилбензола.

Селективность по стиролу ожидаемо снижается с ростом температуры (рис. 56). При реализации процесса дегидрирования в мембранном реакторе с повышением температуры на  $250^{\circ}$ C (с 450 до  $700^{\circ}$ C) значение селективности уменьшается на 46% (кривая 2), а в трубчатом реакторе этот показатель падает на 70% (кривая I). В случае проведения процесса в мембранном реакторе с окислением водорода наблюдается наименьшее снижение селективности – на 29% (кривая 3).

Выход стирола в мембранном реакторе (рис. 5в, кривая 2) превышает таковой в трубчатом реакторе (кривая 1) на 33% при температуре 600°С. Окисление отводимого водорода во внешней части реактора увеличивает этот показатель еще на 23% (кривая 3). Таким образом, максимальный выход стирола достигается при проведении процесса дегидрирования этилбензола в мембранном реакторе с окислением отводимого водорода при температуре около 600°С, а дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода целевого продукта.

При проведении процесса в мембранном реакторе и удалении водорода из внешней части реактора потоком инертного газа конверсия составляет 81.7% (кривая 2), что на 14.2% выше соответ-



**Рис. 5.** Конверсия этилбензола (а), селективность образования стирола (б) и выход стирола (в) в зависимости от температуры: *1* – трубчатый реактор, *2* – мембранный реактор, *3* – мембранный реактор с окислением отводимого водорода.

ствующего значения в трубчатом реакторе (рис. 6). При окислении отводимого водорода степень превращения максимальная — 97.5% (кривая 3). Полученная величина превосходит конверсию этилбензола, наблюдаемую при более высокой температуре (700°С) наружной стенки мембранного реактора без окисления водорода (96.3%, кривая 4). Т.е. для достижения сопоставимых значений конверсии в мембранном реакторе только за счет окисления отводимого водорода возможно снижение температуры наружной стенки реактора на 100°С.

Однако, несмотря на сопоставимые значения конверсии при температурах 600 и 700°С, максимальный выход стирола достигается при 600°С в мембранном реакторе с окислением водорода (рис. 7) и составляет 89.3% (кривая 5), превышая этот показатель в трубчатом (33.5%, кривая I) и мембранном реакторах (66.4%, кривая 4).

Повышение температуры наружной стенки реактора в данном случае нецелесообразно. Выход стирола при температурах свыше 600°С существенно меньше, что связано с увеличением скоростей побочных реакций и снижением селективности по целевому продукту. В мембранном

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

реакторе без дополнительного окисления водорода повышение температуры с 600 до 700°С приводит к уменьшению выхода стирола на 15% (кривая 3). Полученное значение сопоставимо с таковым при 530°С (кривая 2).

#### Дегидрирование метанола

При дегидрировании метанола в качестве продуктов образуются водород и метилформиат, который в дальнейшем может разлагаться на СО и водород в соответствии с представленными уравнениями реакций:

2CH<sub>3</sub>OH 
$$\rightleftharpoons$$
 CH<sub>3</sub>OCHO + 2H<sub>2</sub>,  
CH<sub>3</sub>OCHO → 2CO + 2H<sub>2</sub>.

Реакция дегидрирования метанола обратима и термодинамически ограничена. Для процесса дегидрирования метанола в метилформиат характерны небольшие значения равновесной концентрации метилформиата в продуктах реакции. С повышением температуры содержание метилформиата в равновесной смеси возрастает, но вместе с тем увеличивается и скорость его разло-



**Рис. 6.** Конверсия этилбензола по длине реактора: 1 -трубчатый реактор,  $T^{W} = 600^{\circ}$ С; 2 -мембранный реактор,  $T^{W} = 600^{\circ}$ С; 3 -мембранный реактор с окислением водорода,  $T^{W} = 600^{\circ}$ С; 4 -мембранный реактор,  $T^{W} = 700^{\circ}$ С.

жения, поэтому влияние времени контакта реакционной среды с катализатором становится весьма существенным.

При выполнении численных расчетов реакция разложения метилформиата рассматривалась как необратимая [49]. Кинетические параметры, использованные при математическом моделировании, были получены для катализатора Cu/Sibunit [50]. Значения параметров, при которых были проведены численные расчеты:  $T_{in}^{t,s} = 25^{\circ}$ С,  $P^{t,s} = 1$  атм,  $C_{CH_{3}OH,in}^{t} = 10$  об. %,  $C_{He,in}^{t} = 90$  об. %,  $G^{s} = 75$  мл/мин.

Максимальное значение выхода метилформиата (77%) может быть получено в довольно узком температурном интервале наружной стенки реактора (150–160°С) при значении времени контакта  $\tau = 20$  с (рис. 8). С повышением температуры селективность по метилформиату и, соответственно, его выход снижаются, что обусловлено возрастанием скорости побочной реакции его разложения. Увеличение времени контакта также негативным образом сказывается на селективности по метилформиату. При больших временах контакта вклад побочной реакции разложения метилформиата существенно возрастает.

При 150°С максимальный выход метилформиата (78%) достигается в интервале времен контакта от 22 до 26 с (рис. 9, кривая 3). Повышение температуры, с одной стороны, положительно влияет на сдвиг равновесия в реакции дегидрирования, приводя к увеличению конверсии, а с другой стороны, как уже было указано выше, негативным



**Рис.** 7. Выход стирола по длине мембранного реактора: 1 - трубчатый реактор,  $T^{W} = 600^{\circ}$ С; 2 - мембранный реактор,  $T^{W} = 530^{\circ}$ С, 3 - мембранный реактор,  $T^{W} = 700^{\circ}$ С, 4 - мембранный реактор,  $T^{W} = 600^{\circ}$ С; 5 - мембранный реактор с окислением водорода,  $T^{W} = 600^{\circ}$ С.

образом сказывается на селективности по целевому продукту и, как следствие, на его выходе. Максимальный выход метилформиата при  $T^{W} =$ = 175°C составляет 73–74% в интервале времен контакта от 8 до 14 с (кривая 2). При времени контакта более 14 с выход метилформиата снижается. Скорость побочной реакции разложения метилформиата возрастает как с повышением температуры, так и с увеличением времени контакта. Повышение температуры наружной стенки до 200°С еще сильнее сдвигает область максимальных зна-



**Рис. 8.** Зависимость выхода метилформиата от температуры ( $T^{W}$ ) для различных значений времени контакта ( $\tau$ ).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022



**Рис. 9.** Выход метилформиата в зависимости от времени контакта при различных значениях температуры  $T^{W:}$   $1 - 200; 2 - 175; 3 - 150^{\circ}$ C.

чений выхода метилформиата в сторону низких значений времен контакта (кривая *1*). Максимальный выход метилформиата при этой температуре находится в интервале времен контакта от 3 до 7 с и составляет всего 66% [51].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы дегидрирования различных субстратов (этан, пропан, этилбензол, метанол) характеризуются различающимся набором побочных реакций, снижающих селективность по целевому продукту. В связи с этим оптимальные реакционные условия для данных процессов также различаются. Среди ключевых факторов можно отметить разбавление реакционного потока инертным газом, что позволяет увеличить конверсию субстрата для всех рассмотренных случаев. Важную роль играет температура процесса, поскольку с ее повышением выход целевого продукта сначала возрастает, но после превышения оптимального значения наблюдается снижение селективности и выхода. В случае дегидрирования спиртов особую важность приобретает также такой параметр, как время контакта, поскольку вклад последовательной побочной реакции разложения целевого продукта существенно растет при больших временах контакта. Как продемонстрировано в представленной работе, методы математического моделирования позволяют достаточно эффективно оптимизировать все перечисленные параметры процессов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buyanov R.A. // Kinet. Catal. 1980. V. 21. № 1. P. 189.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

- 2. *Буянов Р.А., Пахомов Н.А.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 72.
- Shelepova E.V., Vedyagin A.A. // Chem. Eng. Processing: Proc. Intensification. 2020. V. 155. 108072:1-9.
- Koutsonikolas D., Kaldis S., Zaspalis V.T., Sakellaropoulos G.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 16302.
- 5. *Khademi M.H., Rahimpour M.R., Jahanmiri A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 1936.
- Wang L., Murata K., Inaba M. // Catal. Today. 2003. V. 82. P. 99.
- Dittmeyer R., Hollein V., Quicker P., Emig G., Hausinger G., Schmidt F. // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. P. 1431.
- Elnashaie S.S.E.H., Abdallah B.K., Elshishini S.S., Alkhowaiter S., Noureldeen M.B., Alsoudani T. // Catal. Today. 2001. V. 64. P. 151.
- 9. Yu C., Xu H. // Sep. Purif. Technol. 2011. V. 78. P. 249.
- Schafer R., Noack M., Kolsch P., Thomas S., Seidel-Morgenstern A., Caro J. // Sep. Purif. Technol. 2001. V. 25. P. 3.
- 11. Schafer R., Noack M., Kolsch P., Stohr M., Caro J. // Catal. Today. 2003. V. 82. P. 15.
- 12. Weyten H., Luyten J., Keizer K., Willems L., Leysen R. // Catal. Today. 2000. V. 56. P. 3.
- 13. *Jowkary H., Farsi M., Rahimpour M.R.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 7364.
- Ghadiri M., Hemmati A., Rezakazemi M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 28641.
- Lin W.-H., Chang H.-F. // Catal. Today. 2004. V. 97. P. 181.
- Schramm O., Seidel-Morgenstern A. // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. P. 1447.
- Xue D., Chen H., Wu G.-H., Deng J.-F. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 214. P. 87.
- Keuler J.N., Lorenzen L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 1960.
- Keuler J.N., Lorenzen L. // J. Membr. Sci. 2002. V. 202. P. 17.
- 20. *Liu B., Lian P.Y., Zhao X.H.* // Sep. Purif. Technol. 2003. V. 32. P. 281.
- 21. *Abashar M.E.E., Al-Rabiah A.A.* // Chem. Eng. Proc. 2005. V. 44. P. 1188.
- 22. Elnashaie S.S.E.H., Moustafa T.M., Alsoudani T., Elshishini S.S. // Comp. Chem. Eng. 2000. V. 24. P. 1293.
- 23. *Gryaznov V.M.* USSR Pat. 274 092, priority 27 August, 1964.
- 24. Pfefferle W.C. US Pat. 3 290 406, priority 1 June, 1965.
- 25. Gryaznov V. // Catal. Today. 1999. V. 51. P. 391.
- 26. Ghasemzadeh K., Zeynali R., Bahadori F., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 7675.
- 27. Quicker P., Höllein V., Dittmeyer R. // Catal. Today. 2000. V. 56. P. 21.
- 28. Yildirim Y., Gobina E., Hughes R. // J. Membr. Sci. 1997. V. 135. P. 107.
- 29. Gobina E., Hou K., Hughes R. // Catal. Today. 1995. V. 25. P. 365.
- Gobina E., Hou K., Hughes R. // Chem. Eng. Sci. 1995.
   V. 50. №14. P. 2311.

- Gobina E., Hou K., Hughes R. // J. Membr. Sci. 1995.
   V. 105. P. 163.
- 32. Wu J., Deng J. // Huaxue Xuebao. 1993. V. 51. P. 475.
- 33. *Wu J.*, *Deng J.* // Acta Chimica Sinica. 1994. V. 52. P. 42.
- Zaspalis V.T., Van Praag W., Keizer K., Van Ommen J.G., Ross J.R.H., Burggraaf A.J. // Appl. Catal. 1991. V. 74. P. 223.
- Zaspalis V.T., Van Praag W., Keizer K., Van Ommen J.G., Ross J.R.H., Burggraaf A.J. // Appl. Catal. 1991. 74. P. 205.
- Mo X., Lu G., Yan J., Wang J. // Chinese J. Catal. 1998. V. 19(1). P. 14.
- Shelepova E.V., Vedyagin A.A. // Hydrogen. 2021. V. 2. № 3. P. 362.
- Li L., Borry R.W., Iglesia E. // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. P. 1869.
- Abashar M.E.E., Al-Sughair Y.S., Al-Mutaz I.S. // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 236. P. 35.
- 40. *Abo-Ghander N.S., Grace J.R., Elnashaie S.S.E.H., Lim C.J.* // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. P. 1817.

- 41. Shelepova E.V., Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Noskov A.S. // Chem. Eng. J. 2011. V. 176–177. P. 151.
- 42. *Shelepova E.V., Ilina L.Y., Vedyagin A.A.* // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2019. V. 127(1). P. 117.
- 43. *Tavazzi I., Beretta A., Groppi G., Forzatti P.* // J. Catal. 2006. V. 241. P. 1.
- 44. *Shelepova E.V., Vedyagin A.A., Noskov A.S.* // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2013. V. 49. P. 125.
- 45. Dittrich C.J. // Chem. Eng. J. 2020. V. 381. P. 122492.
- 46. Lobera M.P., Tellez C., Herguido J., Menendes M. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 349. P. 156–164.
- 47. *Shelepova E.V., Vedyagin A.A., Noskov A.S.* // Combustion, Explosion and Shock Waves. 2011. V. 47. P. 499.
- 48. Abo-Ghander N.S., Grace J.R., Elnashaie S.S.E.H., Lim C.J. // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. P. 1817.
- 49. *Stull D.R., Westrum E.F., Sinke G.C.* The chemical thermodynamics of organic compounds. New York: Wiley, 1969.
- Shelepova E.V., Ilina L.Y., Vedyagin A.A. // Reac. Kinet. Mech. Catal. 2017. V. 122(1). P. 385.
- Shelepova E.V., Ilina L.Y., Vedyagin A.A. // Chem. Papers. 2018. V. 72. P. 2617.

# Comparative Analysis of the Dehydrogenation Processes of Hydrocarbons and Alcohols in a Membrane Reactor

# E. V. Shelepova<sup>1, \*</sup> and A. A. Vedyagin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of catalysis SB RAS, Lavrentieva Ave 5, Novosibirsk, 630090 Russia \*e-mail: shev@catalysis.ru

Membrane technologies are widely used in various modern technological processes. In the chemical industry, membranes are used to solve several problems, from increasing the efficiency of targeted processes to ensuring strict environmental legislation. A special synergistic effect is expected in the field of membrane catalysis when it becomes possible not only to accelerate the main reaction using a catalyst affecting the kinetics of the process but also shift the reaction equilibrium towards the products side due to the membrane elimination of one or several products from the reaction volume. This advantage of membrane catalytic technologies is especially in demand for endothermic processes. This mini-review is devoted to the dehydrogenation processes yielding high demanded monomers as ethylene, propylene, and styrene. The dehydrogenation of alcohols is considered for methanol, which is a key compound of C1-chemistry.

**Keywords:** membrane technologies, catalytic dehydrogenation of hydrocarbons, ethane, propane, ethylbenzene, methanol ———— ОБЗОР ——

УДК 541.128+66.097.3

Светлой памяти Р.А. Буянова посвящается

# ЗАКОКСОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ: МЕХАНИЗМЫ, МОДЕЛИ, ВЛИЯНИЕ

© 2022 г. Н. М. Островский\*

Euro Gas d.o.o., Senćanski put 75, Subotica, 24000 Serbia \*e-mail: n-ostr@yandex.ru Поступила в редакцию 21.07.2021 г. После доработки 15.09.2021 г. Принята к публикации 15.09.2021 г.

Настоящая работа имеет обзорный характер. Представлен механизм полислойного образования кокса на катализаторах различных типов и проанализированы возможные его варианты. Дан детальный вывод уравнений динамики накопления разных видов кокса и кинетики его дезактивирующего действия. Выведены обоснованные зависимости относительной активности катализатора от концентрации кокса. Представлены конкретные примеры таких зависимостей. Они подтверждают преимущества строгих моделей, основанных на механизме явления, по сравнению с формальным описанием экспериментов, не имеющим предсказательной силы.

**Ключевые слова:** катализаторы, дезактивация, кокс, механизм, кинетика **DOI:** 10.31857/S0453881122010063

#### введение

Проблема дезактивации катализаторов коксом всегда была ключевой для процессов нефтепереработки и нефтехимии, являющихся самыми многотоннажными в химической технологии. Это подтверждает множество публикаций, появившихся начиная с 50-х гг. ХХ в. Среди них особое место занимает монография Р.А. Буянова "Закоксование катализаторов" [1], в которой он не просто суммировал наиболее важные на начало 80-х гг. результаты. Уже в самой структуре монографии были обозначены важнейшие проблемы коксообразования, такие как:

 механизмы образования углеродных структур на катализаторе;

 – состав, типы и морфология коксовых отложений;  – характер дезактивации катализатора при его закоксовании;

- кинетика процесса образования кокса;

методы борьбы с дезактивацией катализаторов коксом.

Р.А. Буянов сформулировал два основных типа механизмов образования кокса:

1) механизм консекутивных реакций ненасыщенных поверхностных соединений;

2) механизм карбидного цикла для металлических катализаторов Fe, Co, Ni.

В качестве выводов монографии он определил основные направления исследований, которые должны были бы в будущем охватить следующие важные вопросы [1]:

 механизмы образования кокса на катализаторах разной природы и связь таких механизмов с каталитически активными компонентами катализаторов;

 механизмы формирования разных морфологических видов кокса и топография его отложений;

 природа отравляющего действия кокса на катализаторы;

 – кинетика и оптимизация режимов работы катализаторов с учетом целевого процесса и процесса образования кокса.

Сокращения и обозначения: ТРО – температурно-программированное окисление; ЕМ – электронная микроскопия; EELS – спектроскопия потерь энергии электронов; FTIR – Фурье инфракрасная спектроскопия; NMR – ядерный магнитный резонанс; AES – Ожэ электронная спектроскопия; XRD – дифракция рентгеновских лучей; XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; EPR – электронный парамагнитный резонанс; CNT – углеродные нанотрубки; SWCNT – одностенные нанотрубки; MWCNT – многостенные нанотрубки; MCP – метилциклопентан; CH – циклогексан; *n*-C6 – *n*-гексан; B – бензол; MTO – конверсия метанола в олефины.

Катализатор Катализатор каталитического риформинга Катализатор крекинга гидрирования ZSM-5 Сигнал ПИД, усл. ед. Аморфный углерод Графит 200 400 600 800 1000 Температура, °С

Рис. 1. Кривые ТРО некоторых закоксованных катализаторов [5].

Именно этим вопросам посвящена настоящая статья обзорного характера, представляющая некоторые результаты работ автора с сотрудниками в Омском филиале ИК СО РАН.

Прежде всего, проиллюстрируем характер и масштаб влияния коксообразования в некоторых промышленных процессах. Так, при каталитическом крекинге около 3–5% сырья (вакуумного газойля) превращается в кокс и сжигается во время регенерации катализатора. Только в США это составляет 15–18 млн тонн вакуумного газойля в год, что почти идентично мощности всех установок крекинга в России.

В процессе риформинга бензинов закоксование катализатора обуславливает проведение процесса при высоком давлении и в избытке водорода, т.е. в термодинамически неоптимальных условиях. По этой же причине в реакторы загружается 20–50кратный запас катализатора, обеспечивающий межрегенерационный период 0.5–1 г. [2].

В процессе паровой конверсии метана образование углеродных нитей на металлических катализаторах до сих пор рассматривается как серьезная проблема из-за дезактивации катализатора и возможных повреждений стенок реактора. Повышенное коксообразование является, кроме того, основным препятствием для создания промышленного катализатора "сухого риформинга", а также и катализаторов для топливных элементов [3].

Известно, что промышленное применение твердокислотных катализаторов алкилирования изобутана бутенами затруднено очень быстрой дезактивацией из-за образования на катализаторе высоконенасыщенных продуктов продуктов олигомеризации [4]. Можно сказать, что формирование коксоподобных отложений на катализаторах становится ключевой проблемой современного катализа, главной целью которого является уже повышение не активности катализатора, а его стабильности и селективности. Именно поэтому для идентификации и характеристики углеродистых отложений используется множество методов [5], таких как TPO, EM, EELS, FTIR, NMR, AES, XRD, XPS, EPR и др.

Исследования структуры кокса создают также основу для целенаправленного синтеза различных углеродных материалов (волокон, "луковиц", нанопены, нанотрубок и т.п.) с помощью катализаторов. Таким образом, закоксование катализатора из явления, опасного для промышленного катализа, перерождается в нанотехнологию углеродных материалов.

#### СТРУКТУРА КОКСОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Углеродистые отложения растут как дети, т.е. под влиянием "родителей" (катализатор и реакция) и "улицы" (температура, давление и концентрация).

Как правило, коксовые отложения различаются по химическому составу (соотношение H/C); по молекулярной структуре (алифатические, ароматические, графитовые); по морфологии (2Dпятна, 3D-блоки, нити, трубки, оболочки); по локализации (на кристаллите металла, на носителе, внутри или снаружи кристаллитов цеолита). Разнообразие видов кокса проявляется, например, в кривых температурно-программируемого окисления (TPO) закоксованых катализаторов (рис. 1).

С помощью этой информации можно получить общую формулу  $CH_x$  кокса (или H/C) путем измерения общего количества H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, выделяющихся в ходе TPO. Например, при изомеризации бутана на ферриерите [6] было обнаружено, что соотношение H/C уменьшалось со временем и что в ходе анализа TPO оно варьировалось от 4 при 300°C до 0 при 600°C.

При дегидрировании *н*-гептана "...в коксе, образованном на различных катализаторах Pt–Re, нанесенных на оксид алюминия, выявлена трехмерная укладка ароматических кольцевых структур размером менее 1 нм, которые могут в дальнейшем образовывать более крупные пористые частицы углерода по мере увеличения коксования" [7].

Никелевые и железные катализаторы хорошо известны своей способностью образовывать "усы" (или нитевидный углерод). В паровом риформинге бутана на катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/MgO с использованием электронной микроскопии высокого разрешения были обнаружены три вида углеродных отложений: волокна, трубки

и оболочки [8]. Отложения, формирующиеся при низких температурах (ниже 500–600°С), состоят из волокон. При более высоких температурах (600–680°С) образуются трубки со слоями углерода, почти параллельными оси трубки. Слоистые оболочки возникали только на крупных металлических частицах размером около 100 нм.

Некоторые типы углеродных волокон, также известные как "нанотрубки", были открыты еще в начале 50-х гг. Радушкевичем и Лукьяновичем [9, 10] и широко охарактеризованы в последние пятнадцать лет [10]. Нанотрубки имеют графитовые плоскости, параллельные поперечному сечению волокна, тогда как углеродные "усы" — графитовые плоскости, параллельные оси.

В истории углеродных нанотрубок (CNT) одностенные нанотрубки (SWCNT) следует отличать от многостенных (MWCNT) [10]. О формировании SWCNTS впервые было сообщено в 1993 г. [11, 12], но MWCNTS широко исследуются и используются в течение, по крайней мере, шестидесяти лет [10, 13].

## МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОКСА

Классификация механизмов дезактивации катализаторов и, в частности, закоксования, а также их анализ подробно изложены в монографии Буянова [1], в ряде обзоров и книг [14, 15] и в многочисленных статьях. Рассмотрим кратко основные механизмы.

#### 1. Механизм "консекутивной схемы"

Механизм предполагает постепенное укрупнение коксовых отложений за счет последовательного присоединения предшественников кокса, которыми являются ненасыщенные углеводороды. Примерами могут служить коксообразование по реакциям типа Дильса-Альдера или образование олигомеров, рассмотренные в нескольких обзорах в сборнике [14], для процессов на катализаторах кислотного типа. Этот механизм чаще других используется для интерпретации экспериментов и наиболее вероятен в низкотемпературных процессах (<300°C), где продукты уплотнения имеют полимерное строение. При средних температурах (300-600°С) "консекутивная схема", по мнению Буянова [16], реализуется на оксидных катализаторах.

#### 2. Механизм "карбидного цикла"

Механизм характерен для металлов подгруппы железа и их оксидов и отличается разнообразием дезактивирующего действия [1, 16]. Образующиеся карбидные структуры иногда сами могут быть активными центрами [17, 18]. Значительная часть центров в результате распада карбидов снова воз-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

вращается в исходное активное состояние, что и обуславливает циклический характер механизма [1, 19]. В результате карбидного цикла формируется преимущественно графитоподобный кокс разнообразной формы и структуры [20–22], что существенно влияет на зависимость активности катализаторов от его концентрации.

#### 3. Механизм "компенсированного распада"

Механизм предложен для металлов платиновой группы [23], но до сих пор он изучен недостаточно. Образование кокса здесь проходит через "ряд промежуточных полуразрушенных форм углеводорода" вплоть до углерода, способного внедряться в приповерхностный слой металла или графитизироваться. Слабое растворение углерода в Pt обнаружено и в других работах [24]. Оно происходит при высоких температурах, а после охлаждения углерод выходит на поверхность. Если для Ni и Fe характерна диффузия углерода внутрь кристаллитов металлов, то на Pt наблюдается диффузия углерода [25] и его предшественников [26] по поверхности. Энергия активации поверхностной диффузии составляет 25-35 ккал/моль [25], что сопоставимо с обычными энергиями активации для многих процессов превращения углеводородов. Существенная особенность углеродных образований на платине - то, что они входят в структуру активных центров некоторых реакций [26]. Другими словами, углерод участвует в формировании активных центров под действием реагирующей смеси.

# ПРОСТЕЙШИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Коксообразование — это типичный нестационарный процесс. Поэтому естественной его моделью является дифференциальное уравнение динамики накопления количества или концентрации кокса на катализаторе (*C*):

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = f_c\left(\overline{y}, T, C\right),\tag{1}$$

где  $\overline{y}$  – вектор мольных долей реагирующих веществ, T – температура, t – время.

Тем не менее, для катализа важна не столько концентрация кокса на катализаторе, сколько его локализация на активных центрах. Поэтому необходимо еще и уравнение динамики активности катализатора (a), т.е. уравнение кинетики дезактивации:

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = f_a\left(\overline{y}, T, a\right), \quad a(t) = \frac{r(t)}{r^0},\tag{2}$$

где a — отношение текущей r и начальной  $r^0$  (на свежем катализаторе) скоростей реакции.

Комбинацией (1) и (2) получаем связь активности с концентрацией кокса:

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}C} = \frac{f_a(\bar{y}, T, a)}{f_c(\bar{y}, T, C)} = f_{ac}(\bar{y}, T, a, C). \tag{3}$$

Из (3) легко получаются линейная и экспоненциальная зависимости активности катализатора от концентрации кокса, предложенные в [27] и широко используемые в инженерных расчетах:

$$a = 1 - \gamma C, \quad a = \exp(-\gamma C),$$
 (4)

где  $\gamma = k_{\rm d}/k_{\rm c}$  – отношение констант скоростей дезактивации и коксообразования.

Линейная зависимость получается при нулевых порядках скоростей по *a* и по *C*:

$$da/dt = -k_d, \quad dC/dt = k_c, \quad da/dC = -\gamma.$$
 (5)

Экспоненциальная зависимость соответствует первому порядку по a и нулевому по C:

$$da/dt = -k_d a, \ dC/dt = k_c, \ da/dC = -\gamma a.$$
 (6)

Из (5) и (6) следует, что оба уравнения (4) формально соответствуют росту концентрации кокса независимо от уровня активности катализатора, в то время как активность падает с ростом *С*. При этом кокс откладывается либо монослойно, либо "лавинообразно", т.е. сразу толстым слоем [28].

Несмотря на простоту, формулы (4) часто используются при обработке экспериментов, так как испытания (особенно промышленные) проводятся в узком интервале активности, и не допускается ее падение ниже 60–70% от начальной.

#### МОДЕЛИ СТАДИЙНЫХ МЕХАНИЗМОВ

#### Уравнения кинетики дезактивации

Для современного уровня знаний о механизмах катализа и коксообразования недостаточны упрощенные зависимости (4). Все чаще для исследований (и даже для практики) требуются более детальные, чем (5) и (6), уравнения общего вида (1) и (2). Понятно, что они должны выводиться на основе стадийных механизмов как основных реакций, так и образования кокса.

Для описания кинетики дезактивации (2) широко используются феноменологические уравнения степенного типа, предложенные в [30] и [31]:

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{d}}y_{i}^{m}a^{h}, \quad \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = -f_{y}(y_{i},T)a^{d},$$

$$d = 1 + \frac{h-1}{m},$$
(7)

где m, h – числа активных центров, участвующих в лимитирующих стадиях реакции и дезактивации;  $f_y(y_i,T)$  – функция, отражающая влияние реакции.

Строгий метод вывода уравнений типа (2) на основе стадийных механизмов реакций и дезактивации, основанный на принципе квазистационарности, предложен в [32, 33], а также детально описан в [2] с многочисленными примерами. В случае линейных механизмов (где скорость любой стадии  $r_n$  линейна относительно покрытия  $\Theta_n$ , т.е.  $r_n = k_n y_i \Theta_n$ ) выведено универсальное уравнение кинетики дезактивации [33]:

$$\frac{da}{dt} = -r^0 \frac{w_d}{w_i} a + w_s (1-a), \quad a = \frac{r}{r^0},$$
(8)

где  $w_n = r_n / \Theta_n = k_n y_i$  – вес стадии, т.е. ее скорость при покрытии  $\Theta_n = 1$ ;  $w_j$  – вес стадии, в которой расходуется дезактивирующий интермедиат;  $w_d$ ,  $w_s$  – веса стадий дезактивации и саморегенерации.

Стадия саморегенерации присутствует в большинстве процессов, сопровождающихся коксообразованием. Она предусматривает частичную регенерацию блокированных центров компонентами самой реакционной среды. Обычно это водород (в процессах гидрирования, изомеризации, риформинга бензинов, гидрокрекинга, гидроочистки) или водяной пар (в паровой конверсии метана, дегидрирования олефинов и т.п.). Именно с целью саморегенерации H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O присутствуют как правило в избытке.

Проиллюстрируем вывод уравнения (8) на примере простого двухстадийного механизма:



Здесь А – исходное вещество; В – продукт; Н – водород; D – дезактивирующая примесь, Z – промежуточные соединения на поверхности катализатора. Скорости стадий:  $r_1 = k_1 y_A \Theta_0$ ;  $r_2 = k_2 y_B \Theta_0 - k_{-2} \Theta_B$ ;  $r_d = k_d y_D \Theta_B$ ;  $r_s = k_s y_H \Theta_D$ .

Веса стадий:  $w_1 = k_1 y_A$ ;  $w_2 = k_2 y_B$ ;  $w_{-2} = k_{-2}$ ;  $w_d = k_d y_D$ ;  $w_s = k_s y_H$ .

Согласно принципа квазистационарности скорость реакции намного больше скорости дезактивации. Поэтому реакция всегда успевает подстроиться под изменения, вызванные дезактивацией. Следствием этого являются соотношения:

при 
$$t = 0$$
:  $\Theta_0^0 + \Theta_B^o = 1$ ,  
при  $t > 0$ :  $\Theta_0 + \Theta_B = 1 - \Theta_D$  (10a)

И

$$\Theta_0 = \Theta_0^{\circ} (1 - \Theta_D), \quad \Theta_B = \Theta_B^{\circ} (1 - \Theta_D).$$
(10b)

Если 1-я стадия лимитирующая, то 2-я быстрая и обратимая, а, значит, равновесная. Тогда  $r_2 \rightarrow 0$ , откуда  $\Theta_{\rm B} = b_{\rm B} y_{\rm B} \Theta_0$ , где  $b_{\rm B} = k_2/k_{-2}$  – константа адсорбционного равновесия.

Вследствие баланса (10а)  $\Theta_0^{\circ} + b_B y_B \Theta_0^{\circ} = 1;$  $\Theta_0 + b_B y_B \Theta_0 = 1 - \Theta_D$ , поэтому:

$$\Theta_0^{\rm o} = \frac{1}{1 + b_{\rm B} y_{\rm B}}, \quad \Theta_{\rm B}^{\rm o} = \frac{b_{\rm B} y_{\rm B}}{1 + b_{\rm B} y_{\rm B}}.$$
 (11)

Общая скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии  $r = r_1 = k_1 y_A \Theta_0$ , тогда вследствие (10b):

$$r^{0} = k_{1}y_{A}\frac{1}{1+b_{B}y_{B}}, \quad r = k_{1}y_{A}\frac{1}{1+b_{B}y_{B}}(1-\Theta_{D}).$$
 (12)

Поэтому отношение текущей и начальной скоростей реакции (равное активности) пропорционально доле активных центров, что справедливо для линейных механизмов:

$$a = \frac{r}{r^0} = 1 - \Theta_{\rm D}, \quad \mathrm{d}a = -\mathrm{d}\Theta_{\rm D}. \tag{13}$$

Соответствующее уравнение для  $\Theta_{\rm D}$  запишем на основе схемы механизма (9):

$$\frac{\mathrm{d}\Theta_{\mathrm{D}}}{\mathrm{d}t} = w_{\mathrm{d}}\Theta_{\mathrm{B}} - w_{\mathrm{s}}\Theta_{\mathrm{D}} = w_{\mathrm{d}}\Theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{o}}\left(1 - \Theta_{\mathrm{D}}\right) - w_{\mathrm{s}}\Theta_{\mathrm{D}}.$$
 (14)

Используя (13), получим уравнение для активности:

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = -w_{\mathrm{d}}\Theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{o}}a + w_{\mathrm{s}}\left(1-a\right). \tag{15}$$

Выразим  $\Theta_{\rm B}^{\rm o}$  через  $r^0$ , используя (11) и (12). Лег-

ко видеть, что после подстановки  $\Theta_B^o$  в уравнение (15) оно будет соответствовать уравнению (8), в котором  $w_j = w_1/b_B y_B$ :

$$\frac{da}{dt} = -k_{\rm d} y_{\rm D} \frac{b_{\rm B} y_{\rm B}}{1 + b_{\rm B} y_{\rm B}} a + k_{\rm s} y_{\rm H} (1 - a).$$
(16)

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022



Рис. 2. Пример обработки эксперимента.

Наличие саморегенерации обеспечивает падение активности не до нуля, а до некоторого установившегося значения  $a_s$  при  $t \rightarrow t_s$ , когда скорости  $r_d$  и  $r_s$  сравняются:  $k_d y_D \Theta_A = k_s y_H \Theta_D$ .

Тогда, при  $t \rightarrow t_s$ , правые части уравнений (15) и (16) становятся равными нулю:

$$w_{\rm d}\Theta_{\rm B}^{\rm o}a_{\rm s}=w_{\rm s}\left(1-a_{\rm s}\right),$$

откуда

$$w_{\rm s} = w_{\rm d} \Theta_{\rm B}^{\rm o} \frac{a_{\rm s}}{1-a_{\rm s}}.$$

Если теперь подставить  $w_s$  в (15), то получим уравнение дезактивации в виде:

$$\frac{da}{dt} = -w_{\rm d}\Theta_{\rm B}^{\rm o}\frac{a-a_{\rm s}}{1-a_{\rm s}} = -k_{\rm d}y_{\rm D}\frac{b_{\rm B}y_{\rm B}}{1+b_{\rm B}y_{\rm B}}\frac{a-a_{\rm s}}{1-a_{\rm s}}.$$
 (17)

В такой форме уравнение становится удобнее для обработки экспериментов, так как  $a_s$  более наглядный параметр, чем  $w_s$ , потому что является асимптотой на графике a = f(t), рис. 2.

Механизм (9) применим для реакций дегидрирования, например, для дегидрирования циклогексана в бензол. Эта реакция широко используется как модельная для изучения различных катализаторов риформинга бензинов  $Pt/\gamma$ - $Al_2O_3$  или  $Pt-Re/\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $Pt-Sn/\gamma$ - $Al_2O_3$  [34–36]:

$$C_6H_{12} + Z_0 = Z - C_6H_6 + 3H_2, \quad r_1 = k_1y_A\Theta_0,$$
 (I)

$$Z - C_6 H_6 = C_6 H_6 + Z_0, \quad r_2 = k_2 y_B \Theta_0 - k_{-2} \Theta_B.$$
(II)

В типичных условиях протекания этой реакции, т.е. при температуре 300–350°С и разбавлении сырья водородом 3–5 моль/моль, дезактивация катализатора практически не наблюдается. Она становится заметной либо при замене большей части водорода на инертный газ, либо при



**Рис. 3.** Дезактивация катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции дегидрировании циклогексана [2]. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по уравнению (22).

добавлении в сырье других углеводородов, таких как метилциклопентан (МСР), парафины или олефины. Последнее соответствует процессу риформинга бензинов, состоящих, в основном, из парафинов и нафтенов. Кроме того, дезактивацию исследуют при повышенной температуре 350–380°C.

Так, например, в [37, 38] использовали смесь состава: циклогексан (CH) – 65%, метилциклопентан (MCP) – 25%, *н*-гексан (*n*-C6) – 7.5%, бензол (B) – 2.5%, H<sub>2</sub>/сырье = 5 моль/моль. Испытания проводили в проточном безградиентном реакторе, при температуре 360°С. В этих условиях влияние обратной реакции, а также адсорбционного равновесия, незначительно [36]. Поэтому уравнение скорости реакции (12) сводится к уравнению первого порядка:

$$r^0 \approx k_1 y_A, \quad r = r^0 (1 - \Theta_D) \approx k_1 y_A a,$$
 (18)

а уравнение дезактивации (17) приобретает вид:

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{d}}y_{\mathrm{D}}\frac{a-a_{\mathrm{s}}}{1-a_{\mathrm{s}}}.$$
(19)

Наконец, уравнение материального баланса в лабораторном безградиентом реакторе дает возможность выразить активность катализатора через измеряемые концентрации:

$$y_{A} - y_{A}^{o} = -\tau k_{1} y_{A} a, \quad \frac{y_{A}^{o} - y_{A}}{y_{A}^{o}} = \tau k_{1} \frac{y_{A}}{y_{A}^{o}} a, \qquad (20)$$
$$X = \tau k_{1} (1 - X) a,$$

где  $y_A$  — концентрация циклогексана; X — степень превращения;  $\tau$  — время контакта.

На свежем катализаторе, т.е. при t = 0: a = 1,  $X = X^{\circ}$ и, следовательно:

$$\frac{X^{\circ}}{1-X^{\circ}} = \tau k_{1}, \quad a = \frac{1-X^{\circ}}{X^{\circ}} \frac{X}{1-X},$$

$$a_{s} = \frac{1-X^{\circ}}{X^{\circ}} \frac{X_{s}}{1-X_{s}}.$$
(21)

Формулы (21) позволяют преобразовать экспериментальную зависимость изменения конверсии во времени X(t) в экспериментальную зависимость изменения активности во времени a(t), рис. 3.

Концентрация метилциклопентана практически не менялась в ходе опыта  $y_D = 25 \pm 2\%$  [37, 38],

поэтому в (19)  $k_{\rm d} y_{\rm D} \approx {\rm const} = k_{\rm d}^*$ , а уравнение (19) решается аналитически:

$$a(t) = a_{\rm s} + (1 - a_{\rm s}) \exp\left\{-\frac{k_{\rm d}^*}{1 - a_{\rm s}}t\right\}.$$
 (22)

Для большинства промышленных процессов уравнения материального баланса и кинетики дезактивации не сводятся к простым уравнениям типа (19) и (20). Тем не менее, ряд типичных моделей (включая и нелинейные) для реакторов идеального смешения и идеального вытеснения выведены в [2, 39] и продемонстрировано их применение.

#### Уравнения кинетики коксообразования

Рассмотрим модель полислойного образования кокса [2, 28], которая может быть применена как для консекутивной схемы, так и для механизма компенсированного распада. Она состоит из скоростей стадий, соответствующих скоростям роста (расширения) слоев кокса:

D

$$\mathbf{D} + \mathbf{Z}_0 \to \mathbf{Z}_1 \quad \mathbf{r}_1 = k_{\rm m} y_{\rm D} \Theta_0 = \mathbf{r}_{\rm m}, \tag{23m}$$

$$+ Z_1 \rightarrow Z_2 \quad r_2 = k_n v_D \Theta_1, \tag{23p}$$

$$D + Z_{n-1} \to Z_n \quad r_n = k_p y_D \Theta_{n-1}, \tag{23n}$$

где  $r_{\rm m}$  — скорость образования первого слоя (монослоя) кокса;  $r_n$  — скорости образования всех последующих слоев;  $y_{\rm D}$  — концентрация углеводорода — источника кокса;  $k_{\rm m}$  и  $k_{\rm p}$  — константы скоростей моно- и полислойного отложения.

. . . . . . . . . . . . . . . .

Для наглядности представим механизм (23) в виде схемы образования и расширения слоев, рис. 4.

Очевидно, что доли активной и закоксованной поверхностей выражаются формулами:

$$\Theta_0 = 1 - \Theta_D, \quad \Theta_D = \sum_{n=1}^N \Theta_n.$$
 (24)

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022



Рис. 4. Схема полислойного коксообразования [28].

Общая скорость накопления кокса складывается из скорости образования "монослоя" и суммы скоростей отложения кокса на последующих слоях:

$$\frac{1}{\xi}\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{m}}y_{\mathrm{D}}\Theta_{0} + k_{\mathrm{p}}y_{\mathrm{D}}\sum_{n=2}^{N}\Theta_{n-1},$$
(25)

где  $C_{\rm c}$  – концентрация кокса на катализаторе (г/г);  $\xi$  – количество кокса, образующееся из 1 моля углеводорода, или его коксогенная способность (г/моль).

С учетом (24) уравнение (25) принимает вид:

$$\frac{1}{\xi}\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{m}}y_{\mathrm{D}}\left(1-\Theta_{\mathrm{D}}\right) + k_{\mathrm{p}}y_{\mathrm{D}}\left(\Theta_{\mathrm{D}}-\Theta_{N}\right). \tag{26}$$

Изменение активности катализатора  $a = 1 - \Theta_D$ вызывается образованием только первого слоя, а остальные влияют лишь на концентрацию кокса. Поэтому уравнение для  $\Theta_D$  запишется как:

$$\frac{C_{\rm m}}{\xi} \frac{\mathrm{d}\Theta_{\rm D}}{\mathrm{d}t} = k_{\rm m} y_{\rm D} (1 - \Theta_{\rm D}), \text{ или}$$

$$\frac{C_{\rm m}}{\xi} \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = -k_{\rm m} y_{\rm D} a,$$
(27)

где  $C_{\rm m}$  — емкость монослоя, т.е. максимальная концентрация кокса при монослойном его образовании (г/г). Будем считать, что емкость остальных слоев такая же. Тогда  $C_{\rm max} = NC_{\rm m}$ .

Из сравнения уравнений (19) и (27) следует, что  $k_d = \xi k_m/C_m$ . Связь активности катализатора с концентрацией кокса можно получить при совместном решении уравнений (26) и (27). Этому мешает входящее в (26)  $\Theta_N$  – доля поверхности, занятой N слоями кокса. Простейший способ обойти эту проблему заключается в предположении, что последнего слоя не существует,  $\Theta_N = 0$ . Это кажется не совсем физичным, но вполне реально при конечном времени работы катализатора. На практике процесс обычно останавливают, если активность снизилась больше чем на 50%.

Поделив (26) на (27), имеем:

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022



Рис. 5. Графики решений уравнения (29) при различных значениях ф [28].

$$\frac{1}{C_{\rm m}} \frac{\mathrm{d}C_{\rm c}}{\mathrm{d}\Theta_{\rm D}} = 1 + \frac{k_{\rm p}}{k_{\rm m}} \frac{\Theta_{\rm D}}{1 - \Theta_{\rm D}}, \text{ или}$$
$$-\frac{1}{C_{\rm m}} \frac{\mathrm{d}C_{\rm c}}{\mathrm{d}a} = 1 + \frac{k_{\rm p}}{k_{\rm m}} \frac{1 - a}{a}.$$
 (28)

После интегрирования получаем уравнение, связывающее активность с концентрацией кокса в предположении бесконечного его накопления:

$$\frac{C_{\rm c}}{C_{\rm m}} = (1 - \varphi)(1 - a) - \varphi \ln a$$
, где  $\varphi = \frac{k_{\rm p}}{k_{\rm m}}$ . (29)

Вывод и анализ уравнения (29) опубликованы в [2, 28], а графики представлены на рис. 5. Пример его использования для описания экспериментальных данных приведен на рис. 6.

Варианты уравнения (29) выведены также и для нелинейных механизмов как основной реакции, так и (или) дезактивации [28].

Уравнение (29) включает в себя как частные случаи линейную и экспоненциальную зависимости (4). Если на закоксованной поверхности кокс образуется незначительно, т.е.  $k_p \rightarrow 0$ , то  $\phi \rightarrow 0$ , и получаем линейную зависимость  $C_c/C_m = 1 - a$  или  $a = 1 - C_c/C_m$ . Экспоненциальная зависимость получается при равенстве констант скоростей монослойного и полислойного образования кокса  $k_p = k_m$ , т.е.  $\phi \rightarrow 1$ . Тогда из (29) получаем  $a = \exp(-C_c/C_m)$ .

Другой способ решения уравнения (26) состоит в замене максимального количества слоев N на максимальную концентрацию кокса  $C_{\text{max}}$ , которая доступна для измерения. Для этого в уравнении (25) предполагаем, что  $\Theta_{n-1}$  пропорционально ( $C_{\text{m}} - C_n$ )/ $C_{\text{m}}$ .

Путем дополнительных преобразований, представленных в [28], приходим к уравнению:



**Рис. 6.** Дезактивация катализатора  $Cr_2O_3$ — $Al_2O_3$  в реакции дегидрировании бутена-1. Точки — реконструкция эксперимента из [40], сплошная линия — расчет по уравнению (29).

$$\frac{1}{\xi} \frac{dC_{\rm c}}{dt} = (k_{\rm m} y_{\rm D} - k_{\rm p} y_{\rm D})(1 - \Theta_{\rm D}) + k_{\rm p} y_{\rm D} (C_{\rm max} - C_{\rm c})/C_{\rm m}.$$
(30)

Поделив (30) на (27) получаем:

$$-\frac{1}{C_{\rm m}}\frac{\mathrm{d}C_{\rm c}}{\mathrm{d}a} = \left(1 - \frac{k_{\rm p}}{k_{\rm m}}\right)C_{\rm m} + \frac{k_{\rm p}}{k_{\rm m}}\frac{C_{\rm max} - C_{\rm c}}{a}.$$
 (31)

После интегрирования и некоторых преобразований получаем уравнение, связывающее активность с концентрацией кокса с учетом максимального его накопления:

$$\frac{C_{\rm c}}{C_{\rm max}} = 1 - \frac{C_{\rm m}}{C_{\rm max}} a - \left(1 - \frac{C_{\rm m}}{C_{\rm max}}\right) a^{\phi}$$
, где  $\phi = \frac{k_{\rm p}}{k_{\rm m}}$ . (32)

Его можно представить и в другом виде, удобном для сопоставления с уравнением (29):

$$\frac{C_{\rm c}}{C_{\rm m}} = \frac{C_{\rm max}}{C_{\rm m}} - a - \left(\frac{C_{\rm max}}{C_{\rm m}} - 1\right)a^{\varphi}.$$
(33)

Кроме того, соотношение  $C_{\text{max}}/C_{\text{m}} = N$ , т.е. равно числу слоев кокса, следовательно:

$$C_{\rm c}/C_{\rm m} = N - a - (N - 1)a^{\varphi}.$$
 (34)

Графики зависимостей, описываемых уравнением (33), представлены на рис. 7.

Видно, что здесь предельными случаями являются две линейные зависимости:

$$-$$
 при  $\varphi = 0$ , из (33):  $a = 1 - C_c/C_m$ ;

- при  $\varphi = 1$ , из (32):  $a = 1 - C_c/C_{\text{max}}$ .

Линия  $\varphi = 1$  делит область рис. 7 на две принципиально различные зоны. В первой зоне (при  $\varphi < 1$ ) падение активности замедляется с ростом концентрации кокса, что характерно и для моде-



**Рис. 7.** Графики зависимостей уравнения (33) при различных значениях ф [28].

ли (29), рис. 5. Такие зависимости превалируют в большинстве реальных процессов.

В другой зоне (при  $\varphi > 1$ ), наоборот, с ростом концентрации кокса дезактивация ускоряется. Это происходит потому, что с приближением  $C_c$  к  $C_{max}$  снижается не только доля активной поверхности, но и ее доступность, причем тем быстее, чем больше  $\varphi$ . Экспериментальных наблюдений таких зависимостей очень мало и они ограничиваются цеолитными катализаторами.

Примером может служить конверсия метанола в олефины (процесс МТО), на катализаторе SA-РО-34 [41]. Эксперимент проводили в реакторе TEOM (tapered element oscillating microbalance), который формально можно считать проточным безградиентным реактором, так как навеска катализатора была 5 мг, а весовая удельная скорость сырья WHSV составляла 385 ч<sup>-1</sup> [41]. Результаты опытов в виде зависимости конверсии метанола Х от концентрации кокса С<sub>с</sub> представлены на рис. 8 вместе с результатами расчета по уравнению (33). Так как уравнение (33) выведено для активности a, а экспериментально измерялась конверсия X, то выполнялся пересчет а в Х по формулам (21), справедливым для проточного беградиентного реактора. Х<sup>о</sup> в (21) соответствует начальной точке  $C_{\rm c} = 0.$ 

Уравнения (29) и (32), (33), а также их комбинации применялись для описания влияния кокса на оксидных [28] и нанесенных металлических катализаторах [29] и на некоторых цеолитах [42].

68

# КОМПЛЕКСНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Закоксование нанесенных металлических катализаторов имеет ряд специфических особенностей, влияющих на кинетику их дезактивации и зависимость активности катализатора от концентрации кокса. Это наиболее ярко проявляется в низкопроцентных металлических катализаторах, используемых в риформинге бензинов (Pt, Pt–Re, Pt–Sn на  $Al_2O_3$ ), дегидрировании легких парафинов (Pt–Sn на  $Al_2O_3$ ), селективном гидрировании алкинов (Pd–Cu, Pd–Au на  $Al_2O_3$ ), изомеризации парафинов (Pt–Cl на  $Al_2O_3$  и цеолитах).

Имеется множество работ (обзоров и статей), в которых анализируются особенности дезактивации коксом таких катализаторов. Отметим только некоторые, касающиеся механизмов отравляющего воздействия кокса [43, 44], типов коксовых структур, таких как "полиены" [45], "полиарены" [46], графитоподобный кокс [44, 47]. Они отличаются не только структурой, но и характером дезактивирующего действия.

"Полимерный" кокс легко удаляется водородом и поэтому назван в [44] "обратимым", а графитоподобный – "необратимым". Это свойство "обратимого" кокса делает возможной частичную саморегенерацию катализатора водородом, обеспечивая длительную его работу в процессах риформинга, изомеризации, гидрирования и дегидрирования [46, 48, 49]. Важной является информация о том, что кокс на платине составляет <1 вес. %, образуется в первый час работы катализатора и далее его количество не увеличивается [44, 48]. В то же время общая концентрация кокса на катализаторе растет, достигая 20-30 вес. % к концу межрегенерационного периода [44, 48]. Ясно, что это происходит за счет отложения кокса на носителе. Подобный механизм "поведения" кокса описан также в [23, 47] под названием механизма компенсированного распада, а также в [43] под названием механизма миграции. Авторы [44] предложили математическую модель накопления "обратимого" и "необратимого" кокса, однако без учета состава реагирующей смеси, кокса на носителе и природы образования графитизированного кокса.

Схема и соответствующая модель, учитывающая эти особенности, предложены в [2, 29].

Здесь  $\Theta_i$  — доли поверхности: свободной —  $\Theta_o$ ; занятой полимерным коксом —  $\Theta_p$ ; занятой графитизированным коксом —  $\Theta_g$ ; занятой косом на носителе —  $\Theta_z$ ;  $k_i$  — константы скоростей образования кокса;  $y_D$ ,  $y_H$  — мольные доли коксообразующего вещества и водорода.

Общая концентрация кокса  $C_{\rm c}$  равна сумме концентраций  $C_{\rm c} = C_{\rm p} + C_{\rm g} + C_{\rm z}$ , для каждой из ко-



Рис. 8. Дезактивация катализатора SAPO-34 в реакции конверсии метанола в олефины. Размер кристаллитов катализатора: (■) – 0.25 мкм; (♦) – 2.5 мкм. Точки – реконструкция эксперимента из [41], сплошные линии – расчет по уравнениям (21), (33).

торых, в соответствии со схемой (рис. 9) и аналогично (25) и (26), можем записать:

$$\frac{1}{\xi_{\rm p}}\frac{\mathrm{d}C_{\rm p}}{\mathrm{d}t} = k_{\rm p}y_{\rm D}\left(1-\Theta_{\rm p}-\Theta_{\rm g}\right) - k_{\rm s}y_{\rm H}\Theta_{\rm p} - k_{\rm g}\Theta_{\rm p},\quad(35)$$

$$\frac{1}{\xi_{g}}\frac{\mathrm{d}C_{g}}{\mathrm{d}t} = k_{g}\Theta_{p},\tag{36}$$

$$\frac{1}{\xi_z} \frac{\mathrm{d}C_z}{\mathrm{d}t} = k_z y_\mathrm{D} \left(1 - \Theta_z\right). \tag{37}$$

Для вывода уравнений, связывающих концентрации кокса и доли активной поверхности  $\Theta_0$ , необходимо учесть три важные особенности рассматриваемой схемы, рис. 9:

1) кокс на носителе образуется независимо, если нет миграции прекурсоров с металла;

2) стадии схемы (рис. 9) имеют различные характеристические времена;

3) стадия графитизации влияет на количество полимерного ("обратимого") кокса на металле, но не влияет на долю активной поверхности  $\Theta_0$ , т.е. на активность.

Прежде всего, из рис. 9 ясно, что активность *а* пропорциональна  $\Theta_{\rm o} = 1 - \Theta_{\rm p} - \Theta_{\rm g}$ . На этапе  $t < t_{\rm s}$  медленным процессом графитизации можно пренебречь, тогда правая часть уравнения для  $C_{\rm p}$  (35)



Рис. 9. Схема коксообразования на нанесенных катализаторах [29].

формально соответствует правой части уравнения для  $\Theta_{0}$ :

$$-\frac{C_{\rm m}}{\xi_{\rm p}}\frac{\mathrm{d}\Theta_{\rm o}}{\mathrm{d}t} = k_{\rm p}y_{\rm D}\left(1-\Theta_{\rm p}-\Theta_{\rm g}\right) - k_{\rm s}y_{\rm H}\Theta_{\rm p}.$$
 (38)

Так как  $a = \Theta_0$  и  $da = d\Theta_0$ , то поделив (35) на (38) получаем  $dC_p/da = -C_m$  и, следовательно,

$$a = 1 - C_{\rm p} / C_{\rm m}$$
, при  $t < t_{\rm s}$ . (39)

При этом уравнение для активности аналогично (19):

$$\frac{C_{\rm m}}{\xi_{\rm p}}\frac{da}{dt} = -k_{\rm p}y_{\rm D}\frac{a-a_{\rm s}}{1-a_{\rm s}}, \ a_{\rm s} = k_{\rm s}y_{\rm H}/(k_{\rm p}y_{\rm D}+k_{\rm s}y_{\rm H}).$$
(40)

После установления равновесия между образованием "обратимого" кокса и саморегенерацией, т.е. при  $t > t_s$ , активность медленно меняется за счет графитизации  $d\Theta_g = -d\Theta_p$ , которая смещает это равновесие. Так как при этом  $a_s = 1 - \Theta_{ps}$ ,  $a = a_s - \Theta_g$  и  $da = -d\Theta_g$ , то

$$\frac{C_{\rm m}}{\xi_{\rm g}} \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = -k_{\rm g}a \quad при \quad t \ge t_{\rm s}. \tag{41}$$

Концентрация кокса  $C_c$  при этом растет за счет его образования на носителе  $dC_c \approx dC_z$ , т.е. согласно уравнению (37), в котором  $\Theta_z$  можно выразить как  $\Theta_z = C_c/C_{max}$ :

$$\frac{1}{\xi_{\rm z}} \frac{\mathrm{d}C_{\rm c}}{\mathrm{d}t} \approx k_{\rm z} y_{\rm D} \left(1 - C_{\rm c} / C_{\rm max}\right). \tag{42}$$

Поделив (42) на (41) и проинтегрировав, получаем для небольших концентраций (1–10%):

$$a = a_{\rm s} \exp\left(-\frac{C_{\rm c} - C_{\rm s}}{C_{\rm m}}\phi_{\rm l}\right), \quad \phi_{\rm l} = \frac{\xi_{\rm g}}{\xi_{\rm z}} \frac{k_{\rm g}}{k_{\rm z} y_{\rm D}}.$$
 (43)

Рассмотрим, наконец, уравнения динамики накопления кокса (35)–(37). Они не обязательны для описания дезактивации катализатора, для этого достаточны уравнения (16)–(21), (40), (41). Тем не менее, описания кривых накопления кок-

са во времени служат дополнительной проверкой обоснованности предполагаемых механизмов дезактивации. Для этого правые части уравнений (35)-(37) необходимо выразить не через покрытия  $\Theta_i$ , а через концентрации кокса  $C_i$ .

Простейший пример — уравнение (42) на интервале  $t \ge t_s$ , решение которого имеет вид:

$$C_{\rm c} = C_{\rm max} \left( 1 - e^{-\gamma t} \right), \quad \gamma = \xi_{\rm z} k_{\rm z} y_{\rm D} / C_{\rm max}. \tag{44}$$

Решение уравнений для "полимерного кокса"  $(C_p)$  и суммарного его содержания  $(C_c)$  значительно облегчается если воспользоваться той особенностью, что первые два слагаемых в уравнении (35) равны правой части уравнения (40), см. [2]:

$$k_{\rm p} y_{\rm D} \left( 1 - \Theta_{\rm p} - \Theta_{\rm g} \right) - k_{\rm s} y_{\rm H} \Theta_{\rm p} = k_{\rm p} y_{\rm D} \frac{a - a_{\rm s}}{1 - a_{\rm s}}.$$

Тогда уравнения для ( $C_{\rm p}$ ) и ( $C_{\rm c}$ ) приобретают вид:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}t} = \xi_{\mathrm{p}}k_{\mathrm{p}}y_{\mathrm{D}}\frac{a-a_{\mathrm{s}}}{1-a_{\mathrm{s}}} - \xi_{\mathrm{g}}k_{\mathrm{g}}\Theta_{\mathrm{p}},\tag{45}$$

$$\frac{dC_{\rm c}}{dt} = \xi_{\rm p} k_{\rm p} y_{\rm D} \frac{a - a_{\rm s}}{1 - a_{\rm s}} + \xi_{\rm z} k_{\rm z} y_{\rm D} (1 - \Theta_{\rm z}).$$
(46)

Воспользуемся решением уравнения (40) в следующей форме:

$$\frac{a-a_{\rm s}}{1-a_{\rm s}} = e^{-\beta t}, \ \beta = \xi_{\rm p} k_{\rm p} y_{\rm D} / C_{\rm m}.$$
 (47)

Выразим также  $\Theta_p$  и  $\Theta_z$  через концентрации кокса  $\Theta_p = C_p/C_m, \Theta_z = C_c/C_{max}.$ 

С учетом этих преобразований уравнения (45) и (46) принимают вид:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}t} = \xi_{\mathrm{p}}k_{\mathrm{p}}y_{\mathrm{D}}e^{-\beta t} - \xi_{\mathrm{g}}k_{\mathrm{g}}\frac{C_{\mathrm{p}}}{C_{\mathrm{m}}},\tag{48}$$

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}t} = \xi_{\mathrm{p}}k_{\mathrm{p}}y_{\mathrm{D}}e^{-\beta t} + \xi_{\mathrm{z}}k_{\mathrm{z}}y_{\mathrm{D}}\left(1 - \frac{C_{\mathrm{c}}}{C_{\mathrm{max}}}\right). \tag{49}$$

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

Они решаются аналитически, в результате чего мы получаем уравнения динамики накопления "полимерного" ( $C_p$ ) и общего кокса ( $C_c$ ), которые выведены в [2, 29]:

$$C_{\rm p} = \frac{C_{\rm s}}{1 - \alpha/\beta} \left( e^{-\alpha t} - e^{-\beta t} \right), \quad \alpha = \xi_{\rm p} k_{\rm g} / C_{\rm m}, \qquad (50)$$

$$C_{\rm c} = \frac{C_{\rm m}}{1 - \gamma/\beta} \left( e^{-\gamma t} - e^{-\beta t} \right) + \gamma C_{\rm max} \left( 1 - e^{-\gamma t} \right), \qquad (51)$$
$$\gamma = \xi_z k_z y_{\rm D} / C_{\rm max}.$$

Здесь  $C_s$  соответствует  $a_s$ , а параметры  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  пропорциональны скоростям графитизации ( $\alpha \sim k_g$ ), отложения кокса на металле ( $\beta \sim k_p y_D$ ) и на носителе ( $\gamma \sim k_z y_D$ ).

Для обоснования применимости предложенных уравнений желательно использовать эксперименты, в которых измерены одновременно отдельные виды кокса. Такие работы очень редкие. Здесь использованы эксперименты, опубликованные в [44], где определяли абсолютный привес кокса (мг). Поэтому данные реконструированы в измененных координатах весовых концентраций, рис. 10. Из рисунка видно, что модель (35)–(37) в виде конечных уравнений (50), (51) качественно и количественно описывает эксперимент.

Модель также позволяет связать концентрации различных видов кокса с активностью катализатора в отношении реакций, протекающих как на металле, так и на носителе.

### ВАРИАНТ МОДЕЛИ ДЛЯ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Закоксование цеолитных катализаторов также имеет ряд специфических особенностей. Прежде всего, установлена тесная взаимосвязь скорости образования и удаления углеродистых отложений со структурой и размерами каналов цеолитов [50]. Особенно наглядно это было показано в реакции конверсии метанола на ZSM-5, оффретите и мордените [50].

Комплексное исследование природы коксовых отложений в цеолитах, их структуры и закономерностей формирования выполнены группой авторов [51—53]. Они установили, что в цеолитах нет специфических центров коксообразования, однако модуль цеолита оказывает влияние на структуру кокса. Доказана решающая роль внешней поверхности кристалла цеолита в коксообразовании, найдены условия формирования кокса внутри каналов и установлена необычная структура углеродистых отложений.

Эти работы не были направлены на создание моделей дезактивации, однако в них получены важные соотношения. Так, установлено, что ско-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022



**Рис. 10.** Описание экспериментов накопления кокса на катализаторе  $Pt/Al_2O_3$  [29]. Точки — реконструкция экспериментов из [44], линии — расчет по уравнениям (50) и (51).

рость дезактивации обратно пропорциональна наружной поверхности кристаллов цеолита ( $S_{\text{нар}}$ ) и ее модулю  $M_{\text{пов}} = (\text{Si/Al})_{\text{пов}}$ , а при одинаковых  $M_{\text{пов}}$  прямо пропорциональна диаметру кристаллов ( $D_{\text{к}}$ ) [53]:

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} \sim \frac{k_1}{\sqrt{S_{\mathrm{Hap}}}}, \quad \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} \sim \frac{k_2}{\sqrt{M_{\mathrm{HoB}}}}, \quad \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} \sim k_3 D_{\mathrm{K}}. \tag{52}$$

Различные способы учета структуры цеолитов в моделях дезактивации предложены во многих работах. Модель на основе теории перколяции предложена в [54] для цеолитов ZSM-5. Традиционная для этих авторов функция дезактивации Ф (эквивалентная активности) здесь представляется произведением:

$$\Phi(C) = P(C)S(C), \tag{53}$$

где C — концентрация кокса; S — доля незаблокированных коксом активных центров; P — (вероятность перколяции) представляет долю незаблокированных пор.

Коэффициент (*P*) представлен для ZSM-5 в виде:

$$P = (1 - q/0.5701)^{0.454} \left(1 + \sum a_k q^k\right), \tag{54}$$

где q — вероятность блокировки каналов коксом;  $a_k$  — эмпирические коэффициенты.

Мы же сосредоточимся здесь на тех же вопросах, что рассмотрены в предыдущем разделе, т.е. на типах кокса, их локализации и влиянии на дезактивацию. В качестве примера рассмотрим процесс получения товарного бензина из низкооктановых фракций на цеолитных катализаторах, получивший название "Цеоформинг" [55]. Процесс проводят в безводородной среде, поэтому он сопровождается обильным коксообразованием и значительной дезактивацией катализатора. Авторы [51–53] с помощью спектральных методов и кинетических экспериментов установили, что в условиях процесса "Цеоформинг" образуется два типа кокса. Первый, высокотемпературный (>420°С) и высококонденсированный – кокс(с), формируется на внешней поверхности цеолитов. Второй, низкотемпературный (<380°С) и слабоконденсированный (полимерный) – кокс(р), откладывается во внутренних полостях кристаллитов. Основными предшественниками кокса в процессе "Цеоформинг" являются олефины и олигомеры.

Установлено ингибирующее влияние адсорбированных олигомеров на скорости реакций и дезактивации, так как активные центры постоянно покрыты промежуточными олигомерами, участвующими как в основных реакциях процесса, так и в реакциях коксообразования.

На основе имевшихся экспериментов [55] и предполагаемого химизма реакций [56] предложена следующая схема превращений агрегированных компонентов [57]:

где n-P —  $\mu$ -парафины; i-P + N — изопарафины и нафтены; G — углеводородные газы C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; Ol олефины + олигомеры; A — ароматические углеводороды; c, p — два вида кокса.

Согласно кинетике реакций, представленной в [57] и уточненной в [58], уравнения скоростей реакций имеют вид:

$$r_{1} = k_{1}(1 - \Theta_{L})Y_{n-P}, \quad r_{2} = k_{2}(1 - \Theta_{L})Y_{i-P+N},$$

$$r_{3} = k_{3}(1 - \Theta_{L})Y_{n-P}\left\{1 - \frac{Y_{i-P+N}}{K_{R}Y_{n-P}}\right\}, \quad (56)$$

$$r_{4} = k_{4}\Theta_{L}^{2}, \quad r_{5} = k_{5}\Theta_{L}Y_{H},$$

где  $Y_i$  — мольная доля *i*-го компонента;  $Y_{\rm H}$  — мольная доля водорода;  $k_j$  — константа скорости реакции;  $K_{\rm R}$  — константа равновесия;  $\Theta_{\rm L}$  — доля центров, занятых адсорбированными олигомерами;  $(1 - \Theta_{\rm L})$  — доля свободных активных центров.

Образование кокса можно представить как реакции олигомеризации и перераспределения водорода, протекающие на поверхности цеолитных катализаторов:

$$2[OI]_{ads} \to Kocc(p), \quad r_p = k_p \Theta_L^2, \quad (57a)$$

$$[OI]_{ads} \rightarrow Kokc(c) + H_2, \quad r_c = k_c \Theta_L.$$
 (57b)

Так как олефины (легкие и особенно олигомеры) прочно адсорбируются на активных центрах катализатора, то  $\Theta_L$  пропорциональна (при низкой температуре 300–440°С) мольной доле олефинов в реакционной смеси  $\Theta_L \sim b_{OI} Y_{OI}$ . При более высокой температуре (420–500°С) следует использовать равновесную зависимость [58], например Лэнгмюра  $\Theta_j = b_j Y_j/(1 + b_j Y_j)$ . При дезактивации катализатора любое покрытие  $\Theta_j$  связано с долей дезактивированных центров  $\Theta_D$ , см. (10b). Поэтому для  $\Theta_L$  необходимо записать:

$$\Theta_{\rm L} = \Theta_{\rm L}^{\rm o} \left( 1 - \Theta_{\rm c} \right), \quad \Theta_{\rm L}^{\rm o} = \frac{b_{\rm OI} Y_{\rm OI}}{1 + b_{\rm OI} Y_{\rm OI}}, \tag{58}$$

где  $b_{\rm Ol} = b_{\rm Ol}^{\rm o} \exp(Q_{\rm Ol}/RT)$  – константа равновесия адсорбции;  $Q_{\rm Ol}$  – теплота адсорбции.

Тогда для реакций коксообразования  $r_{\rm p}$  и  $r_{\rm c}$  можно записать:

$$r_{\rm p} = k_{\rm p} \left(\Theta_{\rm L}^{\rm o}\right)^2 \left(1 - \Theta_{\rm p}\right)^2, \quad r_{\rm c} = k_{\rm c} \Theta_{\rm L}^{\rm o} \left(1 - \Theta_{\rm c}\right), \quad (59)$$

где  $\Theta_p, \Theta_c$  — покрытия "полимерным" и "конденсированным" коксом.

Из определения относительной активности  $(a_j = r_j / r_j^0)$  следует, что  $a_p = 1 - \Theta_p$  и  $a_c = 1 - \Theta_c$ . Исходя из этого, можно записать уравнения кинетики дезактивации в виде [58]:

$$\frac{\mathrm{d}a_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{p}} \left(\Theta_{\mathrm{L}}^{\mathrm{o}}\right)^2 a_{\mathrm{p}}^2, \quad \frac{\mathrm{d}a_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{c}}\Theta_{\mathrm{L}}^{\mathrm{o}}a_{\mathrm{c}}. \tag{60}$$

В предположении двух типов активных центров, уравнения для скоростей реакций с учетом дезактивации принимают вид [58, 59]:

$$r_{1} = k_{1} (1 - \Theta_{L}^{o}) Y_{n-P} a_{c}, \quad r_{2} = k_{2} (1 - \Theta_{L}^{o}) Y_{i-P+N} a_{c},$$

$$r_{3} = k_{3} (1 - \Theta_{L}^{o}) Y_{n-P} \left\{ 1 - \frac{Y_{i-P+N}}{K_{R} Y_{n-P}} \right\} a_{c}, \quad (61)$$

$$r_{4} = k_{4} (\Theta_{L}^{o})^{2} a_{p}, \quad r_{5} = k_{5} \Theta_{L}^{o} Y_{H} a_{p}.$$

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022


**Рис. 11.** Изменение состава продуктов при дезактивации катализатора [58, 59]. Точки – реконструкция экспериментов из [60], линии – расчет по уравнениям (60)–(62); g – весовые доли продуктов реакции.

Экспериментальные данные, которые использованы для моделирования дезактивации катализатора, были выполнены Ахметовым и Каратуном [60] в изотермическом реакторе с неподвижным слоем цеолитсодержащего катализатора.

Уравнения материального баланса для интегрального изотермического реактора [59]:

$$\sigma \frac{\mathrm{d}Y_i}{\mathrm{d}\tau} + Y_i \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\tau} = \sum_{j=1}^{\kappa} \mathsf{v}_{ij} r_j, \quad r_j = r_j^0 a_j, \tag{62}$$

где  $\tau$  – время контакта;  $\sigma$  – изменение числа молей реагирующей смеси.

Результаты описания экспериментов представлены на рис. 11.

Конденсированный кокс. Как выше уже было отмечено, этот вид кокса образуется на внешней поверхности кристаллитов цеолита по механизму полислойного отложения (рис. 4, уравнения (29) и (32)).

В данном случае уравнение типа (30) записывается как [61]:

$$\frac{1}{C_{\rm m}}\frac{{\rm d}C_{\rm c}}{{\rm d}t} = k_{\rm c}\Theta_{\rm L}^{\rm o}a_{\rm c} - k_{\rm N}Y_{\rm OI}a_{\rm c} + k_{\rm N}Y_{\rm OI}\frac{C_{\rm max}^{\rm c} - C_{\rm c}}{C_{\rm m}}.$$
 (63)

Делим его на уравнение дезактивации (60) для

этих центров  $da_c/dt = -k_c \Theta_L^o a_c$  и интегрируем, как описано в [2, 28]. В результате получаем уравнение аналогичное (32):

$$\frac{C_{\rm c}}{C_{\rm max}^{\rm c}} = 1 - \frac{C_{\rm m}}{C_{\rm max}^{\rm c}} a_{\rm c} - \left(1 - \frac{C_{\rm m}}{C_{\rm max}^{\rm c}}\right) a_{\rm c}^{\varphi_{\rm c}}, \quad \varphi_{\rm c} = \frac{k_{\rm N} Y_{\rm OI}}{k_{\rm c} \Theta_{\rm L}^{\rm o}}. \quad (64)$$

Ясно, что графики зависимостей  $a_c$  от  $C_c$  совпадают с приведенными на рис. 7.

Полимерный кокс. Он образуется внутри полостей цеолита по механизму монослойного отложения. Так как размер каналов цеолита сопоставим с размерами реагирующих молекул, то монослойное

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

заполнение поверхности пропорционально объемному заполнению полостей цеолита.

Кроме того, поскольку этот кокс "полужидкий" [53], можно предположить, что происходит частичная его регенерация под действием водорода ( $k_r Y_H$ ). Тогда уравнение имеет вид:

$$\frac{1}{C_{\rm max}^{\rm p}} \frac{{\rm d}C_{\rm p}}{{\rm d}t} = k_{\rm p} \left(\Theta_{\rm L}^{\rm o}\right)^2 a_{\rm p}^2 - k_{\rm r} Y_{\rm H} (1-a_{\rm p}). \tag{65}$$

Делим его на уравнение дезактивации (60) для этих центров  $da_p/dt = -k_p (\Theta_L^o)^2 a_p^2$  и интегрируем. В результате получаем уравнение, отличное от (29):



**Рис. 12.** Изменение состава продуктов при дезактивации катализатора "Цеоформинга" IC-30-1 в проточном изотермическом реакторе [61]. Точки – реконструкция экспериментов из [53], линии – расчет по уравнениям (60)–(62).



**Рис. 13.** Динамика накопления кокса на катализаторе "Цеоформинга" IC-30-1 в проточном изотермическом реакторе [61]. Точки – реконструкция экспериментов из [53], линии – расчет по уравнениям (60)– (62), (63), (65).



**Рис. 14.** Зависимость концентрации кокса от количества переработанного сырья [61]. Точки — реконструкция экспериментов из [53], линии — расчет по уравнениям (64), (66), (67).

$$\frac{C_{\rm p}}{C_{\rm max}^{\rm p}} = 1 - a_{\rm p} + \varphi_{\rm p} \left( 1 - \frac{1}{a_{\rm p}} - \ln a_{\rm p} \right),$$

$$\varphi_{\rm p} = \frac{k_{\rm r} Y_{\rm H}}{k_{\rm p} \left(\Theta_{\rm L}^{\rm o}\right)^2}.$$
(66)

Если саморегенерация незначительная, то  $\phi_p = 0$  и

$$C_{\rm p} = C_{\rm max}^{\rm p} \left(1 - a_{\rm p}\right).$$

Графики зависимостей (66) представлены в [61]. При малой скорости саморегенерации ( $\varphi_p < < 0.1$ ) активность  $a_p$  линейно снижается с ростом концентрации кокса  $C_p$ . Даже при  $\varphi_p = 0.1-0.5$  зависимость мало отличается от линейной.

Вся совокупность уравнений материального баланса (62), кинетики реакций (61), дезактивации (60) и коксообразования (63) и (65) использованы в [61] для анализа и описания экспериментов по дезактивации катализатора "Цеоформинга" IC-30-1 в проточном изотермическом реакторе [53]. Сырьем служил газовый конденсат, содержащий 33.2% *н*-парафинов, 46.3% *изо*-парафинов и нафтенов и 20.5% ароматических углеводородов.

Результаты экспериментов и их описания представлены на рис. 12 (динамика изменения состава продуктов) и рис. 13 (динамика накопления кокса).

Если эксперименты проводятся в безградиентном реакторе, то уравнения (60) решаются аналитически, и в результате получаем:

$$a_{\rm p} = \left(1 + k_{\rm p} \left(\Theta_{\rm L}^{\rm o}\right)^2 t\right)^{-1}, \quad a_{\rm c} = \exp\left(-k_{\rm c}\Theta_{\rm L}^{\rm o}t\right). \tag{67}$$

Так как  $Y_{Ol}$  в  $\Theta_L^o$  зависит от времени контакта, но слабо меняется со временем [58], то для концентраций кокса можно использовать уравнения (64) и (66).

Такую же модель можно применить и для анализа экспериментов в интегральном реакторе, но при постоянной температуре, а также если градиент  $Y_0$  по слою катализатора не меняется значительно во времени. Именно такой вариант представлен на рис. 14. Два эксперимента проведены при постоянных температурах 460 и 480°С, а третий соответствует температурному режиму, представленному на рис. 13. В этом случае для расчетов использована упрощенная модель, т.е. уравнения (64), (66) и (67).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для построения надежных кинетических моделей дезактивации коксом важно опираться на конкретные механизмы его образования и механизмы основных реакций, соблюдая, в то же время, необходимые упрощения.

В настоящей работе представлены уравнения дезактивации при полислойном коксообразовании, которое имеет место на многих оксидных и цеолитных катализаторах. Распространенные в литературе линейная и экспоненциальная зависимости активности катализатора от концентрации кокса являются частными случаями этих уравнений.

При закоксовании нанесенных металлических катализаторов процессы дезактивации металла и носителя происходят по различным механизмам. Для учета их взаимного влияния в работе представлены несколько моделей различной детальности. Наиболее полная комплексная модель выведена для нанесенных платиновых катализаторов. Она включает полислойное коксообразование на носителе, быстрое образование на платине "полимерного" кокса, способного к саморегенерации водородом непосредственно в ходе реакции, и медленное превращение его в "графитоподобный" кокс, который удаляется только при окислительной регенерации.

Предложенные модели подтверждены примерами описания кинетических экспериментов.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Буянов Р.А.* Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.
- Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. Москва: Наука, 2001.
- De Chen, Lodeng R., Anundskas A., Olsvik O., Holmen A. // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. P. 1371.
- Martinis J.M., Froment G.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. P. 940.
- Querini C.A. Coke Characterization / In Catalysis. The Royal Society of Chemistry. 2004. V. 17. P. 166.
- Xu W.Q., Yin Y.G., Suib S.L., O'Young C.L. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 758.
- Querini C.A., Fung S.C. // Catal. Today. 1997. V. 37. P. 277.
- Tracz E., Scholz R., Borowiecki T. // Appl. Catal. 1990. V. 66. P. 133.
- Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М. // Журн. Физ. Хим. 1952. Т. 26. С. 88.
- 10. Monthioux M., Kuznetsov V.L. // Carbon. 2006. V. 44. P. 1621.
- 11. Iijima S., Ichihashi T. // Nature. 1993. V. 363. P. 603.
- Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoj R., Vazquez J., Beyers R. // Nature. 1993. V. 363. P. 605.
- 13. Boehm H.P. // Carbon. 1997. V. 35. P. 581.
- Deactivation and Poisoning of Catalyst / Chemical Industries. V. 20. Eds: J. Oudar, H. Wise, N.Y.: Marcel Dekker Inc, 1985. 328 p.
- Biswas J., Bickle G.M., Gray P.G., Do D.D., Barbier J. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1988. V. 30. P. 161.
- Буянов Р.А., Чесноков В.В. / Проблемы дезактивации катализаторов. Материалы 2-го Всесоюзн. Совещ., Новосибирск, 1989. С. 3.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

- Bianchi D., Tau L.M., Borcar S., Bennett C.O. // J. Catal. 1983. V. 84. P. 358.
- 18. Cooper B.J., Trimm D.L. // J. Catal. 1980. V. 62. P. 35.
- 19. Trimm D.L. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1977. V. 16. P. 155.
- 20. Yokomizo G.H., Bell A.T. // J. Catal. 1989. V. 119. P. 467.
- 21. Sacco A., Geurts F.W., Jablonski G.A., Lee S., Gately R.A. // J. Catal. 1989. V. 119. P. 322.
- Chesnokov V.V., Zaikovskii V.I., Buyanov R.A., Molchanov V.V., Plyasova L.M. // Catal. Today. 1995. V. 24. P. 265.
- Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А., Зайковский В.И. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. С. 1494.
- 24. Olander D.R., Balooch M. // J. Catal. 1979. V. 60. P. 41.
- Martin M.T., Hudson J.B. // J. Vac. Sci. Technol. 1978.
   V. 15. P. 474.
- 26. Davis S.M., Zaera F., Somorjai G.A. // J. Catal. 1982. V. 77. P. 439.
- Froment G.F., Bischoff K.B. // Chem. Eng. Sci. 1962.
   V. 17. P. 105.
- 28. Ostrovskii N.M. // Kinet. Catal. 2001. V. 42. P. 317.
- 29. Ostrovskii N.M. // Kinet. Catal. 2001. V. 42. P. 326.
- 30. Levenspiel O. // J. Catal. 1972. V. 25. P. 265.
- 31. Corella J., Asua J.M. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 1982. V. 21. P. 55.
- Ostrovskii N.M., Yablonskii G.S. // Reac. Kinet. Cat. Lett. 1989. V. 39. P. 287.
- 33. Ostrovskii N.M. // Chem. Eng. J. 2006. V. 120. P. 73.
- 34. Herz R.K., Gillespie W.D., Petersen E.E., Somorjai G.A. // J. Catal. 1981. V. 67. P. 371.
- Jossens L.W., Petersen E.E. // J. Catal. 1982. V. 73. P. 377.
- Островский Н.М., Карпова Л.А., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1117.
- Островский Н.М., Деманов Ю.К. // Химия и технология топлив и масел. 1991. Т. 42. С. 35.
- Ostrovskii N.M., Chalganov E.M., Demanov Yu.K., Kolomytsev Yu.N., Bogomolova O.B. // Reac. Kinet. Cat. Lett. 1990. V. 41. P. 277.
- 39. Ostrovskii N.M. // Kinet. Catal. 2005. V. 46. P. 693.
- 40. *Dumez F.J., Froment G.F.* // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 1976. V. 15. P. 291.
- 41. De Chen, Rebo H.P., Holmen A. // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. P. 3465.
- 42. Ostrovski N.M., Rovenskaja S.A., Echevski G.V. // Chem. Ind. Chem. Eng. Quarterly. 2007. V. 13. P. 51.
- Trimm D.L. / In Deactivation and poisoning of catalysts. Eds: J. Oudar, H. Wise, Chemical Industries. New-York: Marcel Dekker Inc, 1985. V. 20. P. 151.
- 44. Biswas J., Gray P.G., Do D.D. // Appl. Catal. 1987. V. 32. P. 249.
- Sarkany A., Lieske H., Szilagyi N., Toth L. // Proc. of VIII Int. Congr. on Catalysis. Berlin. 1984. V. 2. P. 613.
- 46. Srivastava R.D., Prasad N.S., Pal A.K. // Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41. P. 719.
- 47. Боронин А.Н., Бухтияров В.И., Квон Р. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1990. Вып. 2. С. 75.

- 48. Parera J.M., Figoli N.S., Traffano E.M., Beltramini J.N., Martinelli E.E. // Appl. Catal. 1983. V. 5. P. 33.
- Пахомов Н.А., Буянов Р.А., Чесноков В.В. / Тез. докл. 2-го Всесоюзн. совещ. по пробл. дезактивации катализатров. Уфа. 1989. Ч. 2. С. 23.
- Dejaifve P., Auroux A., Gravelle P.C., Vedrine J.C., Gabelica Z., Derouane E.G. // J. Catal. 1981. V. 70. P. 123.
- Echevskii G.V., Kalinina N.G., Anufrienko V.F., Poluboyarov V.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. P. 305.
- Ечевский Г.В., Харламов Г.В., Полубояров В.А., Калинина Н.Г., Литвак Г.С., Ануфриенко В.Ф. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1462.
- 53. Ечевский Г.В. Закономерности коксообразования на цеолитах в реакциях синтеза и превращения углеводородов. Дис. ... д. х. н., Новосибирск, 1996.

- 54. Beyne A.O.E., Froment G.F. // Chem. Eng. Sci. 1990. V. 45. P. 2089.
- 55. Степанов В.Г., Литвиненко Н.Г., Ионэ К.Г. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1992. № 10. С. 14.
- 56. Дорогочинский А.З., Проскурин А.Л., Овчаров С.Н., Крушина Н.Н. Тематич. обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. 82 с.
- Rovenskaja S.A., Ostrovski N.M. // Chem. Ind. 2003. V. 57. № 9. P. 399.
- 58. Ostrovski N.M., Rovenskaja S.A., Echevski G.V. // Chem. Ind. 2004. V. 58. № 3. P. 104.
- 59. Ровенская С.А., Островский Н.М. // Химическая технология. 2007. Т. 8. № 11. С. 495.
- 60. Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 1. С. 23.
- 61. Ostrovski N.M., Rovenskaja S.A., Echevski G.V. // Chem. Ind. Chem. Eng. Quart. 2007. V. 13. № 2. P. 51.

## Coking of Catalysts: Mechanisms, Models, Influence

## N. M. Ostrovskii\*

Euro Gas d.o.o., Senćanski put 75, Subotica, 24000 Serbia \*e-mail: n-ostr@yandex.ru

This work is of an overview nature. The mechanism of multi layered coke formation on catalysts of various types is presented and its possible variants are analyzed. The detail equations of coke accumulation dynamics are derived for different types of coke. The equations of catalyst deactivation kinetics by coke are also derived. Reasonable dependences of the catalyst relative activity on coke concentration are given. Specific examples of such dependencies are presented. They confirm the advantages of rigorous models based on the mechanism of the phenomenon in comparison with the formal description of experiments that have no predictive power.

Keywords: catalysts, deactivation, coke, mechanism, kinetics

УДК 544.46;544.47;541.128

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2022 г. В. В. Чесноков\*

ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лавреньева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: chesn@catalysis.ru

Поступила в редакцию 25.08.2021 г. После доработки 07.09.2021 г. Принята к публикации 07.09.2021 г.

Рассмотрена технология получения водорода и углеродных нановолокон из природного газа. Для достижения высоких конверсий метана разработан катализатор, который активно и стабильно работает при температурах 700–750°С. С помощью электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследован генезис его фазового состава. Модифицирование катализатора 75%Ni–12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидом железа приводит к образованию тройного Ni–Cu–Fe-сплава. Разработанный метод получения водорода эффективно работает не только при использовании в качестве исходного сырья метана, но и природного газа. Установка с вращающимся реактором для получения водорода и углеродных нановолокон из природного газа позволяет проводить процесс на катализаторе 70%Ni–10%Cu–10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в течение 20–30 ч. Концентрация водорода на выходе из реактора превышает 70 мол. %. Выход водорода с одного грамма катализатора достигает 590 литров.

Ключевые слова: метан, водород, никель, углеродные нановолокна **DOI:** 10.31857/S0453881122010014

## введение

Европейской комиссией принят 11 декабря 2019 г. [1] зеленый пакт для Европы (European Green Deal). Этот план предусматривает достижение нулевого нетто-выброса парниковых газов и нулевого суммарного загрязнения окружающей среды в странах-членах Европейского союза к 2050 г. Переход к жизни в обществе без выбросов парниковых газов требует системных изменений в области получения и использования энергии, а также пересмотра подхода к переработке доступных природных ресурсов. Для решения проблем, возникающих для России от начала реализации Зеленого пакта для Европы, необходимо активно развивать водородную энергетику.

Хотя водород является очень распространенным на нашей планете элементом, его молекула недоступна на Земле в изолированном виде. Производство водорода возможно из богатых водородом молекул, например, воды или углеводородов. Известно несколько способов получения водорода.

Электролиз достаточно известный и хорошо изученный процесс [2]. Водород образуется в ходе реакции:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2. \tag{I}$$

Чистая вода практически не проводит ток, поэтому к ней прибавляют электролиты (обычно КОН). При электролизе на катоде выделяется водород, а на аноде — эквивалентное количество кислорода, который, следовательно, в этом методе является побочным продуктом. Получающийся при электролизе водород очень чист, если не считать примеси небольших количеств кислорода, который легко удалить пропусканием газа над палладийсодержащем катализатором. Его называют "зеленым водородом" [3], поскольку здесь в процессе не участвует углерод, и  $CO_2$  не образуется непосредственно.

Другой способ производства водорода – газификация угля в присутствии водяного пара при температурах 800–900°С [4]. Получающийся газ содержит до 60% водорода в смеси с оксидом углерода.

Реакция газификации угля идет по уравнению:

$$H_2O + C \to CO + H_2. \tag{II}$$

На сегодняшний день основным промышленным способом производства водорода является паровой риформинг метана (природного газа) [5]. Этот процесс включает реакцию каталитической



Рис. 1. Энергия, необходимая для получения водорода из воды или углеводородов.

конверсии метана в парах воды при 700–1000°С с образованием синтез-газа:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$
  
( $\Delta H^\circ = 214.5 \ \kappa \mbox{Д}\mbox{ж/моль}$ ) (III)

и "реакцию сдвига":

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$
  
( $\Delta H^\circ = -41.5 \, \kappa \Pi \text{ж/моль}$ ). (IV)

Затем следует стадия очистки водородсодержащего газа от CO<sub>2</sub>.

Существенным недостатком данного процесса, помимо его сложности и наличия большого числа стадий, является загрязнение атмосферы значительными выбросами CO<sub>2</sub>. По оценкам специалистов суммарное количество CO<sub>2</sub> в отходящих газах достигает 0.35–0.45 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> водорода [6]. Стоимость водорода, получаемого паровой конверсией метана, для небольших производств (не более 100 кг водорода в день) оценивается в 2–2.5 доллара за кг H<sub>2</sub> [6–8].

В настоящее время мировое производство водорода из ископаемого топлива оценивается в 48, 30 и 18% соответственно из природного газа, нефти и угля [9]. Только 4% водорода вырабатывается из возобновляемых источников [10].

Энергия, необходимая для образования водорода из воды или углеводородов, показана на рис. 1. Соответственно, удельная стоимость водорода, получаемого из угля, природного газа или нефти, значительно ниже, чем из воды [11].

Традиционные методы синтеза водорода имеют свои недостатки. Электролиз воды — процесс дорогостоящий. Водород, производимый газификацией угля и паровой конверсией, требует очистки от оксидов углерода, которые являются ядами для катализаторов гидрирования и катализаторов в топливных элементах. Расходы на

очистку образующегося водорода повышают его стоимость.

Разрабатываются также другие способы производства водорода, такие как паровой риформинг глюкозы, паровой риформинг метанола, парциальное окисление спиртов [12]. Ведутся работы по фотокаталитическим методам получения водорода из биомассы и воды [13, 14]. Но внедрение этих технологий в промышленность ограничивается высокими энергетическими затратами и образованием большого количества побочных продуктов, поэтому наиболее перспективными направлениями являются каталитические методы синтеза водорода из углеводородов [15–23].

В последние годы появляется все больше работ [16, 17, 23], посвященных высокотемпературному пиролизу метана без доступа кислорода. Для достижения значительных скоростей реакции и степеней превращения метана в отсутствие катализатора требуются температуры 1000—1200°С и выше [24, 25]. Такие высокие рабочие температуры необходимы, так как молекула метана обладает симметричной молекулярной структурой и прочными С–Н-связями. Для снижения температуры реакции и увеличения выхода водорода были разработаны различные неметаллические катализаторы, в качестве которых, как правило, используются углеродные материалы.

Основная идея в этом подходе заключается в превращении углеводородов в водород и полезные углеродсодержащие вещества или материалы посредством их прямого пиролиза по общему уравнению баланса:

$$C_x H_y \to xC + \frac{y}{2}H_2.$$
 (V)

Для пиролиза метана с образованием водорода и сажи (x = 1, y = 4) общий баланс выглядит следующим образом:

$$CH_4 \rightleftharpoons 2H_2 + C.$$
 (VI)

Неучастие кислорода в процессе предотвращает появление CO<sub>2</sub>, но при этом происходит формирование большого количества твердого углерода, для которого должно быть применение. В настоящее время такой рынок невелик по сравнению с рынком энергии.

Расшифрованный механизм карбидного цикла разложения углеводородов на углерод и водород [26, 27] позволяет получать углерод в виде углеродных наноматериалов. Раскрытие этого механизма открывает перспективы создания процесса производства водорода, в котором вместо обычной сажи происходит образование углеродных нановолокон или углеродных нанотрубок. В принципе в качестве исходного сырья можно использовать различные парафиновые и некоторые непредельные углеводороды. Однако экономически наиболее целесообразно синтезировать водород из метана (или природного газа).

При получении чистого водорода по механизму карбидного цикла разложения метана на углерод и водород необходимо снизить концентрацию метана в образующейся газовой смеси, ориентируясь на зависимость равновесной концентрации метана от температуры в реакции. На рис. 2 представлена зависимость константы равновесия реакции (VI) и равновесной концентрации водорода от температуры с учетом поправок на неидеальность формирующегося графита [28].

Из рис. 2 следует, что для снижения равновесной концентрации метана необходимо повышать температуру реакции. При температурах 700–750°С можно достигнуть 70–80% конверсии метана.

Первые попытки реализовать каталитический процесс были сделаны еще в начале 90-х гг. [29]. Были разработаны высокопроцентные катализаторы 85-90%Ni/MgO и 85-90%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которых частины оксила алюминия или магния, равномерно распределенные между частицами никеля, уменьшают число контактов между металлическими частицами и предотвращают их спекание. Экспериментальные исследования показали, что катализаторы Ni/MgO и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют высокую каталитическую активность и стабильность в реакции разложения метана при температурах 550-600°С. Важной характеристикой работы катализаторов является их способность накапливать углерод при сохранении каталитической активности. Высокопроцентные катализаторы способны накапливать до 100 г углерода на 1 г (г<sub>С</sub>/г<sub>кат</sub>) катализатора при выходе водорода, соответствующем стехиометрии реакции (VI). Однако равновесные степени превращения метана при 550-600°С не превышают 30%. Подъем температуры реакции разложения метана на водород и углерод до 650°C приводит к быстрой дезактивации катализаторов  $Ni/Al_2O_3$  и Ni/MgO. Съем углерода (масса углерода, отнесенная к массе исходного катализатора) с 1 г катализатора понижается больше чем на порядок.

Известно [30], что углеродные нановолокна растут на высокодисперсных частицах никеля по механизму карбидного цикла. Массоперенос атомов углерода происходит путем их диффузии через объем металлических частиц от места образования к центрам кристаллизации. Из механизма карбидного цикла вытекает, что диффузия атомов углерода происходит под действием градиента концентраций. Этот градиент весьма велик. Наличие высокого пересыщения на передней стороне металлической частицы, контактирующей с газовой фазой, делает систему неустойчивой [31]. Значительно улучшить работу никелевых катализаторов удалось за счет промотирующих добавок, в качестве которых часто использовали медь и палла-



**Рис. 2.** Зависимости равновесной концентрации водорода и константы равновесия реакции разложения метана на углерод и водород от температуры.

дий [32]. Эти металлы имеют одинаковую кристаллографическую структуру с никелем и легко образуют сплавы. Сами по себе промоторы не активны в каталитической реакции разложения метана на углерод и водород. Их роль в никелевых катализаторах заключается в создании баланса между скоростями диссоциации метана на металлической поверхности и диффузии атомов углерода через объем сплавной частицы. Добавка меди к никелевому катализатору уменьшает скорость диссоциации метана на поверхности сплава и увеличивает скорость диффузии углерода. Таким образом, модификация системы Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> медью позволяет работать каталитической установке при более высоких температурах без быстрой дезактивации катализатора.

Цель настоящей работы — разработка основных элементов для создания технологии получения водорода и углеродных нановолокон из природного газа. В частности, будет синтезирован катализатор, рассмотрена экспериментальная установка для проведения процесса и режимы ее работы.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили механохимической активацией (МХА) смеси оксидов ( $Fe_2O_3$ , NiO, CuO) с гидроксидом алюминия (гидраргиллитом) в центробежной планетарной мельнице АГО-2 (ЗАО "Новиц", Россия) при скорости вращения барабанов 10 с<sup>-1</sup>. Были приготовлены катализаторы следующих составов: 75%Ni–12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 70%Ni–10%Cu–10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Эксперименты по зауглероживанию катализаторов проводили в проточном кварцевом реакторе. Реактор был оснащен микровесами Мак-Бе-



Двигатели

Рис. 3. Установка с вращающимся реактором для получения водорода и углеродных нановолокон.

на, что позволяло следить за изменением массы образца непосредственно в ходе реакции и строить кинетические зависимости [33]. Навеска образца катализатора изменялась в интервале 0.01–0.2 г. Образец в начале эксперимента нагревали в токе водорода (10 л/ч) до требуемой температуры. Затем прекращали подачу водорода и добавляли метан (3 л/ч).

В рамках создания технологии получения водорода и углеродных наноматериалов разработана проточная пилотная установка с вращающимся реактором непрерывного действия [34]. Объем реактора составляет 250 см<sup>3</sup>. Во время проведения реакции разложения природного газа реактор вращался вокруг своей оси со скоростью 1 об./мин.



Рис. 4. Схема установки с вращающимся реактором для получения водорода и углеродных наноструктур: 1 — емкость для углеродного продукта; 2 — электропечь; 3 — корпус реактора; 4 — камера загрузки; 5 — привод (мотор-редуктор, зубчатая пара); 6 — вал полый; 7 — узел сильфонный; 8 — трубка, d = 10 мм; 9 — трубка, d = 16 мм; 10 — карман термопарный; 11 — рама; 12 — гайка.

Установка изображена на фотографии (рис. 3) и схеме (рис. 4).

В установку с вращающимся реактором загружали катализатор. После продувки реактора аргоном (30 л/ч) в течение 10 мин катализатор восстанавливали в потоке 25%  $H_2/Ar$  при нагревании до 700°C. Затем прекращали подачу  $H_2/Ar$ -смеси и включали подачу природного газа. Состав газовой смеси на входе и выходе из реактора определяли с помощью газовой хроматографии. Конверсию метана (*x*) рассчитывали из формулы:

$$C_{H_2} = \frac{2x}{1+x},$$

где  $C_{H_2}$  – концентрация водорода на выходе из реактора.

Использовавшийся в работе метан имел чистоту 99.92 об. %, аргон — 99.7 об. %. Природный газ состоял на 97% из метана, остальное — алканы  $C_2$  и  $C_3$ . Для очистки от паров воды и серосодержащих примесей природный газ пропускали через цеолит СаА.

Рентгенографическое исследование образцов проводили на дифрактометре D-500 ("Siemens", Германия). Использовано монохроматизированное излучение Cu $K_{\alpha}$  (графитовый монохроматор на отраженном пучке).

Образцы изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на приборе JEM-2010 ("JEOL", Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Получение водорода и углеродных нановолокон на Ni-Cu-катализаторах

Как следует из ранее проведенных исследований, катализаторы Ni–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают высокой активностью и достаточно хорошей стабильностью в реакции разложения метана на водород и углеродные нановолокна. Поэтому вначале были изучены каталитические свойства этих систем в вышеуказанной реакции при различных температурах. В табл. 1 представлены данные о влиянии состава катализатора и температуры реакции разложения метана на выход углерода. В соответствие со стехиометрией реакции (VI) выход водорода (по массе) в три раза меньше, чем выход углерода.

Из табл. 1 видно, что для катализатора 75% Ni— -12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оптимальные температуры для проведения реакции разложения метана составляют 600—650°С. Следовательно, Ni—Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы разложения метана стабильно работают при более высоких температурах, чем Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>катализаторы. Однако, как показали термодинамические оценки, для получения высоких конверсий метана необходимо иметь оптимальные рабочие температуры 700—750°С (рис. 2).

На рис. 5 представлена электронно-микроскопическая фотография углеродных нановолокон, образовавшихся из метана на катализаторе 75%Ni-12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 750°C. Углеродные нановолокна имеют стопчатое строение. Слои графита расположены перпендикулярно оси роста нановолокна.

Добавка железа снижает градиент концентраций углерода в каталитически активной частице как за счет уменьшения скорости распада метана на лобовой стороне металлической частицы, так



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическая фотография углеродных нановолокон, образовавшихся из метана на катализаторе 75%Ni-12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 700°C.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

Таблица 1. Зависимость выхода углерода от состава катализатора и температуры в реакции разложения метана

T, °C	Выход углерода, г <sub>С</sub> /г <sub>кат</sub>
550	43
600	88
650	76
700	50
700	150
725	152
750	140
	<i>T</i> , °C 550 600 650 700 725 750

и за счет увеличения скорости отвода атомов углерода от лобовой стороны металлической частицы. Коэффициент диффузии атомов углерода через объем металлического железа почти на три порядка больше коэффициента диффузии через объем металлического никеля, что должно приводить к повышению скорости диффузии атомов углерода через объем сплавной частицы.

Проведены рентгеноструктурные исследования катализаторов 85%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 75%Ni--12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после 30 мин работы в разложении метана при температуре 700°C. На рентгенограмме 85%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора наблюдаются рефлексы, относящиеся к фазам графита и металлического никеля (рис. 6).

Из рис. 6 видно, что введение меди приводит к смещению рефлексов, относящихся к металличе-

M 6000 Интенсивность, отн. ед. 5000 Μ 4000 С 3000 2000 1000 0 25 30 40 35 45 50 55 60 20, град

Рис. 6. Рентгенограммы катализаторов после восстановления и зауглероживания в метане при 700°С в течение 30 мин катализаторов: I - 85%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 - 75%Ni–12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 - 70%Ni–10%Cu–10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обозначения: С – графит; М – металл Ni или Ni–Cu-и Ni–Cu–Fe-сплавы.



**Рис.** 7. Кинетические кривые отложения углерода на катализаторах 75%Ni-12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*1*) и 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*2*) катализаторах из метана при температуре 700°C.

скому никелю, в область меньших углов, что свидетельствует об образовании двойного сплава никеля с медью с параметром решетки a = 0.3539 нм. Исходя из формулы Шеррера, состав сплава описывается химической формулой Ni<sub>0.85</sub>Cu<sub>0.15</sub>, что примерно соответствует соотношению металлов в исходном образце. Размер частиц сплава, определенный по уширению дифракционных максимумов, составляет 13 нм. Модифицирование катализатора 75%Ni-12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидом железа способствует тому, что после восстановления в водороде и зауглероживания катализатора 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в метане при температуре 700°С в течение 30 мин параметр решетки сплава Ni–Cu возрастает до a = 0.3547 нм. Увеличение параметра свидетельствует об образовании тройного сплава Ni–Cu–Fe.

Формирование высокодисперсных частиц Ni– Cu–Fe-сплава приводит к синтезу активных, стабильных и способных работать при 700–750°С катализаторов разложения метана на водород и углеродные нановолокна.

На рис. 7 представлены кинетические кривые отложения углерода из метана на катализаторах 75%Ni-12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая *I*) и 70%Ni-10%Cu–-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая *2*) при температуре 700°C. Как видно, модифицирование Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавкой железа уменьшает скорость отложения углеродных нановолокон, но стабильность работы катализатора значительно увеличивается.

Из данных табл. 1 следует, что добавки железа в катализатор  $Cu-Ni/Al_2O_3$  повышают оптимальные рабочие температуры до 700–750°С при сохранении высокой стабильности его работы. Выход углеродных нановолокон на модифицированном



**Рис. 8.** Кинетические кривые отложения углерода на катализаторе 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из метана (*1*) и природного газа (*2*) при температуре  $700^{\circ}$ C.

образце 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 700-750°C составляет 150 г<sub>C</sub>/г<sub>кат</sub>.

Разработанный метод получения водорода и углеродных наноструктур позволяет использовать в качестве исходного углеводородного сырья не только метан, но и природный газ.

Из рис. 8 видно, что для катализатора 70% Ni— -10%Cu—10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кинетические кривые отложения углерода как из метана, так и природного газа, близки. Однако следует отметить, что падение каталитической активности в случае природного газа начинается несколько раньше, чем в случае чистого метана.



**Рис.** 9. Зависимость конверсии природного газа от времени в присутствии катализатора 70% Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура реакции  $-700^{\circ}$ C, скорость подачи природного газа -10 л/ч, масса катализатора -0.5 г.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022



На рис. 10 представлена зависимость концентрации водорода (%) на выходе из реактора от времени. В стационарный период реакции этот показатель составляет около 70%. Красным пунктиром показано значение равновесной концентрации водорода. Видно, что в стационарный период реакции концентрация водорода на выходе из реактора примерно на 15% ниже равновесной.

Концентрация примесей углеводородов  $C_2-C_3$ на выходе из реактора падает больше чем на порядок и в сумме не превышает 0.3%. За 38 ч на катализаторе образуется 78.7 г углерода. Выход углеродных нановолокон с 1 г катализатора составляет 157.4 г. При этом выход водорода должен быть 590 л/г. Ранее указывалось (рис. 8), что в реакторе с весами Мак-Бена выход углеродных нановолокон из природного газа при использовании катализатора 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был равен 136 г/г при температуре 700°С. Таким образом, выход углеродных нановолокон в установке с вращающимся реактором выше, чем в реакторе с весами Мак-Бена.

На рис. 11 представлены зависимости изменения концентраций водорода (%) от времени при температурах 700–750°С.

Видно, что концентрация водорода на выходе из реактора с температурой увеличивается. Если при 700°С во время стационарного периода реакции этот показатель составляет около 70%, то при 725°С возрастает до 75%, а при 750°С – до 84%. Однако стабильность работы катализатора падает с повышением температуры реакции: при температуре 750°С стационарный период реакции составляет 4–5 ч.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате исследований удалось усовершенствовать катализатор 75%Ni-12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавками оксида железа. Для полученного образца 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оптимальные температуры проведения реакции разложения метана более высокие ( $700-750^{\circ}$ C), чем для 75%Ni-12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что позволяет достигать степени превращения метана 55-70%.

2. С помощью электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследован генезис фазового состава катализаторов. Модифицирование 75%Ni–12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидом железа приводит к тому, что после восстановления в водороде и зауглероживания катализатора 70%Ni–10%Cu–



**Рис. 10.** Зависимость концентрации водорода на выходе из реактора от времени. В присутствии катализатора 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура реакции – 700°C, скорость подачи природного газа – 10 л/ч, масса катализатора – 0.5 г.



Рис. 11. Зависимости изменения концентраций водорода (%) от времени в присутствии катализатора 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 700 (*1*), 725 (*2*) и 750°C (*3*). Скорость подачи природного газа — 10 л/ч, масса катализатора — 0.5 г.

Поскольку оценку возможных степеней превращения метана делали исходя из предположения, что катализатор 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> будет обеспечивать стабильную работу со степенями превращения метана близкими к равновесным, то представляло интерес проверить это практически. Эксперименты по разложению природного газа в проточной установке с вращающимся реактором проводили при температуре 700°C. Загрузка катализатора 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляла 0.5 г, скорость подачи природного газа – 10 л/ч. Было установлено, что степень превращения природного газа (метана) в этих условиях в

-10% Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в метане при 700°C образуется тройной Ni–Cu–Fe-сплав.

3. Разработанный метод получения водорода эффективно работает при использовании в качестве исходного сырья не только метана, но и природного газа.

4. Установка с вращающимся реактором для синтеза водорода и углеродных нановолокон из природного газа позволяет проводить процесс на катализаторе 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в течение 20-30 ч. Концентрация водорода на выходе из реактора превышает 70 мол. %. Выход углеродных нановолокон достигает 160 г<sub>C</sub>/г<sub>кат</sub>.

5. Разработанная новая комплексная технология получения водорода и углеродных нановолокон открывает новые горизонты в решении проблемы производства "голубого" водорода. С экономической точки зрения комплексная технология более выгодна, чем применяющаяся в настоящее время конверсия природного газа с водяным паром. С экологической точки зрения комплексная технология также весьма привлекательна, так как позволяет вместо парниковых газов получать ценные углеродные наноматериалы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-30032.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андрусевич А., Андрусевич Н., Козак З., Мищук З. Европейский зеленый курс: формирование будущего Восточного Партнерства. Экологическая политика стран Восточного партнерства в условиях E3K. Аналитический документ, 2020, 64 с.
- Kalamaras C.M., Efstathiou A.M. // Conference Papers in Energy. 2013. P. 690627.
- 10 прорывных идей в энергетике на следующие десять лет, голубой водород. Ассоциация по развитию международных исследований и проектов в области энергетики "Глобальная энергия", 2021. C. 44. https://globalenergyprize.org/ru/10ideas/
- Ионе К.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11. № 6. С. 907.
- Aasberg-Petersen K., Bak Hausen Y.-H., Christensen T.S., Dybkjaer I., Seier Christensen P., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 221. P. 379.
- Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use, National Academy of Engineering. The Hydrogen Economy: Opportunities, costs, barriers, and R&D needs. 2004. P. 256. http://www.nap.edu/catalog.php?record\_id=10922

- Muradov N.Z., Veziroğlu T.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2005. V. 30. № 3. P. 225.
- Chen Z., Elnashaie S. // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2006. № 1(1–2). P. 5.
- Nikolaidis P., Poullikkas A. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 67. P. 597.
- 10. *Karchiyappan T.* // Energy Sources. Part A. 2019. V. 41 № 7. P. 902.
- 11. *Machhammer O., Bode A., Hormuth W. //* Chem. Eng. Technol. 2016. V. 39. № 6. P. 1185.
- 12. *Deluga G., Salge J., Schmidt L., Verykios X.* // Science. 2004. V. 303. № 5660. P. 993.
- Daulbayev C., Sultanov F., Korobeinyk A.V., Yeleuov M., Azat S., Bakbolat B., Umirzakov A., Mansurov Z. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 549. P. 149176.
- 14. Daulbayev C., Sultanov F., Bakbolat B., Daulbayev O. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 33325.
- Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Korneev D.V., Bauman Y.I., Nalivaiko A.Y., Gromov A.A. // Hydrogen. 2021. V. 2. № 1. P. 122.
- Parmar K.R., Pant K., Roy S. // Energy Convers. Manage. 2021. V. 232. P. 113893.
- Fakeeha A.H., Khan W.U., Al-Fatesh A.S., Ibrahim A.A., Abasaeed A.E. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 19. P. 8193.
- 18. Lee E.K., Lee S.Y., Han G.Y., Lee B.K., Lee T-J., Jun J.H., Yoon K.J. // Carbon. 2004. V. 42. P. 2641.
- Kim M.H., Lee E.K., Jun J.H., Kong S.J., Han G.Y., Yoon K.J., Lee B.K., Lee T.-J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. V. 29. № 2. P. 187.
- Karakaya C., Kee R.J. // Prog. Energy Combust. Sci. 2016. V. 55. P. 60.
- 21. *Moliner R., Suelves I., Lazaro M.J., Moreno O.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2005. V. 30. № 3. P. 293.
- 22. Muradov N., Smith F., Raissi A. // Catal. Today. 2005. V. 102–103. P.225.
- Musamali R.W., Isa Y.M. // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2021. e2655. P. 1.
- 24. Ashik U.P.M., Daud W.M.A.W., Abbas H.F. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 44. P. 221.
- 25. Schneider S., Bajohr S., Graf F., Kolb T. // Chem. Bio. Eng. Rev. 2020. V. 7. № 5. P. 150.
- 26. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 7. С. 675.
- 27. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 3.
- 28. Bernardo C.A., Alstrup I., Rostrup-Nielsen J.R. // J. Catal. 1985. V. 96. P. 517.
- Chesnokov V.V., Zaikovskii V.I., Buyanov R.A., Molchanov V.V., Plyasova L.M. // Catal. Today. 1995. V. 24. P. 265.
- Chesnokov V.V., Podyacheva O.Y., Shmakov A.N., Kibis L.S., Boronin A.I., Ismagilov Z.R. // Chin. J. Catal. 2016. V. 37. № 1. P. 169.
- Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Goidin V.V., Molchanov V.V., Chesnokov V.V. // Top. Catal. 2002. V. 18. № 1–2. P. 91.
- 32. Sánchez-Bastardo N., Schlögl R., Ruland H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021.
- https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01679
- 33. *Chesnokov V.V., Chichkan A.S.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 7. P. 2979.
- 34. Чесноков В.В., Чичкань А.С., Буянов Р.А. Патент РФ № 2009116873, приор. 04.05.2009.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

## Technology for Producing Hydrogen and Carbon Nanofibers from Natural Gas

## V. V. Chesnokov\*

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 5 Lavrentyev Ave., Novosibirsk, Russia \*e-mail: chesn@catalysis.ru

The technology for producing hydrogen and carbon nanofibers from natural gas is considered. To achieve high conversions of methane, a catalyst has been developed that actively and stably operates at temperatures of 700–750°C. The genesis of its phase composition was investigated using electron microscopy and X-ray phase analysis. Modification of the 75%Ni–12%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with iron oxide leads to the formation of a ternary Ni–Cu–Fe alloy. The developed method for producing hydrogen effectively works not only when using methane as a feedstock, but also natural gas. An installation with a rotating reactor for producing hydrogen and carbon nanofibers from natural gas allows the process to be carried out on a 70%Ni–10%Cu–10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for 20–30 h. The hydrogen concentration at the reactor outlet exceeds 70 mol %. The hydrogen yield from one gram of catalyst reaches 590 liters.

Keywords: methane, hydrogen, nickel, carbon nanofibers

УДК 544.473-039.63,544.478.13

Работа посвящена памяти член-корр. РАН Буянова Романа Алексеевича

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАССИВНЫХ СПЛАВОВ (1 – *x*)Ni–*x*W В РАЗЛОЖЕНИИ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. И. В. Мишаков<sup>а, \*</sup>, Ю. И. Бауман<sup>а</sup>, А. Р. Потылицына<sup>а, b</sup>, Ю. В. Шубин<sup>b, c</sup>, П. Е. Плюснин<sup>b, c</sup>, В. О. Стояновский<sup>а</sup>, А. А. Ведягин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФБГУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия <sup>b</sup>ФГАОУВО Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>с</sup>ФБГУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: mishakov@catalysis.ru Поступила в редакцию 26.08.2021 г. После доработки 07.09.2021 г. Принята к публикации 07.09.2021 г.

Работа посвящена поиску эффективных катализаторов для переработки хлорзамещенных углеводородов с получением углеродных наноматериалов. Методом соосаждения синтезирована серия пористых наносплавов (1 - x)Ni-*x*W с содержанием вольфрама от 0.5 до 10 мас. %. Все образцы представляют собой однофазные твердые растворы на основе гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки никеля и имеют губчатую структуру. Изучена кинетика углеродной эрозии сплавов (1 - x)Ni-*x*W в ходе взаимодействия с реакционной средой, содержащей пары 1,2-дихлорэтана при 600°С. Данный процесс сопровождается быстрой дезинтеграцией сплавов с образованием активных частиц роста углеродных нановолокон (УНВ). Добавление вольфрама приводит к увеличению активности никеля в синтезе УНВ на 10–70%. Наибольший выход УНВ за 2 ч реакции (29.8 г/г<sub>Ni</sub>) наблюдается на сплаве Ni–W (4 мас. %). Исследованы структурные и морфологические особенности полученного углеродных нитей с выраженной сегментированной кикроскопии свидетельствуют о формировании углеродных нитей с выраженной сегментированной структурой. Согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния добавление вольфрама способствует снижению доли аморфного углерода в составе продукта. По данным низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность углеродного наноматериала составляет 300–400 м<sup>2</sup>/г.

Ключевые слова: никель, вольфрам, пористые наносплавы, 1,2-дихлорэтан, углеродные нановолокна, сегментированная структура, механизм карбидного цикла

DOI: 10.31857/S0453881122010038

#### введение

Имя Романа Алексеевича Буянова широко известно ученым, работающим в области синтеза и практического использования углеродных наноматериалов (УНМ). Цикл фундаментальных работ, выполненных под его руководством, позволил сформулировать механизм "карбидного цикла" (МКЦ), лежащий в основе синтеза нановолокнистых углеродных материалов путем каталитического разложения углеводородов на металлах подгруппы железа (Fe, Co, Ni) [1–5]. Знание особенностей функционирования МКЦ позволяет целенаправленно получать углеродные наноматериалы с желаемыми структурными свойствами, текстурными характеристиками и функциональным "покровом" [5, 6].

Сокращения и обозначения: УНВ — углеродные нановолокна; МКЦ — механизм "карбидного цикла"; ХОО — хлорорганические отходы; ВХМ — винилхлорид мономер; ГДХ гидродехлорирование; ДХЭ — 1,2-дихлорэтан; АЭС-ИСП — атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой; РФА — рентгенофазовый анализ; ОКР — область когерентного рассеяния; РЭМ — растровая электронная микроскопия; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; КР — комбинационное рассеяние; БЭТ — метод низкотемпературной адсорбции азота Брунауэра—Эммета—Теллера; ИП — индукционный период; УЭ — углеродная эрозия.

Впоследствии выяснилось, что источником углерода в синтезе УНМ по МКЦ могут выступать не только обычные углеводороды С<sub>к</sub>H<sub>v</sub>, но также и их галогензамешенные аналоги. Это открыло перспективу для создания нового эффективного метода каталитической переработки хлорорганических отходов (ХОО), который был запатентован в 1997 г. [7]. Проблема утилизации ХОО, накопленных за долгие годы работы предприятий химической промышленности, уже давно требует решения, угрожая перерасти в масштабную экологическую катастрофу. В качестве примера можно привести отходы, образующиеся в результате крупнотоннажного промышленного процесса синтеза алифатических хлорзамещенных углеводородов (1,2-дихлорэтан, трихлорэтилен, перхлорэтилен и др.). На стадии пиролиза 1,2-дихлорэтана, которая применяется для получения винилхлорид мономера (ВХМ), на 1 тонну продукта образуется порядка 30-50 кг отходов, представляющих собой трудно утилизируемую многокомпонентную смесь полихлорированных углеводородов [8, 9]. Следует отметить, что ежегодно наблюдается рост потребления ВХМ: по прогнозам, в 2023 г. мировое производство ПВХпластика достигнет 53 миллионов тонн [10].

Для решения данной проблемы необходимо принятие кардинальных мер. Одним из наиболее эффективных способов переработки хлорзамещенных углеводородов следует признать метод гидродехлорирования (ГДХ) [11–14]. Однако такой подход в основном применим для обезвреживания индивидуальных хлоруглеводородов, в то время как ХОО представляют собой сложную смесь как алифатических, так и ароматических хлорзамещенных углеводородов. В качестве альтернативы методу ГДХ научным коллективом под руководством Романа Алексеевича был предложен способ каталитической переработки ХОО по механизму карбидного цикла с получением УНМ.

Среди дисперсных металлических катализаторов, традиционно используемых в синтезе УНМ, наилучшим образом для разложения хлорированных углеводородов подходят сплавы на основе никеля как наиболее устойчивого металла по отношению к дезактивирующему воздействию хлора [15]. Следует также упомянуть о работах нескольких зарубежных авторских коллективов в области каталитического разложения хлоруглеводородов, где наиболее часто в качестве катализатора изучались нанесенные системы на основе никеля [16-19]. Было показано, что преимущественным продуктом каталитического разложения хлорзамещенных углеводородов являются нитевидные углеродные наноструктуры, имеющие необычно рыхлую упаковку (перистые нити) [20–23]. В то же время оказалось, что производительность нанесенных никелевых катализаторов

редко достигает отметки в 10 г/г<sub>кат</sub> вследствие высокой подверженности наноразмерных частиц никеля к дезактивации.

В дальнейших работах Буянова Р.А. и соавт. был предложен подход, позволяющий значительно увеличить производительность катализаторов на основе никеля в разложении хлоруглеводородов с получением УНМ [24-26]. Подход основан на использовании явления быстрой углеродной эрозии массивных сплавов Ni-M, выступающих в роли предшественников активного катализатора. На примере H<sub>2</sub>-сопряженного разложения 1.2-дихлорэтана было продемонстрировано, что в результате быстрой дезинтеграции массивных сплавов Ni-М происходит спонтанное формирование активных частиц оптимального размера, катализирующих дальнейший рост углеродных наноструктур [27]. Изучение модифицирующего воздействия второго элемента М показало, что добавка небольшого количества (~5%) таких металлов как Cr, Pd, Pt и, в особенности, Мо способствует значительному увеличению активности никеля и практически сводит к нулю вероятность его дезактивации. Позитивное действие молибдена в составе сплава Ni-Мо часто объясняют возникновением синергизма между этими металлами, что позволяет значительно повысить производительность катализатора по углеродному продукту (нанотрубки, нановолокна) [28-30].

В то же время в современной литературе практически отсутствуют сведения об использовании вольфрама в качестве промотирующей сплавной добавки к никелевым катализаторам, применяемым в синтезе УНМ. С другой стороны, опубликовано много примеров успешного применения сплавных металлических катализаторов Ni-W в таких каталитических процессах, как гидрирование ароматических углеводородов [31], переработка природного сырья в биотопливо [32], конверсия целлюлозы [33], сухой риформинг метана [34-36]. Авторы связывают промотирующее действие вольфрама на каталитическую активность никеля с повышением термической стабильности [35, 37], и стабилизацией дисперсности биметаллических частиц Ni-W [32, 35], а также с усилением способности никеля к разрыву С-С-связей [38].

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса каталитического разложения 1,2-дихлорэтана по механизму карбидного цикла на массивных сплавах (1-x)Ni-xWc различным содержанием вольфрама (от 0.5 до 10 мас. %). В качестве модельного хлоруглеводорода был традиционно взят 1,2-дихлорэтан, составляющий основу отходов производства винилхлорида. Разработанная методика синтеза позволила обеспечить получение однофазных твердых растворов Ni–W (сплавов) во всем диапазоне концентраций вольфрама. Изучено влияние содержания воль-

фрама на кинетику углеродной эрозии пористых наносплавов Ni–W и скорость последующего роста углеродного наноматериала (гравиметрия *in situ*), а также структурные особенности и спектральные характеристики полученного углеродного продукта.

Посвящаем эту работу памяти выдающегося ученого, нашего учителя и вдохновителя, Буянова Романа Алексеевича, который во многом предопределил успех работ в этой области катализа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Исходные реагенты

Для приготовления сплавов (1 - x)Ni-xW применяли следующие реактивы:  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$  ("х. ч."),  $H_2WO_4$  ("ч."), ацетон ("х. ч.") и аммиак в концентрации 25% ("ос. ч.").  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$  синтезировали по методике [39]. При проведении каталитических экспериментов использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ, "х. ч."), а также аргон и водород высокой чистоты.

#### Синтез и исследование сплавов (1 - x)Ni - xW

Пористые наносплавы (1 - x)Ni - xW получали методом соосаждения солей из совместного раствора с последующим восстановлением осадка в атмосфере водорода. Необходимое количество H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> растворяли в концентрированном аммиаке при нагревании. К приготовленному раствору добавляли рассчитанное количество [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> при постоянном перемешивании до полного растворения. Полученный совместный раствор приливали к 15-кратному объему охлажденного до 5°С ацетона при интенсивном перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили в течение нескольких часов при комнатной температуре, а затем нагревали в атмосфере водорода со скоростью 20°С/мин до 800°С и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Образцы сплавов обозначали (1 - x)Ni-xW, где x -расчетное содержание вольфрама (мас. %). Монометаллический образец сравнения (100Ni) был синтезирован аналогичным образом.

Химический состав и чистоту полученных сплавов (1 - x)Ni-xW контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе iCAP-6500 ("Thermo Scientific", США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ("Shimadzu", Япония) с излучением Cu $K_{\alpha}$  (Ni-фильтр) при длине волны 1.54178 Å. Для определения фазового состава выполняли сканирование в диапазоне углов 20 от 10° до 100° с шагом 0.05°. Идентификацию фаз осуществляли с использованием данных из картотеки PDF [40]. Для более точного расчета

параметров ячейки проводили сканирование в диапазоне углов  $2\theta = 140^{\circ}-147^{\circ}$  с шагом  $0.02^{\circ}$  и временем накопления в одной точке 10 с. Параметры кристаллической ячейки твердых растворов определяли по положению рефлекса (331), пользуясь программой PowderCell 2.4 [41]. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния, OKP) вычисляли по уширению рефлексов 111, 200 и 220, используя уравнение Шеррера [42]. Расчет OKP и описание дифракционных рефлексов функцией Пирсона выполняли с помощью программы WinFit 1.2.1 [43].

#### Кинетические эксперименты

Кинетику каталитического разложения ДХЭ с образованием углеродных нановолокон (УНВ) изучали в проточном кварцевом реакторе, оснащенном микровесами Мак-Бена, что позволяло регистрировать накопление углеродного продукта в режиме реального времени [15]. Навеска исходного образца сплава составляла  $2.00 \pm 0.02$  мг. Процесс проводили при температуре 600°С. Продолжительность каждого эксперимента составляла 2 ч. Реакционная смесь содержала пары ДХЭ (7 об. %), водород (37 об. %) и аргон (остальное). Избыток водорода был необходим для эффективного протекания углеродной эрозии пористых наносплавов и стабилизации работы формирующихся активных частиц катализатора. По окончании эксперимента полученный углеродный продукт охлаждали в потоке аргона до комнатной температуры. Образцы УНВ обозначали УНВ-(1 - x)Ni-xW, где x – расчетное содержание вольфрама (мас. %).

#### Физико-химические методы исследования углеродного материала

Структуру и морфологию углеродного продукта изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JSM-6460 ("JEOL", Япония) при увеличении от 8 до 100000 раз. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием прибора Hitachi HT7700 ("Hitachi", Япония, ускоряющее напряжение 100 кВ, вольфрамовый электрод), оснащенного системой STEM.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) сняты на Рамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR UV-VIS-NIR Evolution ("Horiba", Япония), оснащенном микроскопом Olympus BX41 и аргоновым лазером с длиной волны 514.5 нм. Мощность лазерного излучения в фокусном пятне диаметром ~2 мкм составляла менее 0.8 мВт для предотвращения перегрева образца.

Текстурные характеристики полученных углеродных материалов определяли методом низко-



**Рис. 1.** Дифрактограммы синтезированных образцов (1 - x)Ni-xW: (a) – область  $2\theta = 20^{\circ} - 100^{\circ}$ ; (б) – область дальних углов в районе  $2\theta \sim 145^{\circ}$ .

температурной адсорбции азота (БЭТ). Изотермы адсорбции снимали при 77 К на автоматизированном приборе ASAP-2400 ("Micromeritics", США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование сплавов (1 - x)Ni - xW методом Р $\Phi A$ 

Фазовый состав синтезированных образцов пористых наносплавов (1 - x)Ni - xW был детально изучен методом РФА. В качестве образца сравнения был взят монометаллический образец 100Ni. На рис. 1а представлены дифрактограммы полученных образцов в диапазоне углов  $2\theta = 20^{\circ} - 100^{\circ}$ . Все образцы характеризуются одинаковым набором пиков, которые соответствуют гцк-решетке никеля. Также на рис. 16 отдельно представлен рефлекс никеля (331) в дальней области ( $2\theta \sim 145^{\circ}$ ), на примере которого отчетливо видно, что с ростом доли вольфрама в сплаве наблюдается характерный сдвиг дифракционных пиков в сторону малых углов. Такое смещение пиков объясняется увеличением параметра ячейки ГЦК-фазы, что связанно с вхождением в кристаллическую решетку никеля атомов вольфрама, имеющих больший радиус. Учитывая отсутствие на дифрактограмме дополнительных пиков, принадлежащих вольфраму, можно сделать вывод о том, что все синтезированные образцы представляют собой однофазные твердые растворы замещения (сплавы (1 - x)Ni - xW) на основе ГЦК-решетки никеля.

В табл. 1 представлены основные рентгенометрические характеристики полученных сплавов. Рассчитанные параметры ячейки позволили установить истинный состав полученных твердых растворов, который незначительно отличается от заданного при синтезе.

Также следует отметить, что добавление вольфрама влияет на размер первичного кристаллита (OKP). Из табл. 1 видно, что средний размер кристаллитов находится в диапазоне от 30 до 70 нм и имеет тенденцию к уменьшению с ростом содержания вольфрама.

Вторичная структура синтезированных сплавов была исследована методом РЭМ. Характерные микроснимки представлены на рис. 2 для твердых растворов с содержанием вольфрама 2, 4 и 10 мас. %. Образцы представляют собой совокупность сплавленных между собой частиц, составляющих единую пористую матрицу. Синтезированные сплавы имеют "губчатую" структуру и характеризуются достаточно развитой внешней поверхностью. Видно, что введение вольфрама (вне зависимости от его концентрации) практически не сказывается на структуре образцов. Их удельная поверхность достигает 10 м<sup>2</sup>/г. что обеспечивает повышенную реакционную способность по сравнению с непористыми массивными аналогами [27].

#### Каталитическое разложение 1,2-дихлорэтана

Синтезированные пористые наносплавы были использованы в качестве предшественников катализаторов в реакции разложения ДХЭ. На рис. За представлены кинетические кривые накопления углеродного продукта в ходе реакции разложения ДХЭ. Помимо ДХЭ реакционная смесь содержала избыток водорода, необходимый для эффективного протекания углеродной эрозии и стабилизации работы катализатора, и

Образец	Заданный состав сплава, мас. % W	Параметр ячейки, Å	Истинный состав сплава, мас. %/ат. % W	ОКР, нм
100Ni	0	3.525	0	70
99.5Ni-0.5W	0.5	3.525	0.6/0.2	60
99Ni-1W	1	3.526	1.1/0.4	72
98Ni-2W	2	3.527	2.1/0.7	56
96Ni-4W	4	3.529	4.4/1.4	53
94Ni-6W	6	3.532	6.3/2.1	35
92Ni-8W	8	3.535	9.0/3.1	37
90Ni-10W	10	3.542	11.0/3.8	30

Таблица 1. Рентгенометрические характеристики и химический состав исследованных образцов (1 - x)Ni-xW\*

\* По данным РФА и АЭС-ИСП.

аргон для разбавления. Видно, что начальный участок кривой характеризуется достаточно длительной "задержкой", которая в дальнейшем будет называться "индукционным периодом" (ИП) [24]. В качестве критерия окончания ИП условно принято значение привеса образца 100%. Для большей наглядности начальный участок кинетических кривых показан на рис. 36. Увеличение массы образца в ходе индукционного периода происходит в результате дезинтеграции массивного наносплава с образованием дисперсных частиц, катализирующих рост углеродного продукта. Как можно видеть, продолжительность ИП зависит от состава сплава: добавление вольфрама способствует его увеличению. Следует отметить, что введение даже малого количества вольфрама



**Рис. 2.** Вторичная структура образцов пористых наносплавов Ni<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>: (a) -98Ni-2W; (b) -96Ni-4W; (b) -90Ni-10W по данным РЭМ.



**Рис. 3.** Кинетика накопления углеродного продукта в реакции разложения 1,2-дихлорэтана при 600°С на образцах с различным содержанием вольфрама: (а) — полные кинетические кривые; (б) — начальный участок кривых, демонстрирующий продолжительность индукционного периода до увеличения массы образца на 100% (пунктирная линия).

(0.5 мас. %) приводит к заметному замедлению процесса углеродной эрозии и увеличению продолжительности ИП на ~8 мин.

В табл. 2 сопоставлены результаты измерения продолжительности ИП для образцов с различным содержанием вольфрама. Наши предыдущие исследования показали, что наличие ИП связано с протеканием процесса углеродной эрозии (УЭ) массивного сплава предшественника катализатора [44]. По мнению исследователей, процесс УЭ начинается с растворения углерода, освобождающегося в результате разложения углеродсодержащего субстрата на поверхности сплава. В дальнейшем происходит зарождение и рост фазы графита в области межзеренных границ сплава, что приводит к его быстрой фрагментации (дезинтеграции) с образованием дисперсных частиц, катализирующих рост углеродного продукта [45-47]. Интенсивное накопление углеродного структурированного продукта на катализаторе приводит к резкому увеличению массы образца, что и наблюдается на кинетической кривой. Вторая фаза данного процесса связана с отложением углеродного материала, и ее анализ позволяет рассчитать удельную скорость накопления продукта. Из табл. 2 следует, что добавление вольфрама во всех случаях приводит к увеличению скорости отложения углеродного продукта на 10–70%, по сравнению с реперным образцом 100Ni.

Для наглядности на рис. 4 показано, как влияет содержание вольфрама в сплаве на продолжительность ИП. Видно, что данная зависимость не является линейной и характеризуется выраженным минимумом в области 4–6 мас. %. В этом диапазоне процесс УЭ для сплавов Ni–W протекает наиболее эффективно. Дальнейшее повышение концентрации вольфрама до 8–10 мас. % приводит к увеличению ИП почти в 2 раза, что го-

Образец	Продолжительность ИП – 100%, мин	Удельная скорость накопления УНМ*, мг/мин	Выход УНВ, г/г <sub>Ni</sub>
100Ni	16	17.4	18.5
99.5Ni-0.5W	22	19.1	19.4
99Ni-1W	29	23.2	22.5
98Ni-2W	25	25.6	24.8
96Ni-4W	22	28.9	29.8
94Ni-6W	24	26.6	28.4
92Ni-8W	34	23.0	21.7
90Ni-10W	28	20.2	21.1

**Таблица 2.** Кинетические характеристики процесса накопления УНМ на модельных сплавах (1 – *x*)Ni–*x*W в реакции разложения ДХЭ при 600°С

\* Измерена в интервале 30-120 мин.



**Рис. 4.** Зависимость продолжительности ИП от содержания вольфрама в исходном сплаве.

ворит о затрудненном характере протекания дезинтеграции сплава.

На рис. 5 приведена диаграмма, демонстрируюшая зависимость скорости накопления углеродного продукта в ходе фазы интенсивного роста УНВ (30-120 мин). Как следует из диаграммы, добавление вольфрама оказывает промотирующий эффект на каталитическую активность никеля, увеличивая скорость роста УНВ на 10-70%. Обращает на себя внимание экстремальный характер зависимости скорости роста УНВ от содержания вольфрама. Максимальная скорость зафиксирована для образца 96Ni-4W. Этот образец также демонстрирует наибольший удельный выход углеродного продукта, отнесенный к количеству никеля в сплаве (29.8 г/г<sub>Ni</sub>). Это практически в 1.5 раза превышает производительность образца сравнения 100Ni (18.5 г/г<sub>Ni</sub>). Дальнейшее увеличение концентрации вольфрама приводит к обратному эффекту снижения выхода углеродного материала. Таким образом, на основании кинетических данных можно заключить, что существует оптимальный диапазон содержания вольфрама в составе сплава Ni-W с максимумом около 4 мас. %. Подобная картина. свидетельствующая о промотирующем эффекте малых концентраций второго металла, также наблюдалась нами для других бинарных сплавах никеля, например,  $Ni_{1-x}$ -Mo<sub>x</sub> [48] и  $Ni_{1-x}$ -Pt<sub>x</sub> [49].

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о синтезе углеродных материалов с использованием никель-вольфрамовых катализаторов. В то же время в работе [34] были охарактеризованы углеродные наноструктуры, полученные на катализаторе Ni–W/SiO<sub>2</sub> в качестве побочного продукта в реакции сухого риформинга метана. Материал был представлен длинными нитями, по структуре представляю-



**Рис. 5.** Зависимость скорости накопления УНВ в ходе разложения ДХЭ при  $600^{\circ}$ С от содержания вольфрама в сплаве (1 - x)Ni-xW.

щими собой многостенные углеродные нанотрубки. Однако в данном примере вольфрам играл роль добавки, подавляющей процесс отложения углерода. В нашем же случае введение вольфрама в небольшой концентрации способствовало заметному усилению каталитической способности никеля в синтезе углеродного материала как целевого продукта. Полученный результат позволяет поставить вольфрам в один ряд с такими эффективными промотирующими добавками как палладий, хром и молибден [48, 50, 51].

#### Исследование образцов УНВ методами РЭМ и ПЭМ

Анализ морфологии и вторичной структуры углеродных материалов был произведен при помощи методов электронной микроскопии. На рис. 6 приведена подборка снимков РЭМ синтезированных углеродных наноматериалов. В качестве примера показаны образцы УНВ, полученные на сплавах Ni–W с содержанием вольфрама 1, 4 и 8 мас. %. Для оставшихся образцов данные не приводятся, поскольку они не имеют значительных отличий. Из снимков видно, что морфология образцов представлена преимущественно углеродными нитями разной длины. Диаметр нитей находится в диапазоне 200–500 нм.

Вторичная структура углеродных образцов во всех случаях является сегментной. Термин "сегментированные" был предложен ранее для углеродных нитей с регулярным чередованием графеновых пакетов, имеющих различную плотность упаковки [27, 52]. На снимках можно также видеть металлические частицы, встроенные в структуру углеродных нитей. Наблюдаемые частицы выполняют функцию активных центров, на кото-



**Рис. 6.** Снимки РЭМ образцов УНВ–99Ni–1W (a, 6), УНВ-96Ni–4W (b, r) и УНВ-92Ni–8W (d, e), полученных при разложении ДХЭ (600°С, 2 ч) на соответствующих сплавах.

рых происходит рост углеродных наноструктур. Формирование каталитических частиц происходило спонтанно в ходе дезинтеграции исходного сплава под действием углеродной эрозии. Каждая дисперсная частица сплава Ni–W, отделившаяся от массивного предшественника, впоследствии служит катализатором разложения молекул ДХЭ с образованием HCl и твердофазного продукта – УHB.

Сравнивая структуру и устройство образцов УНВ, полученных на катализаторах с разным содержанием вольфрама, следует отметить, что принципиальной разницы между ними не наблюдается (рис. 6). Заметим, что углеродные нити могут одновременно расти в нескольких направлениях — от двух до четырех и даже более. В таких случаях одна частица является центром зарождения и формирования сразу нескольких углеродных нановолокон. Все наблюдаемые нити имеют сегментную структуру, при этом некоторые характеризуют-ся весьма рыхлой упаковкой (рис. 6е).

Для детального исследования первичной структуры углеродных нановолокон был использован метод просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 7 представлены характерные снимки углеродного материала, синтезированного на наиболее активном сплаве 96Ni-4W. На снимках ПЭМ также хорошо видна сегментная структура нитей, представленная массивом из параллельных "чешуек", между которыми располагается графитоподобная масса с более рыхлой упаковкой. На рис. 76-7г крупным планом показаны металлические частицы размером 200-300 нм, имеющие различную геометрическую форму. Очевидно, что морфология активной частицы зависит от количества углеродных нитей, одновременный рост которых она осуществляет.



**Рис. 7.** Морфология активных частиц и первичная структура углеродных нитей в осставе образца УНВ, полученного в результате разложения ДХЭ на сплаве 96Ni–4W (600°C, 2 ч).



Рис. 8. Тонкая структура углеродных нановолокон в составе образца УНВ-96Ni-4W.

Тонкое устройство сегментированных углеродных нитей можно наблюдать на рис. 8. Хорошо видно, что структура углеродных нитей сформирована из набора плотных графеновых пакетов ("чешуек"), между которыми располагается более рыхлый графитоподобный материал. Толщина чешуек, рассчитанная из снимков ПЭМ, варьирует в диапазоне от 15 до 40 нм, что соответствует примерно 45–120 слоям графена. На рис. 86 также стоит отметить флуктуацию плотности графитоподобной структуры не только в продольном, но и поперечном направлении. Таким образом, неравномерность упаковки графита в теле нитей проявляется в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Наличие характерных флуктуаций плотности упаковки графита свидетельствует об импульсном характере отложения углерода на поверхности активной частицы. В свою очередь, периодичный характер отложения графита связан с протеканием процессов хлорирования/дехлорирования на поверхности активных металлических частиц [27, 53]. Механизм карбидного цикла для случая разложения  $C_2H_4Cl_2$  можно описать следующим образом:



**Рис. 9.** Обзорные спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов УНВ, полученных при разложении ДХЭ за 2 ч при 600°С на сплавах: *1* – 100Ni; *2* – 98Ni–2W; *3* – 96Ni–4W; *4* – 94Ni–6W; *5* – 92Ni–8W.

$$Ni + C_2H_4Cl_2 = [Ni-C] + [Ni-Cl] + H,$$
 (I)

$$[Ni-C] = Ni + C, \tag{II}$$

$$[Ni-Cl] + H = Ni + HCl, \qquad (III)$$

$$[Ni-C] + 4H = CH_4.$$
 (IV)

На первом этапе происходит разложение молекул ДХЭ на поверхности каталитических частиц никеля (I), сопровождающееся образованием метастабильного карбидоподобного соединения [Ni-C] [15, 54]. Последующее разложение метастабильного карбидоподобного соединения (II) обуславливает диффузионный перенос атомов углерода в объеме металлической частицы к месту роста графитоподобных нитей. Протекание реакции (I) сопровождается появлением хемосорбированного хлора [Ni-Cl], который блокирует поверхность никеля, препятствуя дальнейшей хемосорбции молекул субстрата. На следующем этапе процесса (III) происходит "очищение" поверхности от хлора (дехлорирование) в результате его связывания с водородом, который присутствует в избытке в реакционной системе. Дехлорирование поверхности приводит к ее реактивации, тем самым обеспечивая возможность для разложения последующих "порций" углеродсодержащего субстрата. Побочная реакция (IV) представляет собой частичную газификацию углерода с образованием примеси метана в составе газофазных продуктов.

Чередование процессов хлорирования/дехлорирования, протекающих на поверхности катализатора, объясняет возникновение дискретного (прерывистого) характера диффузии атомов углерода к местам формирования фазы графита [53, 55, 56]. Таким образом, наличие хлора в реакционной системе является основной причиной формирования углеродных нитей с ярко выраженной сегментированной структурой [20, 27].

#### Исследование образцов УНВ методом КР-спектроскопии

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), в отличие от методов микроскопии, позволяет получить усредненную, объемную информацию о структуре углеродных материалов. КР-спектры первого порядка образцов УНВ, полученных в результате разложения ДХЭ (рис. 9), характеризуются наличием линий G в области ~1597 см<sup>-1</sup>, соответствующих разрешенным колебаниям  $E_{2g}$  гексагональной решетки графита [57]. Также в спектрах присутствуют линии D ~ 1344 см<sup>-1</sup> и D<sub>2</sub> ~ 1617 см<sup>-1</sup>, связанные с "дыхательной" модой  $A_{1g}$ , которая становится КР-активной в результате двухэтапного процесса рассеяния электронов с участием дефектов или границ кристалла [58–60].

Линии  $D_3 \sim 1540 \text{ см}^{-1}$  и  $D_4 \sim 1200 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие аморфному углероду и разупорядоченной решетке графита или полиенов [61] и характерные для сажи и родственных углеродсодержащих материалов, имеют средние относительные интенсивности  $I_{D_3/G} \sim 0.2$  и  $I_{D_4/G} \sim 0.15$ . Для описания линий второго порядка использовали стандартный набор линий 2D, D + D<sub>2</sub>, 2D<sub>2</sub> и G\* ~ D<sub>4</sub> + D. Каждая из линий 2D, D + D<sub>2</sub> аппроксимируется двумя линиями с сильно отличающейся полушириной HWHM ~100 и ~320 см<sup>-1</sup>, что может коррелировать как с неоднородностью структуры углеродного нановолокна, так и характеризовать процесс его роста.

Как видно из табл. 3, при увеличении концентрации вольфрама в составе сплава (1 - x)Ni-xW меняется соотношение интенсивностей  $I_D/I_G$ , однако эти изменения происходят в небольшом интервале: от 1.62 до 1.93. Соотношение  $I_D/I_G$ определяет латеральный размер кластеров  $(L_a)$ , который можно оценить, исходя из известного соотношения  $I_D/I_G \sim C_1 L_a^2$ , где коэффициент  $C_1 =$ = 0.0055 (514.5 нм) [59]. Результаты расчетов показывают, что размеры кластеров  $L_a$  варьируют в очень узком диапазоне 17.1–18.7 Å (табл. 3). Это позволяет заключить, что введение вольфрама в состав сплава не оказывает существенного влияния на характер отложения каталитического углерода.

Следует отметить, что доля аморфного углерода при введении вольфрама в состав сплава значительно снижается, о чем можно судить по заметному уменьшению соотношения  $I_{D_3/G}$  (с 0.23)

Образец УНВ	Соотношение интенсивностей полос			Латеральный размер
	$I_{\rm D}/I_{\rm G}$	$I_{\mathrm{D}_3}/I_{\mathrm{G}}$	$I_{\rm 2D}/I_{\rm G}$	кластера ( <i>L<sub>a</sub></i> ), Å
YHB-100Ni	1.82	0.23	0.16	18.2
YHB-98Ni-2W	1.93	0.10	0.23	18.7
YHB-96Ni-4W	1.62	0.10	0.21	17.1
YHB-94Ni-6W	1.69	0.14	0.22	17.5
YHB-92Ni-8W	1.78	0.15	0.23	18.0

**Таблица 3.** Зависимость параметров  $I_D/I_G$ ,  $I_{D_3}/I_G$  и  $I_{2D}/I_G$  от содержания вольфрама в составе исходных сплавов (1-x)Ni-xW

до 0.10–0.15) при синхронном увеличении интенсивности линий второго порядка  $I_{2D}/I_G$  (табл. 3). Таким образом, введение вольфрама в малой концентрации (2–4 мас. %) в состав сплава Ni–W приводит к подавлению параллельного процесса образования некаталитических форм углерода, который преимущественно является аморфным. Этот вывод хорошо согласуется с литературными данными [35, 36], где было показано, что добавление вольфрама к никелю (катализатор Ni<sub>17</sub>W<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) подавляет нежелательный процесс отложения аморфного углерода (снижение количества кокса в 77 раз по сравнению с катализатором Ni/SiO<sub>2</sub>).

Высокая степень разупорядоченности структуры углеродных нитей и большое количество дефектов и "пропусков" в упаковке графеновых слоев во многом определяют текстурные характеристики получаемого углеродного материала. По данным метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (БЭТ) удельная поверхность полученных образцов УНВ находится в диапазоне 300–400 м<sup>2</sup>/г, при этом объем пор достигает значения 0.8 см<sup>3</sup>/г.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были синтезированы образцы пористых сплавов (1 - x)Ni-xW с содержанием вольфрама от 0.5 до 10 мас. % и изучены в качестве предшественников катализатора для разложения ДХЭ по механизму карбидного цикла. Установлено, что добавление вольфрама приводит к некоторому замедлению процесса углеродной эрозии сплава Ni–W, протекающей в ходе индукционного периода реакции. В то же время введение вольфрама ведет к интенсификации роста углеродного продукта во второй фазе процесса, когда завершается сталия дезинтеграции сплава и формирования активных частиц, играющих роль активных центров роста УНВ. Найдено, что добавление малых количеств вольфрама к никелю способствует увеличению его производительности до 1.5 раз. Отмечается выраженная куполообразная зависимость скорости накопления УНВ от концентрации вольфрама, имеющая максимум в области 4 мас. %. Таким образом, вольфрам следует отнести к числу эффективных добавок М, используемых в составе сплавов Ni—M для повышения активности никеля и стабилизации его работы.

Примечательно, что добавление вольфрама в состав катализатора практически не влияет на морфологию и структуру получаемого углеродного материала. Во всех случаях углеродный продукт представлен нитями субмикронного диаметра с ярко выраженной сегментированной структурой. Возникновение столь необычной структуры объясняется наличием хлора в реакционной системе, который привносит периодические пертурбации в характер диффузии и отложения углерода. По данным КР-спектроскопии добавка вольфрама приводит к снижению доли аморфного углерода, имеющего некаталитическое происхождение. Углеродный продукт, образующийся в результате каталитической переработки 1,2-дихлорэтана на сплавном катализаторе Ni–W, характеризуется развитой поверхностью и по-ристостью ( $S_{\rm E9T}$  = 300–400 м<sup>2</sup>/г,  $V_{\rm пор}$  = 0.5–0.8 см<sup>3</sup>/г), что делает его привлекательным компонентом для создания функциональных материалов и композитов.

Таким образом, цикл работ в области каталитической переработки хлоруглеводородов, начатый под руководством Буянова Романа Алексеевича, продолжается и сегодня. Мы верим, что в скором будущем практически важным результатом этих работ явится создание эффективного катализатора и технологии утилизации многокомпонентных хлорорганических отходов с получением ценного углеродного наноматериала, востребованного на рынке наукоемкой продукции.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1). Синтез и рентгенофазовый анализ образцов пористых наносплавов произведен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00414).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.Н. Серкову и М.Н. Волочаева за помощь в исследовании образцов методами электронной микроскопии.

Анализ физико-химических свойств образцов был проведен с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов". Исследование образцов методом ПЭМ было проведено с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д., Бабенко В.С. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 4. С. 1021.
- 2. *Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 207.
- 3. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Афанасьев А.Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 477.
- Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 1. С. 37.
- 5. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 7. С. 675.
- 6. *Чесноков В.В., Буянов Р.А.* // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2005. Т. 4. С. 75.
- 7. Пат. RU 2093228 C1, 1997.
- 8. *Карташов Л.М., Коблов А.А., Ткач Д.В.* // Вестник МИТХТ. 2007. № 6. Т. 2. С. 35
- 9. Демина Т.Я., Шаяхметова Л.Р. // Вестник ОГУ. 2005. Т. 2. С. 10.
- 10. Garside M. Global production capacity of vinyl chloride monomer 2018 and 2023. Режим доступа: https://www.statista.com/statistics/1063677/globalvinyl-chloride-monomer-production-capacity/
- 11. Flid M.R., Kartashov L.M., Treger Y.A. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 216.
- Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кавалерская Н.Е., Маслаков К.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 410.
- Генцлер А.Г., Симагина В.И., Нецкина О.В., Комова О.В., Цыбуля С.В., Абросимов О.Г. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 66.
- Рябошапка Д.А., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Харланов А.Н., Маслаков К.И., Камаев А.О., Шумянцев А.В., Липатова И.А., Школьников Е.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 55.
- Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 4. С. 598.
- Liu S., Martin-Martinez M., Alvarez-Montero M., Arevalo-Bastante A., Rodriguez J.J., Gomez-Sainero L.M. // Catalysts. 2019. V. 9. № 9. P. 733.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

- Martino M., Rosal R., Sastre H., Diez F.V. // Appl. Catal. B: Environ. 1999. V. 20. P. 301.
- Legawiec-Jarzyna M., Srebowata A., Juszczyk W., Karpinski Z. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 224. P. 171.
- Srebowata A., Juszczyk W., Kaszkur Z., Sobczak J.W., Kepinski L., Karpinski Z. // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 319. P. 181.
- 20. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Чувилин А.Л. //Докл. АН. 2002. Т. 386. № 1. С. 65.
- Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 916.
- Mishakov I.V., Chesnokov V.V., Buyanov R.A., Chuvilin A.L. // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 76. № 2. P. 361.
- Keane M.A., Jacobs G., Patterson P.M. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 302. P. 576.
- Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Буянов Р.А., Ведягин А.А., Володин А.М. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 4. С. 557.
- 25. Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Дмитриев С.В., Мельгунов М.С., Буянов Р.А. // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 18.
- 26. Бауман Ю.И., Кенжин Р.М., Володин А.М., Мишаков И.В., Ведягин А.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С. 157.
- Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bauman Y.I., Shubin Y.V., Buyanov R.A. // Carbon Nanofibers: Synthesis, Applications and Performance. 2018. P. 77.
- Lobiak E.V., Shlyakhova E.V., Bulusheva L.G., Plyusnin P.E., Shubin Yu.V., Okotrub A.V. // J. Alloys Compounds. 2015. V. 621. P. 351.
- 29. *Jang E., Park H.K., Choi J.H., Lee C.S.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2015. V. 36. P. 1452.
- 30. *Zhang Q., Liu Y., Hu L., Qian W., Luo G., Wei F. //* New Carbon Mater. 2008. V. 23. P. 319.
- Sheng J., Yi X., Li F., Fang W. // Reac. Kinet. Mech. Catal. 2010. V. 99. P. 371.
- 32. Yang R., Du X., Zhang X., Xin H., Zhou K., Li D., Hu C. // ACS Omega. 2019. V. 4. № 6. P. 10580.
- Li M.Q., Ma Y.L., Ma X.X., Sun Y.G., Songet Z. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 20. P. 10907.
- 34. Yusuf M., Farooqi A.S., Alam M.A., Keong L.K., Hellgardt K., Abdullah B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021.
- 35. Zhang S., Shi C., Chen B., Zhang Y., Qiu J. // Catal. Commun. 2015. V. 69. P. 123.
- Vroulias D., Gkoulemani N., Papadopoulou C., Matralis H. // Catal. Today. 2020. V. 355. P. 704.
- Allahyarzadeh M.H., Aliofkhazraei M., Rezvanian A.R., Torabinejad V., Sabour Rouhaghdam A.R. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 307. P. 978.
- Pan G.Y., Ma Y.L., Ma X.X., Sun Y.G., Lv J.M., Zhang J.L. // Chem. Eng. J. 2016. V. 299. P. 386.
- 39. *Brauer G.* / Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie: In Drei Bänden. 1978. 2113 p.
- 40. *Powder Diffraction File*. PDF\_2/Release 2009: International Centre for Diffraction Data, USA.
- 41. Nolze G., Kraus W. // Powder Diffr. 1998. V.13. P. 256.

- 42. *Cullity B.D.* Elements of X-Ray Diffraction. 2nd ed. Massachusetts, USA: Addison–Wesley Publishing Company, 1978.
- 43. Krumm S. // Mater. Sci. Forum. 1996. V. 228–231.
   № 1. P. 183.
- 44. Mishakov I.V., Bauman Yu.I., Korneev D.V., Vedyagin A.A. // Top. Catal. 2013. V. 56. № 11. P. 1026.
- 45. *Grabke H.J.* // Mater. Corros. 2003. V. 54. № 10. P. 736.
- Jarrah N.A., Li F., van Ommen J.G., Lefferts L. // J. Mater. Chem. 2005. V. 5. P. 1946.
- Slabbert G.A., Mulaudzi F.M.L., Cornish L.A., Papo M.J., Morudu V., Zhang J. // J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 2013. V. 113. P. 81.
- Bauman Y.I., Rudneva Y.V., Mishakov I.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Korneev D.V., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A., Buyanov R.A. // Heliyon. 2019. V. 5. P. e02428.
- Bauman Y.I., Mishakov I.V., Rudneva Y.V., Popov A.A., Rieder D., Korneev D.V., Serkova A.N., Shubin Y.V., Vedyagin A.A. // Catal. Today. 2020. V. 348. P. 102.
- Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Серкова А.Н., Громов А.А. //Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 4. С. 473.
- Rudneva Y.V., Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Bauman Y.I., Mishakov I.V., Korenev S.V., Vedyagin A.A. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 782. P. 716.

- 52. Бауман Ю.И., Руднева Ю. В., Мишаков И.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Ведягин А.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 371.
- 53. Бауман Ю.И., Лысакова А.С., Руднев А.В., Мишаков И.В., Шубин Ю.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 7-8. С. 31.
- 54. *Буянов Р.А., Мишаков И.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 2. С. 219.
- 55. Chambers A., Baker R.T.K. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 1621.
- Bauman Y.I., Shorstkaya Y.V., Mishakov I.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Korneev D.V., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A. // Catal. Today. 2017. V. 293–294. P. 23.
- Nemanich R.J., Solin S.A. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 392.
- Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126.
- Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095.
- Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L. // Chem. Mater. 1990. V. 2. P. 557.
- Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. // Carbon. 2005. V. 43. P. 1731.

# Catalytic Properties of Bulk Alloys (1 - x)Ni-xW in the Decomposition of 1,2-Dichloroethane to Obtain the Carbon Nanomaterials

I. V. Mishakov<sup>1, \*</sup>, Y. I. Bauman<sup>1</sup>, A. R. Potylitsyna<sup>1, 2</sup>, Y. V. Shubin<sup>2, 3</sup>, P. E. Plyusnin<sup>2, 3</sup>, V. O. Stoyanovskii<sup>1</sup>, and A. A. Vedyagin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis, Lavrent'eva Ave, 5, 630090 Novosibirsk, Russia <sup>2</sup>Novosibirsk State University, str. Pirogova, 2, 630090 Novosibirsk, Russia <sup>3</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Lavrent'eva Ave, 3, 630090 Novosibirsk, Russia \*e-mail: mishakov@catalysis.ru

The work is devoted to the search for effective catalysts for the processing of chlorine-substituted hydrocarbons to obtain carbon nanomaterials. A series of porous nanoalloys (1 - x)Ni-xW with a tungsten content from 0.5 to 10 wt % was synthesized by the coprecipitation method. All samples are single-phase solid solutions based on a face-centered cubic (fcc) nickel lattice and have a spongy structure. The kinetics of carbon erosion of bulk alloys (1 - x)Ni-xW during interaction with a reaction medium containing 1,2-dichloroethane vapors at 600°C has been studied. This process is accompanied by rapid disintegration of alloys with the formation of active particles of the growth of carbon nanofibers (CNFs). The addition of tungsten leads to an increase in the activity of nickel in the synthesis of CNFs by 10–70%. The highest yield of CNFs for 2 h of reaction (29.8 g/g<sub>Ni</sub>) is observed for the Ni–W alloy (4 wt %). The structural and morphological features of the obtained carbon product have been investigated. Electron microscopy data indicate the formation of carbon filaments with a pronounced segmented structure. Raman spectroscopy data revealed that the addition of tungsten helps to reduce the fraction of amorphous carbon in the product. According to the data of low-temperature nitrogen adsorption, the specific surface area of the carbon nanomaterial is  $300-400 \text{ m}^2/g$ .

**Keywords:** nickel, tungsten, porous nanoalloys, 1,2-dichloroethane, carbon nanofibers, segmented structure, carbide cycle mechanism

УДК 544.47:544.431.8

Посвящается одному из основателей Института Катализа СО РАН, выдающемуся ученому и патриоту своей страны Роману Алексеевичу Буянову

# НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА НИКЕЛЕ

© 2022 г. М. М. Слинько<sup>*a*,</sup> \*, А. Г. Макеев<sup>*b*</sup>, В. Ю. Бычков<sup>*a*</sup>, В. Н. Корчак<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия <sup>b</sup>ФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет вычислительной математики и кибернетики, Ленинские Горы, Москва, 119992 Россия

\*e-mail: slinko@polymer.chph.ras.ru Поступила в редакцию 25.06.2021 г. После доработки 16.07.2021 г. Принята к публикации 16.07.2021 г.

Статья посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию автоколебательных режимов и волновых явлений в реакции окисления СО на никелевой фольге. Впервые изучен новый тип пространственных структур, которые наблюдаются при атмосферном давлении в изотермических условиях и механизм возникновения которых обусловлен процессами окисления—восстановления катализатора. В работе построена 3D распределенная математическая модель, которая описывает изменение цвета и распространение кинетических волн окисления—восстановления никеля в проточном реакторе. Показано, что основной причиной возникновения и распространения волновых явлений в реакции окисления СО на никеле является наличие градиента концентрации кислорода в объеме проточного реактора за счет влияния процесса массопереноса на скорость реакции.

**Ключевые слова:** окисление CO, никель, автоколебания, волны, 3D математическое моделирование **DOI:** 10.31857/S0453881122010099

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что реакция окисления СО на металлах интенсивно изучалась в течение многих десятилетий, автоколебания скорости реакции окисления СО на никеле были обнаружены совсем недавно [1]. Причина заключалась в том, что в отличие от колебательных режимов скорости реакции окисления СО на металлах платиновой группы автоколебания скорости реакции окисления СО на никелевой фольге наблюдаются не в избытке кислорода, а при использовании смесей с избытком СО, которые ранее активно не исследовали. Другой особенностью данной системы является то, что автоколебания скорости реакции сопровождаются волновыми процессами на поверхности катализатора [2].

Впервые волновые явления были зафиксированы в 1975 г. в реакции окисления аммиака на Pt-проволоке [3]. Тепловые (неизотермические) волны возникали за счет распространения по ней диффузионного или кинетического режима протекания реакции при локальном возбуждении системы. При этом усредненная температура Ptпроволоки оставалась неизменной за счет поддержания постоянного тока с помощью электротермографа [4]. Сейчас известны как тепловые, так и кинетические волновые явления. Кинетические волны наблюдались до настоящего времени только на гранях монокристаллов металлов в условиях высокого вакуума [5]. Наибольшее разнообразие пространственно-временных структур, возникающих за счет особенностей механизма реакции, а именно: однородные колебания, реакционные фронты, бегущие и стоячие волны, спиральные волны, "химическая турбулентность", было зафиксировано в высоком вакууме с помощью метода фотоэмиссионной электронной микроскопии (РЕЕМ) при протекании реакции окисления СО на грани монокристалла Pt(110) [6].

При атмосферном давлении были обнаружены, в основном, тепловые волны, которые регистрировали методом инфракрасной термографии

Сокращения и обозначения: УЧП — уравнения в частных производных; ОДУ — обыкновенные дифференциальные уравнения; CSTR — реактор идеального смешения.

[7]. В реакциях окисления CO,  $H_2$ , NH<sub>3</sub> на нанесенных и массивных металлических катализаторах были зафиксированы неизотермические бегущие волны, "горячие пятна" и "дышащие" структуры [7]. В последнее время для изучения пространственных структур при атмосферном давлении был успешно применен метод визуального наблюдения за состоянием поверхности металлических катализаторов в ходе колебательных реакций [8]. Этот метод оказался наиболее информативен в случае пространственных структур во время колебаний скорости реакций окисления на никелевых и кобальтовых катализаторах, для которых существует значительное различие в цветах восстановленной (светлый цвет) и окисленной (темный цвет) поверхностей металла [1, Визуальное наблюдение за цветом поверхности катализатора позволило обнаружить бегущие волны в реакции окисления метана [8], этана [9] и пропана [10]. Спиральные волны и режим "поверхностной турбулентности" были зафиксированы в ходе реакции окисления СО [11] и С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> [12] на кобальтовом катализаторе. Использование методов термогравиметрии (ТГА) совместно с online масс-спектрометрическим анализом газовой фазы [8], рентгеновской дифракции и рентгенофазового анализа (РФА) для изучения колебаний скорости реакции окисления метана [13], а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в режиме *in situ* для анализа свойств колебаний скорости реакции окисления пропана [14] на никелевых катализаторах показало, что механизм колебаний обусловлен периодическими процессами окисления-восстановления катализатора. Применение импульсного метода к изучению автоколебаний скорости реакции окисления метана на Ni позволило исключить тепловую природу данного явления [15].

Автоколебания скорости реакции окисления СО кроме Ni наблюдались также на Co [11] и Cu [16]. Если сравнивать три металла, то период колебаний скорости реакции окисления CO на никеле был самым большим, поэтому эта система наиболее удобна для исследования волновых явлений на поверхности катализатора. Настоящая работа посвящена детальному изучению распространения фронтов окисления и восстановления в ходе колебаний скорости реакции окисления CO на никелевой фольге и математическому моделированию данного явления.

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию окисления СО изучали в проточном кварцевом реакторе со внутренним диаметром 6 мм. Состав газа на выходе из реактора непрерывно измеряли с помощью квадрупольного масс-спектрометра OmniStar GSD 301 ("Pfeiffer Vacuum", Германия). Реактор был помещен в печь специальной конструкции, которая позволяла визуально следить за цветом поверхности в ходе протекания реакции и фиксировать изменение цвета катализатора и образование поверхностных пространственных структур с помощью видеокамеры Canon EOS 70D. В качестве катализатора использовали никелевую фольгу ( $5.5 \times 3 \times$ 0.5 мм) со встроенной термопарой хромель—алюмель. Особенности приготовления катализатора и детали эксперимента изложены в работе [1].

Колебания скорости реакции окисления СО были обнаружены в интервале температур газовой смеси  $500-590^{\circ}$ С, содержащей 40% СО и 10% О<sub>2</sub> в Не. Диапазон концентраций реагентов, при которых фиксировали колебания, был небольшим. При составе смеси 45% СО и 5% О<sub>2</sub> в Не уже отмечалось устойчивое стационарное состояние. Смеси с высокими концентрациями кислорода не использовали из-за близости к пределу воспламенения смеси кислорода в СО.

Визуальное наблюдение за цветом поверхности никелевой фольги показало, что во время колебательного режима происходит периодическая смена цвета поверхности. Цвет восстановленной металлической поверхности светлый с желтоватым оттенком. Процесс зарождения волны окисления начинается в большинстве случаев в правом верхнем углу никелевой фольги. Во время распространения волны окисления цвет никелевой пленки меняется. Он зависит от интерференции между светом, отраженным от низа и верха оксидной пленки [17]. Связь цвета поверхности никелевой фольги с толщиной окисной пленки никеля обсуждалась в работе [1].

При температуре газа 520°С на предварительно окисленном катализаторе наблюдаемые колебания скорости реакции были практически регулярными, период колебаний составлял 8 мин (рис. 1а). При данной температуре газовой смеси система длительное время находится в низкоактивном состоянии и периодически переходит в высокоактивное состояние, но затем быстро возвращается обратно. Рисунок 2 демонстрирует снимки поверхности в разные моменты колебательного режима, представленного на рис. 1а. Фотографии, сделанные в моменты времени 1–3, показывают процесс окисления катализатора, который заключается в увеличении толщины оксидной пленки, что видно по смене цветов побежалости. Скорость реакции при этом остается все время близкой к минимальной. В момент времени 4 в нижнем правом углу начинается процесс зарождения волны восстановления, которая распространяется по поверхности никеля и охватывает всю площадь пластины в точке 9, соответствующей максимуму скорости реакции на полностью восстановленном катализаторе. Точки 10-13 характеризуют волну окисления соломен-



**Рис. 1.** Зависимость свойств колебаний скорости реакции окисления СО на никеле от температуры газа в реакторе при скорости подачи реакционной смеси 20 мл/мин и температуре газа 520 (а), 540 (б), 550 (в) и 570°С (г).

ного цвета, которая возникает в правом верхнем углу и довольно быстро захватывает всю никелевую пластину, при этом скорость образования  $CO_2$  резко падает, что указывает на сильное снижение скорости реакции за счет формирования поверхностного оксида никеля. Далее протекает длительный процесс глубинного окисления катализатора (точки 14—16), и цикл колебаний завершается. Видеофильм с записью движения волн при температуре 520°С представлен в дополнительном материале, файл ESM-1.mp4.

С повышением температуры газовой смеси до 550°С период колебаний уменьшается, и форма колебаний становится более сложной (рис. 1б и 1в). Изменение формы колебаний связано с замедлением движения фронта волны окисления и его возможной остановкой в ряде моментов времени, что сказывается и на регулярности колебаний.

В табл. 1 показано, как температура газовой смеси влияет на период колебаний. Из таблицы следует, что период колебаний сначала уменьшается, а затем начинает увеличиваться. Такая сложная и довольно необычная зависимость периода колебаний от температуры газа обусловлена изменением характера волновых процессов, которые происходят в ходе колебаний скорости реакции. Начиная с температуры газа 560°С волна окисления не всегда может распространяться

на всю площадь фольги. Она останавливается, покрывая только часть пластины, а затем возвращается назад. Из рис. 3 видно, как меняется состояние поверхности катализатора в ходе колебаний скорости реакции при температуре газа 570°С. В некоторые моменты времени фронт движения волны окисления прекращает свое распространение (точки 1, 2 и 15, 16), приводя к возникновению ступеньки на кривой изменения скорости реакции образования СО2 и к более длительному нахождению каталитической системы в состоянии высокой активности, что вызывает увеличение периода колебаний. Из рис. 3 также следует, что с ростом температуры газовой смеси цвет границы фронта окисления становится все более темным, и скорость его распространения по поверхности катализатора уменьшается. Это показывает, что при повышении температуры газа в реакторе окисление начинает затрагивать более глубинные слои никеля, в результате чего скорость распространения фронта волны окисления замедляется. Видеофильм с соответствующими экспериментальными данными приведен в дополнительном материале, файл ESM-2.mp4.

Надо отметить, что состав реакционной смеси содержит избыток СО. Одной из причин остановки фронта волны окисления при повышении температуры газа может быть нехватка кислорода в



**Рис. 2.** Различные состояния поверхности в разные моменты колебательного режима при температуре газовой смеси 520°С и скорости ее подачи 20 мл/мин. Вверху – фотографии поверхности никелевой пластины в разные моменты колебательного цикла. Внизу – изменения скорости реакции в ходе колебательного цикла. Цифрами показаны моменты времени, которые соответствуют приведенным выше фотографиям поверхности катализатора.

реакторе из-за увеличения скорости реакции. Об этом свидетельствует следующий факт: возрастание скорости подачи реакционной смеси с 20 до 30 мл/мин при 570°С приводит к тому, что остановка фронта волны окисления прекращается, волна окисления охватывает всю площадь никелевой фольги, и период колебаний соответственно уменьшается.

Если скорость распространения волны окисления снижается с повышением температуры газа, то скорость распространения волны восстановления, напротив, увеличивается. При 590°С никелевая фольга восстанавливается практически мгновенно, причем волна восстановления начинается не только в нижней части фольги, но и в ее верхней части.

Таблица 1. Зависимость периода колебаний от температуры газовой смеси

Температура, °С	Период колебаний, мин
520	8.2
530	5.1
540	3.5
550	2.6
560	3.2
570	4.9

Форма колебаний и характер волновых явлений существенно зависят от начального состояния катализатора. На предварительно восстановленном катализаторе колебания возникают при более низкой температуре газа в реакторе (500°С) и имеют совсем другую форму, как видно из рис. 4. В отличие от предварительно окисленного катализатора (рис. 1а), вышеуказанная система более длительное время находится в состоянии с высокой активностью, где поверхность никеля полностью восстановлена. Скорость движения фронта волны восстановления при 500°С минимальна и составляет всего 0.05–0.1 см/с. тогда как при температуре газа 590°С процесс восстановления всей пластины происходит практически мгновенно.

## 3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

Для понимания причин и механизма возникновения волновых явлений в ходе реакции окисления СО на никеле необходимо проведение математического моделирования. Для решения этой задачи требуется создание распределенных математических моделей типа реакция—диффузия, учитывающих градиенты концентраций реагентов реакции на поверхности, в объеме катализатора, а также в газовой фазе. Такие модели представляют собой систему уравнений в част-



**Рис. 3.** Различные состояния поверхности в разные моменты колебательного режима при температуре газовой смеси 570°С и скорости ее подачи 20 мл/мин. Вверху – фотографии поверхности никелевой пластины в разные моменты колебательного цикла. Внизу – изменения скорости реакции в ходе колебательного цикла. Цифрами показаны моменты времени, которые соответствуют приведенным выше фотографиям поверхности катализатора.

ных производных, которые используют точечную кинетическую модель, описывающую свойства локального осциллятора.

# 3.1. Точечная модель колебаний скорости реакции окисления СО на никеле

В качестве точечной модели колебаний скорости реакции окисления СО в настоящей работе будет применяться математическая модель, разработанная ранее [2]. В ее основе лежит механизм Ленгмюра—Хиншельвуда для реакции окисления СО:

$$O_2 + 2Ni_s \rightarrow 2Ni_s - O,$$
 (I)

$$CO + Ni_s \rightarrow Ni_s - CO,$$
 (II)

$$Ni_s - CO \rightarrow Ni_s + CO_{gas},$$
 (III)

$$Ni_s - O + Ni_s - CO \rightarrow CO_{2gas} + 2Ni_s,$$
 (IV)

и модель колебаний скорости реакции S.–T.–М. (Sales, Turner, Maple [18]), учитывающая стадии образования и разложения поверхностного окисла:

$$Ni_s - O \rightarrow Ni_s O,$$
 (V)

$$Ni_s O \rightarrow Ni_s - O.$$
 (VI)

Здесь  $Ni_s$  — атом поверхности никеля,  $Ni_s$ —O и  $Ni_s$ —CO — адсорбированные атомы кислорода и CO, а обозначение  $Ni_s$ O относится к поверхностному оксиду никеля.

Для описания изменения цвета никеля в ходе колебаний были добавлены стадии диффузии кислорода в объем катализатора и обратно:

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

$$\text{Ni}_{s} - \text{O} \rightarrow \text{Ni}_{v}\text{O},$$
 (VII)

$$Ni_v O \rightarrow Ni_s - O,$$
 (VIII)

где  $Ni_vO$  обозначает кислород, растворенный в приповерхностном слое катализатора.

Локальное колебательное поведение системы может быть описано в рамках следующей точечной модели, соответствующей механизму (I)–(VIII):

h

$$\frac{d\theta_{\rm O}}{dt} = 2k_1 P_{\rm O_2} \theta_*^2 - k_4 \theta_{\rm O} \theta_{\rm CO} - k_5 \theta_{\rm O} + k_6 \theta_{\rm ox} - R_{\rm O_1,v} = f_1, \quad d\theta_{\rm CO}/dt = R_{\rm CO}^{\rm ads} - k_3 \theta_{\rm CO} - R_4 \theta_{\rm O} \theta_{\rm CO} = f_2, \quad d\theta_{\rm ox}/dt = k_5 \theta_{\rm O} - k_6 \theta_{\rm ox} = f_3, \\ \frac{d\theta_{\rm O,v}}{dt} = R_{\rm O,v}/n_{\rm L} = f_4.$$
(1)



**Рис. 4.** Колебания скорости реакции окисления СО на восстановленной никелевой фольге при температуре газовой смеси 500°С, скорость потока 20 мл/мин.

Переменными модели являются концентрации адсорбированного кислорода ( $\theta_{O}$ ), адсорбированного моноксида углерода ( $\theta_{CO}$ ), поверхностного оксида ( $\theta_{ox}$ ) и подповерхностного кислорода ( $\theta_{O,v}$ );  $\theta_* = 1 - \theta_O - \theta_{CO} - \theta_{ox}$  — концентрация пустых адсорбционных центров;  $n_L$  — число монослоев в объеме Ni, в которые может проникать атомарный кислород. Скорость адсорбции СО вычисляли по формуле:

$$R_{\rm CO}^{\rm ads} = k_2 P_{\rm CO} \theta_* / \left( \theta_* + K_{\rm CO} (1 - \theta_*) \right),$$

которая предполагает наличие предадсорбционного состояния;  $K_{\rm CO}$  – безразмерный параметр в модели Кислюка (при расчетах используется  $K_{\rm CO} = 0.02$ ). Скорость обмена атомами кислорода между поверхностью и объемом катализатора рассчитывали по формуле:

$$R_{\mathrm{O,v}} = k_7 \theta_{\mathrm{O}} (1 - \theta_{\mathrm{O,v}}) - k_8 \theta_{\mathrm{O,v}} \theta_*^2.$$

Значения констант скоростей реакций  $k_j$ (j = 1, ..., 8) вычисляли из уравнения Аррениуса:  $k_j = k_j^0 \exp(-E_j/RT_c)$ , где  $k_j^0$  – предэкспонента, с<sup>-1</sup>;  $E_j$  – энергия активации, Дж/К;  $T_c$  – температура катализатора, К; R – универсальная газовая постоянная. Предэкспоненты для процессов адсорбции  $k_i^0$  (i = 1, 2) определяли из кинетической теории газов по формуле:

$$k_i^0 = s_i \left(2\pi m_i k_{\rm B} T_{\rm g}\right)^{-0.5} \left(N_{\rm S}\right)^{-1},\tag{2}$$

где  $s_i$  — коэффициент прилипания;  $m_i$  — молекулярная масса, кг;  $k_{\rm B}$  — константа Больцмана, Дж/К;  $T_{\rm g}$  — температура газа, К;  $N_{\rm S}$  — число адсорбционных центров на единице площади катализатора, узлов/м<sup>2</sup>.

Изменение температуры катализатора в процессе автоколебаний, которое наблюдается в экспериментах, можно описать с помощью следующего простого уравнения:

$$dT_{c}/dt = a_{1}(T_{g} - T_{c}) + a_{2}R_{CO_{2}},$$
 (3)

где  $R_{\rm CO_2} = k_4 \Theta_0 \Theta_{\rm CO}$  – скорость реакции образования CO<sub>2</sub>;  $a_1 = h_{\rm c} S_{\rm c} / (W_{\rm c} C_{\rm p,c})$ ,  $a_2 = \Delta H (S_{\rm c} N_{\rm S} / N_{\rm A}) / / (W_{\rm c} C_{\rm p,c})$ ;  $N_{\rm A}$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $\Delta H = 283$  кДж/моль – теплота реакции образования CO<sub>2</sub>;  $W_{\rm c}$  – масса катализатора;  $S_{\rm c}$  – площадь поверхности катализатора;  $C_{\rm p,c}$  – теплоемкость катализатора, Дж г<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>;  $h_{\rm c}$  – эффективный коэффициент теплообмена между катализатором и газом, Дж м<sup>-2</sup> К<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Были вычислены и использованы следующие значения параметров  $a_1$  и  $a_2$ :  $a_1 = 0.56757$  с<sup>-1</sup>,  $a_2 = 5.7154 \times 10^{-3}$  К.

Модель реактора идеального смешения (CSTR) получается, если к уравнениям (1) и (3) добавить следующие уравнения для парциальных давлений:

$$dP_{O_2}/dt = (P_{O_2}^{in} - P_{O_2})FV^{-1} - \sigma k_1 P_{O_2} \theta_*^2,$$
  

$$dP_{CO}/dt = (P_{CO}^{in} - P_{CO})FV^{-1} - \sigma (R_{CO}^{ads} - k_3 \theta_{CO}), \quad (4)$$
  

$$dP_{CO_2}/dt = -P_{CO_2}FV^{-1} + \sigma R_{CO_2},$$

где V – объем реактора; F – скорость подачи смеси газа,  $F = F_n \times T_g/300$ ;  $P_{O_2}^{in}$  и  $P_{CO}^{in}$  – парциальные давления реагентов на входе в реактор;  $\sigma = k_{\rm B}T_{\rm g}N_{\rm S}S_{\rm c}/V$ . Модель CSTR, определяемая уравнениями (1)-(4), была изучена в работе [2], однако она не может описать наблюдаемые в экспериментах волновые явления в процессе автоколебаний. Целью настояшей работы является построение более сложной распределенной модели, которая учитывает диффузию реагентов в газовой фазе. Можно ожидать, что при атмосферных давлениях в высокореакционном состоянии реакция идет в диффузионном режиме. Ранее было показано, что в реакции окисления СО на грани Pd(100) диффузионный режим протекания реакции в высокоактивном состоянии может возникать даже при меньших давлениях, т.е. при более быстрой диффузии реагирующих веществ в газовой фазе [19].

#### 3.2. Распределенная математическая модель для описания волновых явлений в реакции окисления СО на никеле

Пространственно-распределенная модель предполагает, что проточный реактор представляет собой прямоугольный параллелепипед размеров  $L_x \times L_y \times L_z$ . Плоский прямоугольный катализатор размеров  $L_x^{\text{cat}} \times L_y^{\text{cat}}$  расположен в центре реакционной камеры (см. рис. 5). В экспериментальной установке реакция протекает с обеих сторон тонкой пластины катализатора. Свойство симметрии по осям у и z относительно центральной оси реактора при расчетах позволяет рассматривать только четверть реактора. При этом предполагается, что толщина пластины катализатора ничтожно мала. Двумерная поверхность катализатора обозначена как  $\Omega_{cat}$ ; эта область расположена в центре нижней стенки камеры реактора, что соответствует z = 0. Газовая смесь поступает через левую сторону реактора при x = 0 и покидает его через противоположную правую сторону при  $x = L_x$ . Изменение локальных концентраций компонент газовой смеси можно описать следующими уравнениями в част-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022



**Рис. 5.** Неоднородное пространственное распределение парциальных давлений  $O_2$  и  $CO_2$  в реакторе при диффузионном режиме протекания реакции в момент времени t = 125 с при  $T_g = 843$  К. Вверху показано распределение кислорода в газовой фазе, слева — вертикальный разрез, вид сбоку; справа — горизонтальный разрез вблизи поверхности катализатора, вид сверху. Внизу слева представлено распределение продукта реакции  $CO_2$  в газовой фазе (вертикальный разрез). Внизу справа приведен "снимок" поверхности никеля (вид сверху). Волна окисления (темный цвет) движется слева направо.

ных производных (УЧП) типа реакция-диффузия-конвекция для трехмерной области:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u\nabla C_i + \nabla \cdot [D_i \nabla C_i] + W_i^{\text{reac}}, \qquad (5)$$

где  $C_i = C_i(x, y, z)$  – молярная концентрация компоненты *i* (*i* = 1,2,3 для O<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>, соответственно); *u* – вектор скорости газовой смеси;  $D_i$  – эффективные коэффициенты диффузии. Рассматривали плоское ламинарное течение газа с малой вязкостью:  $u_x = FL_x/V$ ,  $u_y = u_z = 0$ . Парциальные давления определяли из соотношений:  $P_i(x, y, z) = RT_gC_i(x, y, z)$ . Каталитические реакции трактовали как источники (стоки) частиц газа, находящиеся на границе  $\Omega_{cat}$ . Значения  $W_i^{reac}(t, x, y, z = 0)$ вычисляли из пространственно-распределенной версии кинетических уравнений (1):

$$\frac{\partial \theta_{\rm O}}{\partial t} = f_1(x, y, \theta_{\rm O}, \theta_{\rm CO}, \theta_{\rm ox}, \theta_{\rm O,v}),$$

$$\frac{\partial \theta_{\rm CO}}{\partial t} = f_2(x, y, \theta_{\rm O}, \theta_{\rm CO}, \theta_{\rm ox}, \theta_{\rm O,v}),$$

$$\frac{\partial \theta_{\rm ox}}{\partial t} = f_3(x, y, \theta_{\rm O}, \theta_{\rm CO}, \theta_{\rm ox}, \theta_{\rm O,v}),$$

$$\frac{\partial \theta_{\rm O,v}}{\partial t} = f_4(x, y, \theta_{\rm O}, \theta_{\rm CO}, \theta_{\rm ox}, \theta_{\rm O,v}).$$
(6)

Здесь значения переменных  $\theta_0$ ,  $\theta_{CO}$ ,  $\theta_{ox}$  и  $\theta_{O,v}$  зависят от пространственных переменных

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

 $(x, y) \in \Omega_{cat}$ . Скорости адсорбции в уравнениях (6) определяются парциальными давлениями  $P_{O_2} = RT_gC_1(x, y, z)$  и  $P_{CO} = RT_gC_2(x, y, z)$  вблизи поверхности катализатора. Значения  $W_1^{cat}$  и  $W_2^{cat}$ находили как разности потоков адсорбции и десорбции (для  $O_2$  и CO, соответственно), а значение  $W_3^{cat}$  есть скорость образования CO<sub>2</sub>. Реакции в газовой фазе не учитывали, поэтому  $W_i^{reac} = W_i^{reac}(t, x, y, z) \equiv 0$  при  $(x, y, z) \notin \Omega_{cat}$ . На левой и правой границе реактора использовали граничные условия Данквертса, другие стенки реактора считали непроницаемыми. Значения давле-

ний на входе в реактор  $P_i^{\text{in}} = RT_g C_i^{\text{in}}$  определяются условиями проведения эксперимента.

Для вычисления коэффициентов диффузии частиц разного сорта в многокомпонентной газовой смеси применяли уравнения Вильке и Фуллера–Шеттлера–Гиддингса:

$$D_{i,j} = D_{j,i} = 3.16 \times 10^{-8} \frac{T_g^{1.75}}{P_A \left( (\Sigma v)_i^{1/3} + (\Sigma v)_j^{1/3} \right)^2} \times \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}, \quad D_i = (1 - c_i) \left( \sum_{j=l(j\neq i)}^4 \frac{c_j}{D_{i,j}} \right)^{-1}, \\ c_i = C_i / (C_1 + C_2 + C_3 + C_4).$$

№	Стадия	$k_i^0$ , [c <sup>-1</sup> ] или [c <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	<i>Е</i> <sub>i</sub> , кДж/моль
Ι	О <sub>2</sub> адсорбция	$s_1 = 0.7$	0
II	СО адсорбция	$s_2 = 0.7$	0
III	СО десорбция	$2 \times 10^{15}$	127
IV	СО <sub>2</sub> образование	$2 \times 10^{14}$	92
V	Ni <sub>s</sub> O образование	106	69
VI	Ni <sub>s</sub> O разложение	24	69
VII	Ni <sub>v</sub> O образование	1011	69
VIII	$Ni_vO$ разложение	10 <sup>11</sup>	90

Таблица 2. Значения параметров для точечной кинетической модели [2]

Таблица 3. Используемые при моделировании физические параметры системы

Параметр	Ед. изм.	Значение
$P_{\rm CO}^{\rm in}$ — входное давление CO	Мбар	400
$P_{\mathrm{O}_2}^{\mathrm{in}}$ — входное давление $\mathrm{O}_2$	Мбар	100
$T_{\rm g}$ – температура газа	К	803-903
<i>F<sub>n</sub></i> – скорость подачи газа (норм. усл.)	м <sup>3</sup> /с	$5 \times 10^{-7}$
$N_{\rm s}$ – емкость поверхности Ni	узлы/м <sup>2</sup>	$1.5 \times 10^{19}$
$S_{\rm c}$ — площадь поверхности Ni	м <sup>2</sup>	$3.3 \times 10^{-5}$
<i>W</i> <sub>с</sub> – масса катализатора	Г	0.074

Здесь i = 1, ..., 4 для  $O_2$ , CO, CO<sub>2</sub> и Не соответственно; ( $\Sigma v$ )<sub>*i*</sub> — диффузионный объем компоненты *i*, м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>;  $M_i$  – молярная масса компоненты *i*, кг моль<sup>-1</sup>;  $P_A$  – общее давление (исполь- $P_{\rm A} = 10^3$ мбар). *i* = 4 зовали Значение соответствует инертному газу гелию, парциальное давление которого предполагается постоянным (500 мбар) и однородным по всему объему реактора. Лиффузию адсорбата на поверхности катализатора не учитывали. Специфика устройства реактора и условия проведения экспериментов позволили считать температуры газа постоянной заданной величиной. Значения параметров распределенной модели приведены в табл. 2 и 3.

Для численного решения уравнений (3), (5) и (6) распределенной модели применяли "метод прямых", в рамках которого УЧП были преобразованы в систему ОДУ (обыкновенных дифференциальных уравнений) путем дискретизации пространственных переменных и применения метода конечных объемов. Использовалась регулярная трехмерная сетка с кубическими ячейками размера *h*; объем реактора *V* был разделен на  $N_V = V/h^3$  контрольных объемов. Это приводило к необходимости численно решать систему ОДУ большой размерности, для чего применяли безматричный неявный многошаговый метод интегрирования с автоматическим выбором шага по времени.

#### 3.3. Результаты расчетов

С помощью распределенной модели были изучены автоколебания в реакторе размера  $15.5 \times 6 \times 6$  мм (длина × ширина × высота). При расчетах использовали пространственный шаг h = 0.1 мм, при этом всю поверхность катализатора размером  $5.5 \times 3$  мм разбивали на  $55 \times 30$  ячеек, а рассматриваемая система содержала 421 801 уравнений (для одной четверти объема реактора).

На рис. 5–7 приведены результаты расчетов при  $T_g = 843$  К. Рис. 5 и 6 соответствуют фиксированному моменту времени t = 125 с, а на рис. 7 показаны зависимости от времени средних значений поверхностных концентраций и парциальных давлений на выходе из реактора. Видеофильм, демонстрирующий результаты моделирования автоколебаний при температуре газа 843 К, представлен в дополнительном материале, файл ESM-3.mp4.

В момент времени t = 125 с наблюдается высокая скорость реакции, что отражено на рис. 5, 6 и 76. В данный момент времени система находится в области, где скорость реакции определяется диффузией реагирующих веществ к наружной поверхности катализатора. Этому состоянию соответствует сильно неоднородное пространственное распределение парциальных давлений  $O_2$  и  $CO_2$  в реакторе, что можно увидеть на рис. 5. Здесь показаны вертикальные и горизонтальные разрезы для трехмерных распределений парциальных давлений. Локальное давление кислорода падает почти до нуля около дальнего (от входа в реактор) конца катализатора, при этом там наблюдается наиболее высокая скорость реакции (рис. 6а при  $x \approx 10$  мм). В это же время в самом начале катализатора давление кислорода во много раз выше (рис. 6а при  $x \approx 5$  мм). Ближняя ко входу в реактор часть катализатора оказывается в окисленном состоянии, что можно увидеть на "снимке" поверхности Ni на рис. 5. Здесь отмечается большое количество растворенного в объеме Ni кислорода ( $\theta_{O,v} > 0.4$ ). Для отображения состояния поверхности Ni строили двумерные распределения для разности  $\xi = \theta_{0,v} - \theta_*$ . Черный цвет соответствует  $\xi > 0.25$ , белый цвет —  $\xi \le 0$ . Предполагается, что увеличение  $\theta_{0,v}$  ведет к потемнению катализатора, в то время как возраста-



**Рис. 6.** Диффузионный режим протекания реакции при  $T_g = 843$  К в момент времени t = 125 с. (а) – Распределение парциальных давлений кислорода и продукта реакции CO<sub>2</sub> вблизи центральной оси *x* реактора над катализатором. Расположение катализатора показано в виде отрезка длиной 5.5 мм на горизонтальной оси рисунка. Значение пространственной координаты x = 0 (x = 15.5 мм) соответствует входу в реактор (выходу из реактора). (б) – Распределение концентраций  $\theta_*$  и  $\theta_{O,v}$  в середине поверхности катализатора вдоль центральной оси *x* реактора.

ние θ<sub>\*</sub> (числа "чистых" атомов Ni на поверхности) – к его осветлению.

Моделирование с помощью распределенной модели дает результаты, которые аналогичны экспериментально наблюдаемым явлениям. Автоколебания сопровождаются появлением и исчезновением кислорода, растворенного в приповерхностном объеме никелевого катализатора, что приводит к появлению волн окисления—восстановления Ni. Пространственные эффекты в проточном реакторе возникают из-за ограниченной скорости диффузии кислорода в объеме реактора.



**Рис.** 7. Автоколебания скорости реакции CO + O<sub>2</sub> на Ni, рассчитанные по распределенной модели при  $T_{\rm g}$  = 843 K. Показаны зависимости от времени для: (а) – средних значений концентраций  $\theta_{\rm CO}$ ,  $\theta_{\rm ox}$ ,  $\theta^*$  и  $\theta_{\rm O,v}$  (при этом значения  $\theta_{\rm O}$  близки к нулю); (б) – парциальных давлении O<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub> на выходе из реактора.

Отметим, что в механизме автоколебаний основную роль играют процессы, происходящие на поверхности катализатора, в том числе, процессы образования/разложения поверхностного оксида, в то время как наличие растворенного кислорода не оказывает значительного воздействия на механизм колебаний. Типичное значение скорости реакции в высокореакционном состоянии си-

стемы составляет до  $5 \times 10^3$  монослоев/с, поэтому заполнение нескольких десятков подповерхностных слоев атомами кислорода существенно не влияет на скорость реакции и динамическое поведение системы (учитывая достаточно большой период автоколебаний). Однако появление растворенного кислорода приводит к изменению цвета, а именно к "потемнению" катализатора, и визуально наблюдаемым волновым процессам. Отметим, что при больших значениях коэффициентов диффузии ( $D_i \rightarrow \infty$ ) решения распределенной модели совпадают с решениями модели CSTR. Модели типа CSTR предполагают полное перемешивание в реакторе и, следовательно, не описывают диффузионный режим, при котором скорость реакции лимитируется скоростью диффузии реагентов в объеме реактора. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что разработка распределенных моделей может стать необходимой для получения адекватного математического описания каталитических реакций при атмосферных и более высоких давлениях.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше экспериментальные данные показывают, что кинетические волны наблюдаются не только в условиях высокого вакуума, но и при атмосферном давлении. Если в условиях высокого вакуума колебательные режимы и бегущие волны могут быть связаны с перестройкой верхнего слоя металла, то при атмосферном давлении кинетические колебания и волновые процессы обусловлены периодическими процессами окисления-восстановления, которые затрагивают глубокие слои катализатора. Это является причиной различия в поведении бегущих волн. В условиях высокого вакуума концентрационные волны обычно распространяются с постоянной скоростью, которая всегда возрастает с повышением температуры катализатора, а при атмосферном давлении скорость продвижения фронта волны окисления может существенно замедляться с ростом температуры.

Результаты математического моделирования показывают, что основной причиной возникновения и распространения волновых явлений в реакции окисления СО на никеле является наличие градиента концентрации кислорода в объеме проточного реактора за счет влияния процесса массопереноса на скорость реакции.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1. ESM-1.mp4. Видеофильм с записью волновых процессов, наблюдавшихся на никелевой фольге при температуре газа 520°С, скорость подачи реакционной смеси 20 мл/мин. Видеофильм соответствует рис. 2.

2. ESM-2.mp4. Видеофильм с записью волновых процессов, наблюдавшихся на никелевой фольге при температуре газа 570°С, скорость подачи реакционной смеси 20 мл/мин. Видеофильм соответствует рис. 3.

3. ESM-3.mp4. Видеофильм с записью автоколебаний и волновых процессов, рассчитанных по распределенной модели при температуре газа 843 К. Видеофильм соответствует рис. 5–7.

Верхний ряд: показано распределение кислорода в газовой фазе, слева — вертикальный разрез, вид сбоку; справа — горизонтальный разрез вблизи поверхности катализатора, вид сверху.

Средний ряд: слева — распределение  $CO_2$  в газовой фазе, показан вертикальный разрез, вид сбоку; справа — изменение концентрации растворенного кислорода (жирная линия) и числа свободных узлов на поверхности Ni (черная тонкая линия).

Нижний ряд: слева — временная зависимость концентрации CO<sub>2</sub> на выходе из реактора; справа — динамическое поведение изменения цвета никелевой пластины.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Gordienko Yu.A., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2018. V. 148. P. 653.
- Makeev A.G., Peskov N.V., Slinko M.M., Bychkov V.Yu., Korchak V.N. // Top. Catal. 2020. V. 63. P. 49.
- 3. Мержанов А.Г., Барелко В.В., Курочка И.И., Шкадинский К.Г. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 6. С. 1114.
- 4. *Барелко В.В., Володин Ю.Е.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 1. С. 112.
- Slinko M.M., Jaeger N.I. Oscillating heterogeneous catalytic systems, V. 86. Eds. Delmon B. and Yates J.T., Elsevier, 1994.
- 6. Imbihl R., Ertl G. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 697.
- Luss D., Sheintuch M. // Catal. Today. 2005. V. 105. P. 254.
- Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Korchak V.N. // Surf. Sci. 2009. V. 603. P. 1680.
- Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2007. V. 119. P. 339.
- Kaichev V.V., Saraev A.A., Gladky A.Y., Prosvirin I.P., Blume R., Teschner D., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. P. 026001.
- Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Gorenberg A.Ya., Shashkin D.P., Korchak V.N. // Reac. Kinet. Mech. Catal. 2019. V. 128. P. 587.
- Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2007. V. 119. P. 339.
- Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Kaichev V.V., Shmakov A.N., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 1646.
- Kaichev V.V., Gladky A.Y., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I. // Surf. Sci. 2013. V. 609. P. 113.
- 15. Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Gorenberg A.Ya., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 2664.
- Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Gorenberg A.Ya., Korchak V.N. // Reac. Kinet. Mech. Catal. 2020. V. 129. P. 57.
- 17. *Рябухин А.Г., Новоселова Е.Г., Самарин И.М. //* Вестн. ЮУрГУ. 2005. № 10. С. 34.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022
- Sales B.C., Turner J.E., Maple M.B. // Surf. Sci. 1982. V. 114. P. 381.
- Makeev A.G., Slinko M.M. // Surf. Sci. 2020. V. 691. P. 121488.

# Nonlinear Phenomena during CO Oxidation over Ni

M. M. Slinko<sup>1</sup>, \*, A. G. Makeev<sup>2</sup>, V. Yu. Bychkov<sup>1</sup>, and V. N. Korchak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Science, Kosygina Str., 4, Moscow, 119991 Russia <sup>2</sup>Faculty of Computational Mathematics and Cybernetics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119992 Russia \*e-mail: slinko@polymer.chph.ras.ru

The paper is devoted to experimental and theoretical study of self-sustained oscillations and wave phenomena during CO oxidation over the Ni foil. For the first time, a new type of spatial structures has been studied, which are observed at atmospheric pressure under isothermal conditions and which arise due to the processes of oxidation-reduction of the catalyst. In this work, a 3D distributed mathematical model has been built, which describes the color change and the propagation of kinetic waves of oxidation-reduction of nickel in a flow-through reactor. It is shown that the main reason for the occurrence and propagation of wave phenomena in the reaction of CO oxidation on nickel is the presence of an oxygen concentration gradient in the volume of a flow-through reactor due to the effect of the mass transfer process on the reaction rate.

Keywords: CO oxidation, Ni, self-sustained oscillations, waves, 3D mathematical modelling

УДК 544.473-039.63,544.478.13

Посвящаем эту работу памяти Буянова Романа Алексеевича, нашего учителя и наставника, выдающегося русского ученого, истинного сына своего Отечества

# УГЛЕРОДНАЯ ЭРОЗИЯ МАССИВНОГО НИКЕЛЬ-МЕДНОГО СПЛАВА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2022 г. И. В. Мишаков<sup>а, b,</sup> \*, С. Д. Афонникова<sup>а, b</sup>, Ю. И. Бауман<sup>а</sup>, Ю. В. Шубин<sup>b, c</sup>, М. В. Тренихин<sup>d</sup>, А. Н. Серкова<sup>a</sup>, А. А. Ведягин<sup>a</sup>

<sup>а</sup>ФБГУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия <sup>b</sup>ФГАОУВО Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>с</sup>ФБГУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>d</sup>ФБГУН Центр новых химических технологий Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

\*e-mail: mishakov@catalysis.ru Поступила в редакцию 09.09.2021 г.

После доработки 20.09.2021 г.

Принята к публикации 20.09.2021 г.

Углеродная эрозия массивных металлов и сплавов в углеродсодержащей атмосфере может служить эффективным инструментом для направленного синтеза углеродных наноматериалов. В представленной работе синтезирована серия массивных сплавов Ni<sub>0.89</sub>Cu<sub>0.11</sub> (11 ат. % меди) методом механохимического сплавления металлических порошков в планетарной мельнице "Активатор 2S". Полученные образцы исследованы в качестве предшественников катализатора для синтеза углеродных нановолокон (УНВ) при 550°C из этилена. Изучено влияние времени активации на морфологию частиц и фазовый состав сплавов, а также кинетику роста и выход углеродного продукта в разложении C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Для наиболее активных образцов выход УНВ превысил 100 г/г<sub>кат</sub> за 30 мин реакции. С применением методов микроскопии исследован ранний этап процесса углеродных нитей происходит в течение краткого контакта образца с реакционной смесью (менее 1 мин), а полная дезинтеграция сплава наблюдается через несколько минут. Углеродный продукт представлен нановолокнами субмикронного диаметра с плотной "стопчатой" и коаксиально-конической упаковкой графеновых слоев. Материал характеризуется развитой удельной поверхностью (140–170 м<sup>2</sup>/г) и легким насыпным весом (менее 30 г/л).

Ключевые слова: никель, медь, массивные сплавы, механохимическое сплавление, этилен, углеродная эрозия, углеродные нановолокна

DOI: 10.31857/S045388112201004X

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Углеродные наноматериалы (УНМ) уже давно завоевали признание ученых всего мира как одно

из самых наукоемких и перспективных направлений развития нанотехнологии [1]. Разработка способов регулируемого синтеза УНМ, наравне с совершенствованием применяемых катализаторов, является важной современной задачей, решаемой на стыке знаний о катализе и материаловедении. Весомый вклад в развитие фундаментальных представлений и практических успехов в данном направлении внес член-корреспондент РАН Буянов Роман Алексеевич, предложивший механизм карбидного цикла (МКЦ) для описания процесса формирования углеродных нано-

Сокращения и обозначения: УНМ — углеродные наноматериалы; МКЦ — механизм карбидного цикла; ФХНР — "физико-химический наноразмерный робот"; УЭ — углеродная эрозия; УНТ — углеродные нанотрубки; УНВ — углеродные нановолокна; МХС — механохимическое сплавление; РФА — рентгенофазовый анализ; ОКР — область когерентного рассеяния; РЭМ — растровая электронная микроскопия; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; ИП — индукционый период.

структур на металлических катализаторах [2–4]. Отличительной особенностью работ, проводимых в Институте катализа под руководством Буянова Р.А., была их нацеленность на изучение механизма каталитического синтеза углеродных материалов и способов управления такими технологиями [5]. В своих последних работах Роман Алексеевич активно развивал концепцию так называемого "физико-химического наноразмерного робота" (ФХНР), в которой в качестве наноробота рассматривается мультифункциональная каталитическая частица никеля, одновременно отвечающая за разложение углеродсодержащего субстрата и атомно-молекулярную "сборку" углеродных наноструктур [6-8]. Успех дальнейшего развития науки в этой области может быть связан с поиском новых путей "программирования" таких нанороботов с целью получения углеродных наноструктур с желаемым набором характеристик.

Катализаторы на основе никеля, пожалуй, стоит отнести к наиболее популярным системам. применяемым на практике для получения УНМ различного типа [9, 10]. В свою очередь, среди сплавных биметаллических катализаторов Ni-M особенно выделяются никель-медные сплавы как наиболее активные, стабильные и доступные по цене [11–13]. Способы синтеза никель-медных катализаторов разнообразны и зачастую сводятся к получению наноразмерных частиц сплава Ni-Cu и их стабилизации на поверхности различных носителей (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и т.д.) [14-16]. К традиционным недостаткам нанесенных катализаторов можно отнести спекание металлических наночастиц в ходе восстановительной обработки при высокой температуре; ограниченный выход углеродного продукта вследствие скорой дезактивации частиц неоптимального размера, а также трудность удаления примеси минерального компонента (носителя) из состава полученного углеродного материала.

Существует ли способ синтеза катализатора, в котором все активные частицы "от рождения" имели бы нужный состав и оптимальный размер, определяющий максимальную эффективность работы катализатора в конкретных реакционных условиях? И здесь нам на помощь приходит явление углеродной эрозии (УЭ) массивных металлов и сплавов, известное своей способностью медленно разрушать материал стенок промышленных реакторов, выполненных из стали или никелевых сплавов [17-19]. Проблема связана с тем, что железо и никель при температуре 400-800°C способны растворять углерод [20], который затем осаждается в виде графитоподобной фазы в области межблочных границ, приводя к разрушению поликристаллической структуры изделия [21]. В результате дезинтеграции массивного сплава система переходит в иное качество, определяемое возникновением большого количества дисперсных частиц (фрагментов сплава), катализирующих рост нитевидных форм углерода [22-24].

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

Принято считать, что процесс углеродной эрозии (в зарубежной литературе – "Metal dusting" – распыление металла) является очень медленным и характеризуется продолжительным индукционным периодом, длящимся сотни часов [21, 25]. В то же время при использовании таких коксогенных углеводородов, как бутадиен [24, 26] или этилен [27, 28], а также коррозионно-агрессивных хлорзамешенных углеводородов [29, 30] процесс полного разрушения массивного сплава может происходить в течение нескольких часов и даже минут. В данном случае массивный сплав (например, Ni-M) можно рассматривать как предшественник катализатора, формирующегося в результате спонтанной дезинтеграции сплава в реакционных условиях [31].

Следует отметить, что феномен УЭ в последнее время все чаще используется для целенаправленного синтеза различных углеродных наноматериалов, включая нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), а также гибридных металл-углеродных композитов и катализаторов [27, 32, 33]. Данный подход оказался особенно эффективным в случае каталитического разложения хлорзамещенных углеводородов (1,2-дихлорэтан, трихлорэтилен и др.) и отходов на их основе с получением УНВ [29, 34]. Было показано, что в результате быстрой дезинтеграции микродисперсных сплавов Ni-М формируются активные частицы близкого размера, на которых в дальнейшем осуществляется переработка хлоруглеводородов в углеродные нити с уникальной сегментированной структурой [35, 36]. Такой "самоорганизующийся катализатор", формирующийся под воздействием углеродсодержащей реакционной среды, оказался чрезвычайно стабильным и производительным по сравнению с традиционными нанесенными системами [31].

В предлагаемой статье рассмотрен пример использования (в качестве предшественника катализатора) массивных сплавов Ni–Cu (11 ат. % меди), получаемых методом механохимического сплавления порошков индивидуальных металлов в планетарной мельнице. В качестве реакционноспособного углеводорода выбран этилен. Изучено влияние времени активации композитов на их морфологические особенности и каталитическую активность в синтезе УНВ. Подробно исследована ранняя стадия процесса углеродной эрозии сплавов Ni–Cu, в ходе которой зарождаются и формируются активные частицы, катализирующие рост углеродных нитей.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Исходные реагенты

Для приготовления массивных Ni–Cu-сплавов применяли порошок никелевый ПНК-УТЗ по ГОСТ 9722-97 (НПО "РУСРЕДМЕТ") и порошок медный ПМС-1 по ГОСТ 4960-2009 (ООО "СПЕЦПОСТАВКА"). При проведении каталитических экспериментов использовали этилен ("в. ч.") по ГОСТ 24975.1 ("Нижнекамскнефтехим"), а также аргон и водород высокой чистоты.

# Синтез и характеристики предшественников катализаторов

Серия сплавов Ni–Cu (предшественники катализатора) была получена методом механохимического сплавления (МХС) с использованием планетарной мельницы Активатор 2S (ООО "Активатор", Россия). Перед началом синтеза готовили предварительную смесь (премикс) путем смешения порошков никеля и меди в весовом соотношении Ni/Cu = 88/12. Далее навеску премикса в количестве 10 г загружали в стальной барабан (V= 250 мл) вместе с мелющими шарами (340 г), выполненными из нержавеющей стали. Диаметр мелющих тел составлял 5 мм. Отношение массы шаров к массе мелющих тел во всех опытах было равно 340/10 = 34 г/г.

Регулировку частоты врашения барабанов и платформы осуществляли при помощи промышленного инвертора частоты VF-S15 ("Toshiba", Индонезия). Частота врашения барабанов составляла 449 об/мин, центральной оси – 956 об/мин. Расчетное ускорение мелющих тел было равным 784 м/ $c^2$  (~80 g). В ходе активации применяли водяное охлаждение барабанов во избежание перегрева. Время активации (сплавления) композита варьировали в интервале от 3 до 11 мин. В процессе эксперимента барабаны подвергали периодической остановке через 3, 5, 7, 9 мин для отбора проб в количестве ~100 мг и последующего исследования их морфологии и фазового состава. По окончании процедуры МХС барабаны разгружали на воздухе, полученные образцы Ni-Cu-сплавов отделяли от мелющих тел при помощи сита и взвешивали.

Для удобства серия образцов сплавов была обозначена следующим образом: NiCu\_x/y, где  $x = D_{\rm MT}$  (диаметр мелющих тел),  $y = \tau$  (время активации).

#### Исследование кинетики накопления углеродного продукта

Исследование кинетики накопления углеродного продукта на катализаторе проводили в режиме реального времени с использованием проточной гравиметрической установки, оснащенной весами Мак-Бена. В корзинку из вспененного кварца помещали навеску массивного сплава в количестве  $1.50 \pm 0.02$  мг, подвешивали за кварцевую пружину и загружали в проточный кварцевый реактор. Далее образец нагревали в потоке аргона до температуры реакции (550°С). Скорость нагрева составляла 10°С/мин. По достижении заданной температуры образец приводили в контакт с реакционной смесью следующего состава: этилен (18 об. %), водород (59 об. %), аргон (остальное). Общая скорость подачи реакционной смеси — 66 л/ч. Изменение массы образца, происходящее в результате отложения углеродного продукта, регистрировали каждые 2 мин при помощи катетометра. Время каталитического эксперимента составляло 30 мин. По окончании эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры в потоке аргона. Полученный образец углеродного материала выгружали, взвешивали и рассчитывали удельный выход УНВ в граммах на грамм катализатора (г/г<sub>кат</sub>). Также для всех образцов УНВ была измерена насыпная плотность (г/л).

#### Физико-химические методы исследования образцов

Рентгенофазовый анализ (РФА) проволили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ("Shimadzu", Япония) с излучением СиКа (Ni-фильтр) при длине волны 1.54178 Å. Для определения фазового состава выполняли сканирование в диапазоне углов 20 от 20° до 100° с шагом 0.05°. Идентификацию фаз выполняли с использованием данных из картотеки PDF [37]. Для более точного расчета параметров ячейки осуществляли сканирование в диапазоне углов  $2\theta = 140^{\circ} - 147^{\circ}$  с шагом  $0.05^{\circ}$  и временем накопления в одной точке 10 с. Параметры кристаллической ячейки твердых растворов определяли по положению рефлекса 331. пользуясь программой PowderCell 2.4 [38]. Средний размер кристаллитов (область когерентного рассеяния, ОКР) вычисляли по уширению рефлексов 111, 200 и 220, используя уравнение Шеррера [39]. Расчет ОКР и описание дифракционных рефлексов функцией Пирсона проводили с помощью программы WinFit 1.2.1 [40]. Кристаллографические параметры для чистых металлов (Ni и Cu) были взяты из базы данных JCPDS-PDF [41].

Вторичную структуру массивных сплавов и морфологию углеродного продукта исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JSM-6460 ("JEOL", Япония) при увеличении от 1.000 до 100.000 раз. Первичную структуру углеродного продукта изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM 2100 ("JEOL", Япония, ускоряющее напряжение – 200 кВ, разрешение – 0.14 нм).

Текстурные характеристики полученных образцов углеродных наноматериалов определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Изотермы адсорбции измеряли при 77 К на автоматизированном приборе ASAP-2400 ("Micromeritics", США). Предварительную дегазацию образцов УНВ проводили при температуре 250°С в течение 6 ч.



**Рис. 1.** Эволюция морфологии частиц образца сплава Ni–Cu в ходе механохимической активации в течение: (а–в) – 0 мин (исходный премикс); (г–е) – 5 мин (образец NiCu\_5/5); ж–и – 11 мин (образец NiCu\_5/11). Данные РЭМ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

# Исследование морфологии и фазового состава образцов массивных сплавов

На первом этапе работы было изучено влияние времени активации смеси (Ni + Cu) в планетарной мельнице на вторичную структуру, морфологию и фазовый состав получаемых образцов. На рис. 1 приведены микрофотографии РЭМ для исходной смеси порошков никеля и меди (премикс, снимки 1а-1в) и образцов сплавов, прошедших активацию в течении 5 мин (снимки 1г-1е) и 11 мин (снимки 1ж-1и) в одинаковых условиях. Очевидно, что морфология частиц порошка в составе образца претерпевает значительные изменения в ходе механического воздействия. Вторичная структура исходного премикса представлена агломератами неправильной формы, состоящими из множества спеченных между собой первичных частиц, размер которых не превышает 2-3 мкм (рис. 1в). Размер агломератов варьирует в очень широких пределах, что можно видеть на обзорном снимке (рис. 1а).

Из рис. 1г–1е следует, что 5-минутная процедура механохимического сплавления приводит к кардинальным изменениям морфологии частиц в

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

составе порошка. В результате активации частицы расплющиваются с образованием характерных пластин толщиной в несколько микрон. Поверхность таких пластин можно назвать условно гладкой, с наличием характерных наплывов, возникающих в результате пластической деформации металла (рис. 1е) [42-44]. Сопоставление снимков (а) и (г) на рис. 1 показывает, что в ходе механического воздействия частицы порошка заметно укрупняются по сравнению с исходным премиксом. Увеличение времени активации образца до 11 мин также вызывает достаточно сильные изменения в морфологии: полностью исчезает пластинчатая форма частиц, наряду с явным уменьшением среднего размера агломератов. На поверхности вторичных частиц отмечается большое количество очень мелких кристаллитов, что, по-видимому, является свидетельством вторичной агломерации частиц (рис. 1и) [42]. Отметим, что наблюдаемые тенденции в изменении размера и морфологии частиц активируемого биметаллического композита хорошо согласуются с литературными данными [43, 44]. В ходе активации композита, состоящего из смеси пластичных металлов, вначале частицы расплющиваются при соударении с мелющими телами, образуя слои-



**Рис. 2.** Дифрактограммы в областях  $2\theta = 20^{\circ} - 100^{\circ}$  (a) и ~145° (рефлекс 331) (б) образцов Ni–Cu, приготовленных методом МХС при различном времени активации т: 1 - 0 (премикс); 2 - 3; 3 - 7; 4 - 11 мин.

стую структуру (пластины), а в дальнейшем подвергаются разрушению с образованием высокодисперсного порошка [44].

На рис. 2 и в табл. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа для серии образцов Ni–Cu, отличающихся продолжительностью процедуры МХС (3, 7 и 11 мин активации).

Сопоставляя дифрактограммы для премикса (рис. 2a, кривая *I*) и образца NiCu\_5/3 (рис. 2a, кривая *2*), следует отметить наличие индивидуальных фаз никеля и меди в обоих образцах. Об этом свидетельствует неизменный параметр ячейки никеля (a = 3.524(1) Å, табл. 1) и присутствие характерных "плеч" в районе  $2\theta \sim 43^{\circ}$  и 50°, соответствующих примесной фазе Cu (гранецентрированной кубической (ГЦК)). Полученный результат говорит об отсутствии фазы взаимодействия — твердый раствор Ni–Cu не образуется. Тем не менее, в результате 3-минутной активации дифракционные пики значительно уширяются, что особенно хорошо заметно в области дальних углов (рис. 26, кривая 2). Размер ОКР при этом уменьшается почти в 3 раза (с 52 до 18 нм, табл. 1).

При увеличении времени активации до 7– 11 мин картина качественно меняется – происходит образование твердого раствора Ni–Cu на основе ГЦК-решетки никеля. В пользу этого вывода говорит исчезновение рефлексов, принадлежащих фазе меди, а также характерное смещение рентгеновских пиков в область малых углов. Наиболее отчетливо данный сдвиг можно наблюдать

	Условия приготовления						
Образец	<i>D</i> <sub>мт</sub> , мм	τ, мин	доп. условия обработки	Параметр ячейки, Å	ОКР, нм	Фазовый состав	
Премикс	—	—	_	3.525	52	Смесь фаз Ni и Cu	
NiCu_5/3	5	3	_	3.524	18	Смесь фаз Ni и Cu	
NiCu_5/7	5	7	_	3.531	10	Твердый раствор Ni–Cu Следы NiO	
NiCu_5/11	5	11	-	3.534	8	Твердый раствор Ni–Cu Следы NiO	
*VHB_NiCu_5/7_550C_1'	5	7	<i>t</i> <sub>p</sub> = 1 мин; <i>T</i> = 550°С	3.532	26	Графит Твердый раствор Ni–Cu	

Таблица 1. Рентгенометрические характеристики полученных образцов по данным РФА

Примечание. *D*<sub>мт</sub> – диаметр мелющих тел (стальные шары); *t*<sub>p</sub> – время контакта образца с реакционной смесью при 550°С. \* Привес углерода в образце составил 99% (от массы навески сплава).

Прочерки означают отсутствие информации.



**Рис. 3.** Влияние времени активации ( $\tau$ ) сплава Ni–Cu на кинетику накопления углеродного продукта (а) и удельный выход УНВ за 30 мин реакции (б): *1* – премикс; *2* –  $\tau$  = 11 мин; *3* –  $\tau$  = 3 мин; *4* –  $\tau$  = 9 мин; *5* –  $\tau$  = 5 мин; *6* –  $\tau$  = 7 мин. Условия реакции: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar, *T* = 550°C.

в области рефлекса 331 (2 $\theta \sim 145^{\circ}$ , рис. 26, кривые *3* и *4*). Параметр кристаллической ячейки при этом возрастает с 3.525 до 3.531–3.534 Å (табл. 1). Также следует отметить постепенное уменьшение среднего размера кристаллита (ОКР) с увеличением времени активации (до 8–10 нм, табл. 1). Согласно литературным данным термодинамических ограничений растворимости меди в никеле нет, поскольку система Ni–Cu характеризуется непрерывным рядом растворов [45].

Как видно из дифрактограмм 3 и 4 (рис. 2а), образование сплава Ni–Cu также сопровождается возникновением дополнительных рефлексов в области  $2\theta \sim 38^{\circ}$  и  $62^{\circ}$ . Эти пики относятся к фазе оксида никеля (NiO). Образование примеси оксида никеля в образцах можно объяснить частичным окислением активированной поверхности сплава, происходящим в результате хемосорбции кислорода при контакте свежеприготовленного образца с воздухом.

Таким образом, метод механохимического сплавления порошков металлов в планетарной мельнице позволяет за сравнительно короткое время ( $\tau > 3$  мин) получать массивный никельмедный сплав (твердый раствор Ni–Cu на основе никеля). Данный способ является одностадийным, безотходным и не требует высокотемпературной обработки. Приготовленные образцы массивных сплавов Ni–Cu в дальнейшем были испытаны в качестве предшественников катализатора в реакции разложения этилена с образованием углеродных нановолокон.

#### Каталитическое разложение этилена на массивных сплавах Ni–Cu

На следующем этапе были изучены кинетические закономерности реакции разложения этиле-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

на на полученных сплавах с образованием УНВ. Еще раз подчеркнем, что данные образцы являются предшественниками катализатора, так как в результате интенсивной углеродной эрозии происходит их дезинтеграция с образованием большого количества дисперсных частиц, катализирующих дальнейший рост УНВ по механизму карбидного цикла [46].

На рис. 2а представлены кинетические кривые для процесса накопления углеродного продукта на катализаторе, снятые в режиме реального времени. Время взаимодействия с реакционной смесью для всех образцов составляло 30 мин. В качестве сравнения также был испытан образец премикса, не подвергавшийся процедуре МХС (рис. 3а, кривая *1*).

Результаты показывают, что продолжительность сплавления оказывает решающее влияние на каталитическую способность образца Ni–Cu. Так, без активации производительность образца (премикса) оказывается минимальной: он быстро дезактивируется, о чем говорит скорый выход кинетической кривой на плато (рис. 3а, кривая *I*); достигнутый выход УНВ не превышает 25 г/г<sub>кат</sub> (рис. 36, табл. 2). Полученный результат объясняется отсутствием стабилизирующего действия меди на каталитическую активность никеля, поскольку в составе премикса металлы не взаимодействуют [47].

В то же время видно, что использование даже кратковременной активации (3 мин) позволяет резко увеличить скорость роста углеродного продукта на сплаве (рис. 3а, кривая *3*), что приводит к возрастанию удельного выхода УНВ до 72.1 г/г<sub>кат</sub> (табл. 2). Столь заметный рост каталитической активности, по-видимому, может быть связан с более тесным взаимодействием никеля и меди, что способствует легкому образованию сплава в восста-

Образец	Время активации (τ), мин	Удельная скорость накопления УНВ*, %/мин	Прирост массы навески, %	Выход УНВ, г/г <sub>кат</sub>
УНВ_Премикс	0	70	2200	22.0
YHB_NiCu_5/3	3	260	7210	72.1
YHB_NiCu_5/5	5	380	10020	100.2
YHB_NiCu_5/7	7	400	10840	108.4
YHB_NiCu_5/9	9	290	8780	87.8
YHB_NiCu_5/11	11	240	7030	70.3

Таблица 2. Влияние времени активации композита {Ni + Cu} на скорость роста УНВ и удельный выход УНВ в разложении этилена при 550°С и времени реакции 30 мин

\* Рассчитано по кинетическим кривым в интервале времени 5-20 мин реакции.

новительной атмосфере при температуре реакции.

При повышении времени активации сплава до 7 мин (образец NiCu 5/7) достигается максимально высокая скорость роста УНВ (табл. 2); производительность катализатора NiCu 5/7 за 30 мин реакции составила 108.4 г/гкат. Дальнейшее увеличение продолжительности сплавления приводит к резкому снижению активности сплава. Примечательно, что кинетические кривые для образцов NiCu\_5/3 и NiCu\_5/11 ( $\tau = 3$  и 11 мин) практически совпадают (рис. 3а, кривые 2 и 3), а выход УНВ на них примерно в 1.5 раза уступает максимальному значению (табл. 2). Наблюдаемая куполообразная зависимость (рис. 2б) свидетельствует о существовании оптимального времени механохимического воздействия. Недостаточная продолжительность активации композита (равно как и избыточная) негативно влияет на каталитические свойства получаемого образца никельмедного сплава. Таким образом, можно заключить, что существуют границы оптимальных значений, в которых необходимо варьировать параметры механохимического сплавления металлов с целью достижения максимально эффективной производительности сплавного катализатора.

В заключение раздела следует также отметить важную особенность кинетических кривых роста УНВ на массивных сплавах Ni–Cu (рис. 3a): на них практически отсутствует фаза индукционного периода (ИП). В то же время при контакте массивных сплавов на основе никеля с другими реакционными газами (CO + H<sub>2</sub> [23, 25], CO + CO<sub>2</sub> [48],  $C_2H_4Cl_2 + H_2$  [29, 30]) продолжительность ИП может достигать нескольких десятков и даже сотен часов. Наличие фазы ИП объясняется медленным протеканием процесса углеродной эрозии, в результате которого происходит дезинтеграция массивного сплава с последующим ростом углеродных наноструктур [31]. В случае взаимодействия смеси C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> с образцами Ni-Cu процесс интенсивного роста УНВ начинается практически сразу, без видимой "задержки", что говорит

об очень быстром разрушении массивного сплава под действием углеродной эрозии.

Следующий раздел работы будет посвящен детальному изучению процессов, протекающих на раннем этапе взаимодействия массивных сплавов Ni–Cu с реакционной средой.

#### Исследование ранней стадии углеродной эрозии сплавов Ni—Cu

На рис. 4 представлены микрофотографии РЭМ для наиболее активного образца NiCu\_5/7 до и после контакта с реакционным газом. Как уже отмечалось, исходный образец сплава представлен совокупностью крупных чешуек с условно гладкой поверхностью, имеющей следы сдвигового воздействия стальных мелющих тел, движущихся с ускорением порядка 80 g (рис. 4a-4b).

Далее подробно рассмотрим, что происходит с поверхностью этого сплава в результате очень краткого взаимодействия с реакционной смесью (0.5–1 мин). На снимках (рис. 4г–4е) можно видеть при различном увеличении результат воздействия углеродсодержащей атмосферы на массивный сплав при  $T = 550^{\circ}$ С в течение 30 с. Очевидно, что условно гладкая поверхность массивного сплава взламывается и становится более рыхлой (рис. 4е). Увеличение времени контакта до 1 мин приводит к разрыхлению рельефа по всей поверхности образца сплава (рис. 4ж–4и).

Опираясь на данные рентгенофазового анализа, можно утверждать, что наблюдаемые изменения объясняются появлением графитоподобной фазы (рис. 5а, дифрактограмма 2). При этом сохраняются все рефлексы, принадлежащие фазе твердого раствора Ni–Cu, а интенсивность пиков от примеси NiO резко снижается. В области дальних углов (рис. 5б, дифрактограмма 2) отмечается изменение формы пика в результате отжига дефектов и повышения степени кристалличности сплава. Размер OKP при этом также возрастает с 8 до 26 нм (табл. 1). Также следует отметить дополнительный сдвиг рефлекса 331 в область малых



**Рис. 4.** Результат кратковременного воздействия реакционной смеси  $C_2H_4/H_2/Ar$  при 550°C на вторичную структуру образца NiCu\_5/7 ( $D_{\rm MT} = 5$  мм,  $\tau = 7$  мин) в течение: (a–в) – 0 мин (исходный сплав); (r–е) – 30 с; (ж–и) – 1 мин. Данные РЭМ.

углов (рис. 56, дифрактограмма 2) по сравнению с исходным образцом, что может объясняться появлением нестехиометрических карбидов (растворов внедрения) за счет вхождения атомов углерода в решетку сплава на ранней стадии УЭ. Образование подобных карбидов отмечалось нами ранее при изучении реакции разложения 1,2-дихлорэтана на сплавах Ni<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub> и Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> [36, 49].

Вернемся к снимкам РЭМ на рис. 4. При ближайшем рассмотрении (рис. 4е, 4и) можно наблюдать очертания уже сформировавшихся активных частиц субмикронного размера (0.1-0.3 мкм), которые в дальнейшем выступают в роли активных центров, катализирующих разложение этилена и рост углеродных нитей. На рис. 6 приведена подборка снимков РЭМ и ПЭМ. на которых довольно отчетливо видна морфология активных частиц, формирующихся в результате дезинтеграции сплава. Снимки РЭМ, записанные в режиме обратно-отраженных электронов (рис. 6а, 6б), позволяют ясно наблюдать массив образовавшихся дисперсных кристаллов (белые контрастные пятна), вышедших на поверхность образца. На рис. 6в представлен снимок ПЭМ, на котором хорошо заметны дисперсные активные частицы,

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

сформировавшиеся в результате фрагментации массивного сплава. Отметим, что каждая дисперсная частица сплава связана как минимум с двумя короткими углеродными нитями (рис. 66–6г).

На микрофотографиях ПЭМ, приведенных на рис. 6г и 6д, можно видеть активные частицы различной морфологии. Первая имеет симметричную форму биконуса (рис. 6г) и "отвечает" за формирование углеродных нитей с коаксиальноконической упаковкой графеновых слоев [50]. Вторая частица (рис. 6д) визуально связана с тремя нитями, в структуре которых упаковка базальных плоскостей графита осуществляется параллельно осадительной грани, что соответствует так называемой "стопчатой" структуре УНВ [46].

Таким образом, в результате быстропротекающего процесса углеродной эрозии исходно грубодисперсный сплав (размер частиц достигает 100 мкм и более) буквально за одну минуту превращается в активно работающий катализатор, представляющий собой совокупность дисперсных сплавных частиц, осуществляющих рост УНВ по механизму карбидного цикла. Спонтанное зарождение активных частиц роста УНВ в результате дезинтеграции позволяет называть такие



**Рис. 5.** Дифрактограммы сплава NiCu\_5/7 (1) и образца УНВ\_NiCu\_5/7\_550C\_1' (2), полученного в результате кратковременного контакта сплава NiCu\_5/7 с реакционной смесью ( $C_2H_4/H_2/Ar$ , 1 мин,  $T = 550^{\circ}C$ ): (a) – область  $2\theta = 20^{\circ}-100^{\circ}$ ; (б) – область  $2\theta \sim 145^{\circ}$  (рефлекс 331).



**Рис. 6.** Морфология активных частиц, сформировавшиеся в результате контакта образца сплава NiCu\_5/5 ( $D_{\text{MT}} = 5$  мм,  $\tau = 5$  мин) с реакционным газом в течение 1 мин: (a, б) – снимки РЭМ в режиме вторично-отраженных электронов; (в–д) – снимки ПЭМ.

системы "самоорганизующимся катализатором" [35, 36]. В ряде работ других авторов считается, что фрагментация массивных сплавов на основе железа и никеля происходит в результате отложения фазы графита в области межзеренных границ поликристаллической структуры сплава [21, 51]. В ходе разрушения структуры сплава под действием УЭ самопроизвольно формируются дисперсные частицы субмикронного диаметра, размер которых является подходящим для реализации механизма карбидного цикла. Уже в самом начале роста УНВ наблюдается дифференциация функций различных граней кристаллов. Согласно терминологии, предложенной Р.А. Буяновым, первый тип граней отвечает за разложение молекул углеводорода ("лобовые" грани), а другой тип ("тыльные" грани) — за процесс отложения графита и рост углеродных нановолокон [3, 46].

Напомним, что привес углеродного продукта для образца УНВ\_NiCu\_5/7\_550C\_1' составляет примерно 100%, что также видно из результатов кинетических измерений (рис. 3а). Можно предположить, что при увеличении массы образца в 2 раза исходный массивный сплав практически



**Рис.** 7. Снимки РЭМ углеродных нановолокон, полученных в результате взаимодействия этилена с образцом NiCu\_5/5 в течение 30 мин при 550°С. Выход УНВ составляет 108.4 г/г<sub>кат</sub>.

полностью подвергается дезинтеграции с появлением активных частиц — центров роста УНВ. Попробуем оценить примерное количество активных частиц, образующихся из сплава массой 1 г. Приняв средний размер активной частицы равным 250 нм, можно рассчитать теоретическое число центров роста УНВ, формирующихся в результате полной дезинтеграции 1 г исходного сплава Ni–Cu. По нашим оценкам, оно составляет примерно 1.4 × 10<sup>13</sup> штук на 1 г предшественника.

Дальнейший рост углеродных нитей, катализируемый активными частицами никель-медного сплава, осуществляется в соответствии с механизмом карбидного цикла. На рис. 7 представлены снимки РЭМ углеродного продукта. Видно, что углеродный наноматериал, образовавшийся в результате получасового взаимодействия массивных сплавов Ni–M с этиленом, представлен совокупностью длинных углеродных нитей субмикронного диаметра (рис. 7в). Как уже было отмечено, нити характеризуются достаточно плотной упаковкой графеновых слоев, образуя структуру двух типов — "стопчатую" и коаксиально-коническую.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) полученный углеродный наноматериал характеризуется развитой удельной поверхностью (140-170 м<sup>2</sup>/г) и достаточно низкой пористостью (0.14–0.22 см<sup>3</sup>/г). Следует упомянуть о необычных макроскопических свойствах этого материала. Несмотря на высокий удельный выход УНВ (более 100 г/г<sub>кат</sub>), синтезированный углеродный продукт имеет очень легкий насыпной вес (не более 30 г/л). По всей вероятности, такая рыхлая упаковка углеродных нитей, плохо спутывающихся между собой, определяется еще на стадии дезинтеграции массивного сплава, в ходе которой формируются пучки параллельно растущих нановолокон (рис. 66, 6в). Параллельный рост углеродных нитей является характерной особенностью самоорганизующихся катализаторов, работающих по принципу углеродной эрозии массивных металлов и сплавов [31].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрен пример использования массивных никель-медных сплавов для целенаправленного синтеза УНВ из этилена. В качестве метода приготовления массивных сплавов Ni-Cu выбран метод механохимического сплавления (MXC) металлов как наиболее простой, удобный и эффективный способ, позволяющий избежать стадий "мокрой химии" и высокотемпературной прокалки. Метод МХС предоставляет в распоряжение исследователя целый набор параметров (время активации, диаметр мелющих тел, соотношение скоростей вращения барабанов и платформы и т.д.), варьируя которые можно получать сплавные композиты с оптимальными свойствами. В нашем случае было изучено влияние времени активации на морфологию, фазовый состав и каталитическую способность сплавов Ni-Cu и найден оптимальный режим, обеспечивающий высокий выход углеродного продукта (более 100 г/г<sub>кат</sub> за 30 мин реакции).

Подробно исследована эволюция структуры и состава массивного сплава Ni-Cu на раннем этапе протекания УЭ. Показано, что процесс углеродной эрозии сплава носит стремительный характер, о чем свидетельствует практическое отсутствие фазы индукционного периода на кинетической кривой роста УНВ. В результате дезинтеграции массивного сплава Ni-Cu формируется каталитическая система, состоящая из множества активных частиц субмикронного размера, разделенных между собой растущими углеродными нитями. Особо подчеркнем, что в данном подходе к синтезу катализатора мы как бы опускаем необходимую стадию предварительного диспергирования активного компонента, предоставляя реакционной системе "самой" выбрать для себя оптимальный размер активных частиц. Именно такие активные частицы, рожденные в реакционных условиях из массивного предшественника, имеют все шансы проявить себя в качестве стабильного и эффективного катализатора синтеза УНМ. Также отметим, что в составе полученного углеродного продукта полностью отсутствуют примеси трудноудаляемых минеральных компонентов (например, оксидных носителей).

Дальнейший процесс функционирования каталитических центров роста, сформировавшихся в результате УЭ, происходит в соответствии с хорошо изученным механизмом карбидного цикла. Согласно концепции ФХНР, выдвинутой Р.А. Буяновым, поликристаллическая частица никелевого сплава может рассматриваться в качестве "наноразмерного робота", совмещающего сразу несколько различных физико-химических функций, начиная от диссоциации молекул углеводородов и заканчивая атомно-молекулярной сборкой углеродных наноструктур [6–8]. В рассмотренном нами случае продуктом такой "сборки" служат углеродные нановолокна с коаксиально-конической и стопчатой структурой.

И здесь мы позволим себе закончить повествование цитатой самого Романа Алексеевича Буянова, взятой из цикла его последних статей о концепции ФХНР: "Природа в своем бесконечном многообразии сама создает функциональные структуры, управляющие нанотехнологиями. При этом в своих творениях она стремится находить самые простые решения. Отсюда и поговорка: "Гениальность в простоте решения".

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390054-1). Синтез образцов сплавов выполнен в рамках проекта РФФИ (проект № 18-29-19053-мк).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.Б. Аюпова за помощь в проведении текстурного анализа образцов УНВ.

Анализ физико-химических свойств образцов был проведен с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов" и Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Begum S., Karim A.N.M., Ansari M.N.M., Hashmi M.S.J.* Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials, 2020. P. 515.
- 2. Зайковский В.И., Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 4. С. 620.

- 3. *Буянов Р.А., Чесноков В.В. //* Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 3.
- 4. *Буянов Р.А.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 237.
- 5. *Буянов Р.А., Мишаков И.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 2. С. 219.
- 6. *Буянов Р.А., Пармон В.Н.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 5. С. 705.
- 7. *Буянов Р.А., Пармон В.Н.* // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 3–4.С. 35.
- 8. *Буянов Р.А., Пармон В.Н.* // Катализ в промышленности. 2013. № 3. С. 11.
- 9. *Aboul-Enein A.A., Soliman F.S., Betiha M.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 59. P. 31104.
- Shen Y., Ge M., Lua A.C. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. № 15. P. 3853.
- Karimi S., Bibaka F., Meshkania F., Rastegarpanahb A., Dengb J., Liub Y., Daib H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 20435.
- 12. Подъячева О.Ю., Шмаков А.Н., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н. // Докл. АН. 2011. Т. 439. № 1. С. 72.
- 13. *Ефремов В.Н., Голосман Е.З. //* Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 5. С. 805.
- 14. *Torres D., Pinilla J.L., Suelves I.* // Catalysts. 2018. V. 8. Nº 8. P. 300.
- Gutta N., Velisoju V.K., Tardio J., Patel J., Satyanarayana L., Sarma A.V., Akula V. // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 12. P. 12656.
- 16. *Awadallah A.E.* // Chem. Papers. 2015. V. 69. № 2. P. 316.
- Palsson N.S., Kaewkumsai S., Wongpinkaew K., Khonraeng W. // J. Fail. Anal. Prev. Springer US. 2017. V. 17. № 5. P. 838.
- Al-Meshari A., van Zyl G., Al-Musharraf M. // J. Fail. Anal. Prev. Springer US. 2017. V. 17. № 3. P. 363.
- Taghipour M., Eslami A., Bahrami A., Ghalambaz M. // Eng. Failure Analysis. 2020. V. 115. P. 104656.
- 20. *Буянов Р.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. № 3. С. 347.
- 21. Zhang J., Young D.J. // Corros. Sci. 2007. P. 1496.
- 22. Chun C.M., Bhargava G., Ramanarayanan T.A. // J. Electrochem. Soc. 2007. P. 231.
- 23. Wu Q., Zhang J., Young D.J. // Mater. Corros. 2011. V. 62. № 6. P. 521.
- 24. *Буянов Р.А., Мишаков И.В., Ведягин А.А. //* Докл. АН. 2013. Т. 448. № 3. С. 314.
- 25. Ghorbani H., Rashidi A.M., Rastegari S., Mirdamadi S., Alaei M. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 716.
- 26. *Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 207.
- 27. Yan X.-L., Wu Y.-L., Wang B.-S., Zhang Q., Zheng R.-T., Wu X.-L., Cheng G.-A. // Appl. Surf. Sci. 2018. P. 38.
- Thakur D.B., Tiggelaar R.M., Gardeniers J.G., Lefferts L., Seshan K. // Surf. Coat. Technol. 2009. V. 203. № 22. P. 3435.
- Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Буянов Р.А., Ведягин А.А., Володин А.М. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 4. С. 557.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

- 30. Бауман Ю.И., Кенжин Р.М., Володин А.М., Мишаков И.В., Ведягин А.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С. 157.
- Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bauman Y.I., Shubin Y.V., Buyanov R.A. Carbon Nanofibers: Synthesis, Applications and Performance. Nova Science Publishers, 2018. P. 77.
- Camilli L., Scarselli M., Gobbo S.D., Castrucci P., Nanni F., Gautron E., Lefrant S., Crescenzi M.D. // Carbon. 2011. P. 3307.
- Varanasi C.V., Bulmer J., Brunke L., Burke J., Baca J., Yost K., Barnes P. // J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2008. V. 26. № 4. P. 832.
- 34. Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Дмитриев С.В., Мельгунов М.С., Буянов Р.А. // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 18.
- Bauman Y.I., Shorstkaya Y.V., Mishakov I.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Korneev D.V., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A. // Catal. Today. 2017. V. 293–294. P. 23.
- Bauman Y.I., Mishakov I.V., Rudneva Y.V., Popov A.A., Rieder D., Korneev D.V., Serkova A.N., Shubin Y.V., Vedyagin A.A. // Catal. Today. 2020. V. 348. P. 102.
- 37. *Powder Diffraction File*. PDF\_2/Release 2009: International Centre for Diffraction Data, USA.
- 38. Nolze G., Kraus W. // Powder Diffr. 1998. V. 13. P. 256.
- Cullity B.D. Elements of X-Ray Diffraction. 2nd ed. Massachusetts, USA: Addison–Wesley Publishing Company, 1978.

- 40. *Krumm S.* // Mater. Sci. Forum. 1996. V. 228–231. № 1. P. 183.
- 41. JCPDS PDF Database International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 2.02, 1999.
- 42. Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203.
- 43. *Suryanarayana C.* // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. № 1–2. P. 1.
- 44. Charlot F., Gaffet E., Zeghmati B., Bernard F., Niepce J.C. // Mater. Sci. Eng. 1999. V. A262. P. 279.
- 45. *Хансен М., Андерко К.* / Структуры двойных сплавов. Москва: Металлургиздат, 1962. С. 644.
- 46. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 7. С. 675.
- Fenelonov V.B., Derevyankin A.Yu., Okkel L.G., Avdeeva L.B., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Salanov A.N., Rudina N.A., Likholobov V.A., Shaikhutdinov Sh.K. // Carbon. 1997. V. 35. № 8. P. 1129.
- 48. Chang J.-K., Tsai H.-Y., Lin K.-Y., Tsai W.-T., Wang C.-Y., Yu M.-S. // ECS Transact. 2008. V. 6. № 17. P. 45.
- 49. Bauman Y.I., Mishakov I.V., Rudneva Y.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Korneev D.V., Vedyagin A.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. P. 685.
- 50. Зайковский В.И., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Плясова Л.М. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41.№ 4. С. 593.
- 51. Schmid B., Aas N., Grong Ø., Ødegård R. // Appl. Catal. A: General. 2001. P. 257.

# Carbon Erosion of Bulk Nickel–Copper Alloy as an Effective Tool for Synthesis Carbon Nanofibres from Hydrocarbons

I. V. Mishakov<sup>1, 2, \*</sup>, S. D. Afonnikova<sup>1, 2</sup>, Y. I. Bauman<sup>1</sup>, Y. V. Shubin<sup>2, 3</sup>, M. V. Trenikhin<sup>4</sup>, A. N. Serkova<sup>1</sup>, and A. A. Vedyagin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 5 Lavrentyev Ave., Novosibirsk, Russia <sup>2</sup>Novosibirsk State University, 2 Pirogova St., Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS, 3 Lavrentyev Ave., Novosibirsk, Russia

<sup>4</sup>Center of New Chemical Technologies BIC SB RAS, 54 Neftezavodskaya St., Omsk, Russia

\*e-mail: mishakov@catalysis.ru

Carbon erosion of bulk metals and alloys in a carbon-containing atmosphere can serve as an effective tool for the purposeful synthesis of carbon nanomaterials. In the present work, a series of bulk Ni<sub>0.89</sub>Cu<sub>0.11</sub> (11 at % Cu) alloys were synthesized by mechanochemical alloying of metal powders in the planetary mill "Activator 2S." The obtained samples were investigated as catalyst precursors for the synthesis of carbon nanofibers (CNFs) at 550°C from ethylene. The effect of activation time on the morphology of particles and phase composition of the alloys, as well as the kinetics of carbon deposition and yield of carbon product in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> decomposition was studied. For the most active samples the yield of CNF exceeded the level of 100 g/g<sub>cat</sub> for 30 min of reaction. The early stage of the carbon erosion process on the bulk Ni<sub>0.89</sub>Cu<sub>0.11</sub> alloy was studied by electron microscopy methods. It was found that the nucleation of active carbon filament growth centers occurs during the brief contact of the sample with the reaction mixture (less than 1 min), and complete disintegration of the alloy becomes in a few minutes. The carbon product is represented by submicron diameter nanofibers with dense "stacked" and coaxial-conical packing of graphene layers. The material is characterized by the developed specific surface area (140–170 m<sup>2</sup>/g) and light bulk density (less than 30 g/L).

Keywords: nickel, copper, bulk alloys, mechanochemical alloying, ethylene, carbon erosion, carbon nanofibers

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

УДК 54.057;546.05

Посвящается светлой памяти член-корреспондента РАН Р.А. Буянова

# СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВОГО КЛАТРОХЕЛАТА РУТЕНИЯ(II) И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ КОМПЛЕКСОМ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

© 2022 г. А. С. Чуприн<sup>*a*, *b*, *d*</sup>, С. А. Белова<sup>*a*, *d*</sup>, М. Г. Бугаенко<sup>*a*, *c*</sup>, А. В. Вологжанина<sup>*a*</sup>, А. С. Локтев<sup>*c*, *d*, *e*</sup>, Я. З. Волошин<sup>*a*, *c*, *d*, \*, \*\*, В. М. Бузник<sup>*c*, *f*</sup>, А. Г. Дедов<sup>*c*, *d*, *e*</sup></sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

 <sup>b</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия
<sup>c</sup>ФГБУН РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Ленинский просп., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия
<sup>d</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия
<sup>e</sup>ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 27, Москва, 119991 Россия
<sup>f</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия
<sup>\*</sup>e-mail: voloshin@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 28.05.2021 г. После доработки 09.07.2021 г.

Принята к публикации 11.08.2021 г.

Синтезирован новый клеточный комплекс рутения(II) с терминальными полярными группами в его апикальных заместителях, молекулярный дизайн которого способствует его эффективной иммобилизации за счет адсорбции на поверхность термоустойчивого высокопористого силикатного волокнистого материала, применяемого в качестве носителя. Комплекс получен темплатной конденсацией на ионе рутения(II) как матрице циклогександион-1,2-диоксима (ниоксима) и 4-(гидроксиметил)фенилборной кислоты с использованием его сольвато-комплекса [Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>(COD)Cl](BF<sub>4</sub>) как источника катионов Ru<sup>2+</sup>. Состав и строение синтезированного макробициклического соединения установлены на основании данных элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР-спектроскопии, а также методом PCA. Показано, что полученный гибридный материал с иммобилизованным клатрохелатом рутения катализирует реакцию углекислотной конверсии метана. Производительность каталитической системы при 900°С достигает 9437 молей CO и 11797 молей H<sub>2</sub> на грамм-атом рутения в час.

**Ключевые слова:** высокопористые керамические материалы, макроциклические соединения, клеточные комплексы, клатрохелаты, керамические материалы, гибридные материалы, окислительная конверсия метана, синтез-газ, рутениевые катализаторы, каталитические материалы

DOI: 10.31857/S0453881122010026

# введение

Паровая конверсия метана в смесь водорода и монооксида углерода (синтез-газ, СГ) в настоящее время является основным промышленным способом получения водорода [1–7]. В качестве перспективной альтернативы этому процессу рассматриваются представленные на схеме 1 реакции кислородной конверсии метана (ККМ) [1–15] и углекислотной конверсии метана (УКМ) [1–9, 14–22]. Преимущество УКМ заключается в образовании синтез-газа с соотношением  $H_2/CO =$ = 1, что позволяет использовать его без дальнейшей переработки в ряде промышленных синтезов

Сокращения и обозначения: MALDI-TOF MS – матричноактивированная лазерно-десорбционная времяпролетная масс-спектрометрия; PCA – рентгеноструктурный анализ; ККМ – кислородная конверси метана; УКМ – углекислотная конверсия метана.

топлив и ценных химических продуктов (в частности, спиртов, альдегидов, эфиров, кислот и углеводородов по реакции Фишера-Тропша). Кроме того, утилизация парниковых газов – метана и диоксида углерода – позволяет решить ряд глобальных экологических проблем, стоящих перед человечеством [23, 24]. Однако разработка высокоактивных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов реакций окислительной конверсии метана по-прежнему остается актуальной задачей современной химической науки. Действительно, рациональный выбор каталитически активных центров и носителей для их иммобилизации играет ключевую роль в общей эффективности работы катализаторов. Высокопористые (до 95%) керамические материалы из волокон диоксида кремния типа ТЗМК [25-27] представляются перспективными носителями для достижения этой цели, поскольку они сочетают в себе низкую плотность и развитую удельную поверхность с наличием открытых и взаимосвязанных пор размером до сотен микрометров. Материалы обладают высокой термостойкостью (в некоторых случаях до 1700°С). Такие высокопористые носители ранее [28] успешно использовались для получения ряда каталитических материалов, содержащих клатрохелаты *d*-металлов, которые впервые были описаны авторами [29, 30]. В частности, было показано [29], что эффективным катализатором УКМ может служить гибридная клатрохелатсодержащая каталитическая система. Действительно, особенностью химических структур представленных на схеме 2 клатрохелатных комплексов железа, рутения и кобальта(II) является наличие в их молекулах терминальных реакционноспособных (полярных) групп, которые предназначены для эффективной физической адсорбции и/или хемосорбции этих комплексов на керамические и оксидные подложки. Это позволяет осуществить такую иммобилизацию на поверхность этих материалов за счет либо супрамолекулярных взаимодействий, либо ковалентного связывания; эти процессы могут быть проиллюстрированы схемой 3. Ранее [29] вышеуказанные клеточные комплексы железа, кобальта и рутения с терминальными полярными группами были иммобилизованы на поверхность ТЗМК как твердую подложку, также как и представленный на схеме 2 макробициклический комплекс кобальта(II), молекула которого не содержит таких групп (его использовали в качестве контроля). Полученные гибридные клатрохелатсодержащие материалы были протестированы [29] в реакциях получения синтез-газа из метана путем обоих вышеупомянутых процессов его окислительной конверсии (ККМ и УКМ). Результаты соответствующих каталитических экспериментов [29] по ККМ показали, что рутенийсодержащий катализатор на основе ТЗМК с иммобилизованным клатрохелатом рутения(II)  $Ru(CwGm)_3(BH-C_4H_9)_2$ , впервые описанный в [31], в интервале температур 500-900°С был неэффективен в реакции получения синтезгаза из смеси метан-О2. Преимущественно наблюдали образование продуктов глубокого окисления метана – воды и углекислого газа; при 750°С детектировали заметное количество этилена: его вход составлял 6%. В присутствии катализатора на основе комплекса железа(II) FeNx<sub>3</sub>(B(*napa*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH))<sub>2</sub> отмечали [29] образование заметных количеств синтез-газа, выход которого при 920-950°С и скорости подачи метанкислородной смеси 14 л г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup> достигал 20%; также зарегистрировали появление значительного количества этилена с выходом до 10%. Гибридный катализатор, содержавший комплекс кобальта(II) СоNx<sub>3</sub>(B(napa-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH))<sub>2</sub>, показал аналогичные результаты, которые, однако, не отличались значительно от таковых, полученных с использованием ТЗМК как катализатора в отсутствие соответствующей клатрохелатной компоненты.

Кислородная конверсия метана (ККМ)

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 (C\Gamma)$$
  
1 : 2

Углекислотная конверсия метана (УКМ)

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 (C\Gamma)$$
  
1 · 1

# Схема 1. Основные процессы окислительной конверсии метана.

Более впечатляющие результаты были получены [29] при изучении УКМ в присутствии гибридных клатрохелатсодержащих каталитических систем. Использование ТЗМК с иммобилизованным комплексом кобальта(II)  $CoNx_3(BH-C_4H_9)_2$ как катализатора при 950°С и скорости подачи метан-углекислотной смеси 16 л  $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$  ч<sup>-1</sup> приводи-ло к выделению водорода с выходом 15–16%. При этом монооксид углерода практически не образовывался, но было зафиксировано появление этилена с выходом до 9%; следует также отметить невысокие степени конверсии метана (21-24%) и  $CO_2$  (12–15%). В то же время в присутствии рутенийсодержащего гибридного катализатора на основе ТЗМК с нанесенным на его поверхность комплексом рутения(II)  $Ru(CwGm)_3(BH-C_4H_9)_2$ при 900°С в потоке эквимолярной смеси СО<sub>2</sub> и

метана (скорость подачи 15 л  $\Gamma_{kar}^{-1}$  ч<sup>-1</sup>) выходы монооксида углерода и водорода составляли [29] приблизительно 82 мол. % по сумме поданных СН<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>. При снижении температуры до 700°С выходы водорода и СО понижались до 40 и 52% соответственно. Последующее повышение температуры процесса УКМ до 800°С привело [29] к возрастанию выхода H<sub>2</sub> до 60–71%, а СО – до 79%. Дальнейший подъем температуры в слое катализатора до 900°С позволил увеличить выходы СО и водорода до 95%. При 950°С выходы этих продуктов уменьшались (88–91%), но по-прежнему сохраняли высокие значения. Результаты [29, 32, 33] свидетельствуют о том, что использованные клатрохелаты металлов(II) являются только прелшественниками олноатомных катализаторов: каждый из их каталитически активных изолированных металлоцентров включен в матрицу – производную исходного инкапсулирующего лиганда, который претерпевал термическое разложение в использованных условиях каталитических реакций. Выбор таких макробициклических лигандов, предназначенных для эффективной иммобилизации их клеточных комплексов на поверхность волокон заданной высокопористой керамической подложки, позволяет увеличить поверхностную концентрацию вышеуказанных каталитически активных металлоцентров (и, следовательно, каталитическую активность гибридного органонеорганического материала). В частности, как было упомянуто, в результате иммобилизации трехреберно-функционализированного трис-краунэфирсодержащего макробициклического комплекса рутения(II)  $Ru(CwGm)_3(BH-C_4H_9)_2$  как прекатализатора на поверхность ТЗМК как полложки был получен [29] активный и селективный каталитический материал для превращения смеси CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> в синтез-газ с эквимолярными количествами Н<sub>2</sub> и СО. Однако этот реберно-функционализированный трис-краунэфирный клатрохелат рутения(II) синтетически малодоступен: для его получения была использована [31] многостадийная синтетическая процедура с очень низким общим выходом по отношению к рутению - дорогостоящему и малораспространенному металлу группы платины. Поэтому целью настоящего исследования был синтез нового клеточного комплекса рутения(II) с терминальными полярными группами в его апикальных заместителях, установление его состава и строения (в том числе, методом РСА) и изучение каталитической активности гибридного материала на основе ТЗМК с таким нанесенным комплексом рутения в реакции УГК.



Схема 2. Химические структуры использованных клатрохелатов *d*-металлов.



Схема 3. Иммобилизация клатрохелатов *d*-металлов на поверхность керамического материала.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы и методы

Использовали 1,5-циклооктадиен, 4-(гидроксиметил)фенилборную кислоту ("Acros"), циклогександион-1,2 диоксим (ниоксим,  $H_2Nx$ , "Sigma-Aldrich"), Ru(OH)Cl<sub>3</sub> ("Аурат"), тетрафтороборат аммония ("Peaxим"), сорбенты и органические растворители ("Acros"). Исходный сольвато-комплекс [Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>(COD)Cl](BF<sub>4</sub>) получали по методике, аналогичной описанной [34], использовав (NH<sub>4</sub>)BF<sub>4</sub> вместо (NH<sub>4</sub>)PF<sub>6</sub>.

Элементный анализ на содержание С, Н и N выполняли на приборе Carlo Erba 1106 ("CARLO ERBA Reagents", Франция) в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

Масс-спектр MALDI-TOF полученного клатрохелата рутения(II) RuNx<sub>3</sub>(B4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> в положительной и отрицательной областях регистрировали на масс-спектрометре MALDI-TOF MS Bruker Autoflex II ("Bruker Daltonics", Германия) в режиме reflecto-mol. Ионизацию проводили уФ-лазером с длиной волны 337 нм. Образец помещали на никелевую пластину, в качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту. Точность измерений составляла 0.1%.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>Н} раствора соединения регистрировали на спектрометре ЯМР INOVA 400 ("Varian", США, 400.13 МГц). В качестве растворителя использовали дейтерированный  $CD_2Cl_2c$ содержанием дейтерия не менее 99.6%.

### Синтез, аналитические и спектральные характеристики комплекса RuNx<sub>3</sub>(B4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>

Комплекс [Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>(COD)Cl](BF<sub>4</sub>) (0.051 г, 0.11 ммоль) и ниоксим (0.040 г, 0.28 ммоль) растворяли/суспендировали в метаноле (10 мл) в ат-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

мосфере аргона. Реакционную смесь кипятили в течение 8 ч и затем прибавляли 4-(гидроксиметил)фенилборную кислоту (0.020 г, 0.13 ммоль), перемешивали в течение 16 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом (15 мл), диэтиловым эфиром (15 мл), гексаном (5 мл) и высушивали в вакууме. Выход составил 0.016 г (32%). Вычислено (%) для С<sub>32</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>RuN<sub>6</sub>O<sub>8</sub>: С, 50.75; Н, 5.06; N, 11.10. Найдено (%): С, 50.71; Н, 5.08; N, 11.16. MALDI-TOF MS, *m/z*: 757 [M]<sup>++</sup>. <sup>1</sup>Н ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, м. д.): 1.74 (уш. м, 12H, β-CH<sub>2</sub> (Nx)), 2.86 (уш. т, 12H, α-CH<sub>2</sub>(Nx)), 4.69 (с, 4H, C<u>H</u><sub>2</sub>OH), 7.38 (д, 4H, мета-Ph), 7.80 (д, 4H, орто-Ph). <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, м. д.): 22.10 (с, β-CH<sub>2</sub>(Nx)), 25.97 (с, α-CH<sub>2</sub>(Nx)), 65.38 (с, CH<sub>2</sub>OH), 126.64 (с, *мета*-Ph), 132.56 (c, opmo-Ph), 141.43 (c, napa-Ph), 148.72 (c, C=N).

#### Рентгеноструктурный анализ

Монокристаллы комплекса RuNx<sub>3</sub>(B4- $C_6H_4CH_2OH)_2$ , пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), были получены медленным упариванием его насыщенного раствора в смеси хлористый метилен : гексан = 1 : 2. Интенсивности отражений кристалла  $RuNx_3(B4-$ С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>СН<sub>2</sub>ОН)<sub>2</sub> были зарегистрированы на дифрактометре APEX II ("Bruker", Германия), оснащенном двухкоординатным ССД-детектором, с использованием излучения молибденового анода  $(\lambda = 0.71073 \text{ Å})$  и графитового монохроматора. Параметры этого кристалла при 120.0(2) K:  $C_{32}H_{38}B_2RuN_6O_8$ , M = 757.37, триклинная сингония, пространственная группа  $P\overline{1}$ , a = 12.8576(11) Å, b = 14.9846(13) Å, c = 18.6646(15) Å,  $\alpha = 108.963(2)^{\circ}$ ,  $\beta = 95.616(2)^\circ, \gamma = 105.592(2)^\circ, V = 3207.3(5) \text{ Å}^3,$  $Z=4, D_{\text{выч}}=1.568 \,\text{г/см}^3, \mu=0.552 \,\text{мm}^{-1}, 19051 \,\text{незави-}$ 

симое отражение ( $R_{int} = 0.041$ ), 11726 наблюденных отражений, окончательные параметры сходимости  $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.053$ ,  $wR(F^2) = 0.137$  и GOF = 0.998. Структура была решена прямым методом и рассчитана с использованием полноматричного метода наименьших квадратов относительно  $F^2$ . Неводородные атомы были уточнены анизотропно, положения атомов водорода были вычислены и все атомы водорода включены в этот расчет по модели наездника с  $U_{iso}(H) =$  $1.5U_{eq}(O)$  и  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ . Три из четырех независимых терминальных гидроксильных групп молекулы RuNx<sub>3</sub>(B4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> разупорядочены по двум положениям. Все вычисления были проведены с помощью программных пакетов SHELXL2014 [35] и OLEX2 [36]. Координаты атомов, величины тепловых параметров и список всех отражений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2083845; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/ structures).

# Приготовление гибридного каталитического материала

Каталитическую систему готовили нанесением на термоустойчивый и высокопористый керамический носитель нового макробициклического комплекса  $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$ . В качестве высокопористого носителя использовали силикатный волокнистый материал ТЗМК [25-27]. Нанесение этого высоко интенсивно окрашенного в видимой области (450-500 нм) клеточного комплекса рутения(II) с терминальными гидроксильными группами в апикальных заместителях как прекатализатора осуществляли путем его растворения в хлористом метилене и испарением полученного раствора в объеме ТЗМК как носителе: раствор комплекса диффундировал (проникал) в его поры, полученный гибридный материал высушивали на воздухе. Это позволило достичь эффективной иммобилизации клатрохелата рутения(II)  $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$  с терминальными полярными группами на этом носителе за счет физической адсорбции на общей (внутренней и внешней) поверхности ТЗМК. Затем вышеупомянутый гибридный каталитический материал промывали небольшим количеством хлористого метилена, визуально контролируя удаление исходного клатрохелатного комплекса, который не был иммобилизован на поверхность керамического носителя.

#### Каталитические эксперименты

Изучение каталитических характеристик гибридной системы T3MK—клатрохелат рутения(II) RuNx<sub>3</sub>(B4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> в реакциях ККМ и УКМ проводили в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа с карманом для термопары; конец термопары располагался в центре слоя

катализатора. Размер частиц катализатора весом 0.135 г составлял 1-2 мм, содержание соответствующего клатрохелатного комплекса рутения было равно 0.064 г (5%), содержание рутения – 0.00086 г (0.6%). Свободный объем реактора при проведении ККМ заполняли кварцевой крошкой. В реактор подавали неразбавленные инертным газом смеси CH<sub>4</sub> с O<sub>2</sub> или с CO<sub>2</sub> (чистота 99.9%) с соотношением компонентов  $CH_4/O_2 = 2$ и  $CH_4/CO_2 = 1$  соответственно. Скорость подачи газовых смесей составляла 23 л г<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>. Катализатор разогревали в течение 1 ч до заданной температуры в токе смеси метана с кислородом или с диоксидом углерода, далее температуру в реакторе варьировали, как указано в табл. 1. Анализ состава продуктов проводили методом газовой хроматографии с использованием хроматографа ГАЛС-311, снабженного детектором по теплопроводности ("Люмэкс-маркетинг"); газ-носитель – гелий. Газохроматографическая стальная колонка № 1: длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм, заполнена адсорбентом "Порапак-Q" с размером зерна 80–100 меш. Газохроматографическая стальная колонка № 2: длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм, заполнена адсорбентом цеолитом NaX, фракция 0.2-0.25 мм. Регистрацию и обработку газовых хроматограмм осуществляли с помощью программно-аппаратного комплекса автоматизаиии хроматографического анализа "Экохром", зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 16616-03. Газы из реактора вводили в газовые хроматографы через краны-дозаторы. Скорость газа-носителя гелия на выходе из колонок была установлена 40 мл/мин. Использовали два вышеупомянутых газовых хроматографа с детектором по теплопроводности (ДИП), ток детектора 130 мА. На первом хроматографе,

**Таблица 1.** Результаты реакции УКМ в присутствии гибридного каталитического материала T3MK-комплекс  $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2^*$ 

T, ℃	Конвер	осия, %	Выход, %		
	CH <sub>4</sub> ,	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	СО	
900	15	19	5.3	0.6	
900	21	27	9	9	
900	20	28	11	9	
900	19	24	9	7	
850	11	15	3	0.2	
850	15	16	3	0.1	
800	14	15	1	0.03	
800	16	15	1	0.01	
750	16	16	0.8	0	
750	14	19	0.8	0	
900	20	31	10	8	

\* Условия реакции:  $CH_4/CO_2 = 1$  и  $W = 23 \ \pi \ r^{-1} \ q^{-1}$ .

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

укомплектованном колонкой  $\mathbb{N}$  1, при температуре 80°С устанавливали величину суммы O<sub>2</sub> и CO, а также содержание CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. На втором хроматографе, укомплектованном колонкой  $\mathbb{N}$  2, при комнатной температуре количественно детектировали H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и CO.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакцию темплатной конденсации на матрице – ионе рутения(II) ниоксима и 4-(гидроксиметил)фенилборной кислоты – проводили в кипящем метаноле с использованием сольвато-комплекса рутения(II) [Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>(COD)Cl](BF<sub>4</sub>) в качестве источника этих ионов (схема 4). На первой стадии реакции наблюдали изменение окраски реакционной смеси от слабо-желтой до темнокоричневой; последующее прибавление 4-(гидроксиметил)фенилборной кислоты (как сшивающего агента), обладающей также льюисовской кислотностью, привело к постепенному выпадению осадка целевого темно-желтого клатрохелатного комплекса рутения(II) RuNx<sub>3</sub>(B4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>. Предпринятые нами попытки его получения из соединений [Ru(COD)Cl<sub>2</sub>] и [Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>(COD)Cl<sub>2</sub>] как рутенийсодержащих предшественников привели к тому, что выходы этого клеточного комплекса были более низкими, чем в случае использования сольвато-комплекса  $[Ru(CH_3CN)_3(COD)Cl](BF_4).$ Также было установлено, что избыток ниоксима как α-диоксиматного лигандного синтона (4.5 эквивалента вместо трех) способствует увеличению выхода целевого макробициклического продукта.



Схема 4. Получение клатрохелатов рутения(II) с терминальными гидроксильными группами.

Состав и строение макробициклического комплекса  $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$  установлены с использованием данных элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР-спектроскопии, а также методом PCA.

Наиболее интенсивный пик в положительной области MALDI-TOF масс-спектра этого нового клатрохелата рутения(II) относится к его молекулярному иону.

Число и положение сигналов в <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР-спектрах его раствора (в частности, протонов апикальных гидроксиметилсодержащих ароматических заместителей и протонов CH<sub>2</sub>-групп хелатирующих  $\alpha$ -ниоксиматных фрагментов), а также соотношение интегральных интенсивностей сигналов этих протонов в <sup>1</sup>Н ЯМР-спектре, подтвердили состав и симметрию молекулы RuNx<sub>3</sub>(B4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>. Число линий в его <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР-спектре указывает на эквивалентность реберных хелатирующих фрагментов этой молекулы.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

Кристаллическая и молекулярная структура комплекса RuNx<sub>3</sub>(B4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> установлена прямым методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Независимая часть кристаллической ячейки содержит две молекулы  $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$ , вид одной из них представлен на рис. 1. Инкапсулированный ион металла находится в окружении шести атомов азота трех хелатирующих α-диоксиматных фрагментов, образующих RuN<sub>6</sub>-координационный полиэдр, длины связей Ru-N в котором изменяются в диапазоне 1.977(3)-1.994(3) Å. Его геометрия приближается к идеальной тригональной призме (ТП, угол искажения  $\phi = 0^{\circ}$ ) с углами  $\phi$  равными 0.8° для одной из молекул RuNx<sub>3</sub>(B4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> и 11.6° для другой молекулы этого типа. Для сравнения, в ранее изученном [37] клатрохелате  $RuNx_3(BH-C_4H_9)_2$ соответствующие усредненные геометрические параметры составляют 1.972(4) Å и 12.0°. В молекулах алкильных боратных макробициклических трис-ниоксиматов с инкапсулированным ионом



Рис. 1. Молекулярная структура клатрохелата  $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$  в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (p = 50%).

железа или кобальта(II) эти величины находятся в диапазоне 1.91–1.92 Å и 10–22.9°, и 1.943(3) Å и 7.0° соответственно [37–39]. Геометрия макробициклического остова молекулы RuNx<sub>3</sub>(B4- $C_6H_4CH_2OH)_2$  близка к известной для ранее уже изученных методом PCA клеточных комплексов *d*-металлов этого типа [40, 41]. В отличие от большинства охарактеризованных с использованием вышеуказанного метода трис-ниоксиматов желе-



Схема 5. Эффективная иммобилизация клатрохелата рутения(II) на поверхность керамического материала.

за(II), все шестичленные циклы молекул комплекса RuNx<sub>3</sub>(B4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> упорядочены в его монокристалле. Структурная жесткость оксимных фрагментов не позволяет шестичленным алициклическим реберным заместителям реализовать конформации типа "кресло" или "ванна". В результате, как и в кристалле исходного α-диоксиматного лигандного синтона – ниоксима [42], все алициклические фрагменты этого типа в  $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$ кристалле имеют "твист"-конформацию. Разупорядоченные терминальные гидроксильные группы в апикальных функционализированных заместителях клатрохелатной молекулы образуют в кристалле слабые водородные связи с атомами кислорода макробициклического остова или с гидроксильными группами соседних макробициклических молекул, что приводит к формированию соответствующих тетрамеров показанных на рис. 2.

# Каталитическая активность

В табл. 1 прелставлены свеления об образовании синтез-газа в присутствии гибридной систе-ΜЫ ТЗМК–иммобилизированный комплекс  $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$  (схема 5) в зависимости от температуры (T, °C) в слое исследуемой каталитической системы. В качестве показателей эффективности этого процесса использовали данные о конверсии CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>, выходе целевых продуктов и производительности катализатора (моль СО на грамм-атом рутения в час). Выход монооксида углерода рассчитывали путем деления суммарного числа молей образовавшегося СО на сумму числа молей, поданных в реактор CH<sub>4</sub> и СО2. Выход водорода (%) находили по формуле  $Y(H_2) = W(H_2) \times 100/(W(CH_4) \times 2)$ , где  $W(H_2)$ количество водорода на выходе из реактора, моль;  $W(CH_4)$  – скорость подачи метана на входе в реактор, моль.



**Рис. 2.** Образование тетрамеров клатрохелатными молекулами  $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$  за счет образования водородных связей O–H...O (показаны пунктирными линиями); атомы H(C) не показаны.

Как видно из данных табл. 1, полученная новая гибридная рутенийсодержащая каталитическая система обеспечивает конверсию метана и СО<sub>2</sub> до 20 и 31 мас. % соответственно; выходы Н<sub>2</sub> и СО находятся в диапазоне 9-11 мас. %. В целом производительность каталитической системы ТЗМК-RuNx<sub>3</sub>(В4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> достигает 9437 молей СО и 11797 молей H<sub>2</sub> на грамм-атом рутения в час. Повышение температуры в слое этого гибридного катализатора приводит к увеличению степени конверсии метана и углекислого газа, а также к росту выхода целевых продуктов и производительности катализатора. Оптимальное протекание процесса УКМ наблюдается при температуре близкой к 900°С, которая обеспечивает бо́льшие степени конверсии метана и CO2, увеличение выходов  $H_2$  и CO, а также высокую производительность каталитической системы. Достоинством такой клатрохелатсодержашей системы является возможность проведения процесса УКМ без разбавления исходной смеси инертными газами, наличие которых, как известно, вызывает значительные технологические проблемы.

Рутенийсодержащие материалы являются эффективными катализаторами УКМ, которые не склонны к зауглероживанию [21, 22, 43]. В [22] для проведения реакции УКМ использовали катализаторы Ru/ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> с низким содержанием рутения (0.11–1 мас. %). Катализатор, в состав которого входит 0.13% рутения, не подвергался зауглероживанию и был наиболее активным, число оборотов реакции превращения метана составило 0.92 моль  $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$  ч<sup>-1</sup> [22]. Для предложенного нами ранее [29] катализатора с 0.6 мас. % рутения число оборотов реакции конверсии метана было 0.76 моль  $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$  ч<sup>-1</sup>, что близко к полученному значению для изученной в настоящей работе системы. Для рутениевых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, в обзоре [21] приводятся величины числа оборотов реакции превращения метана в диапазоне 2–4 моль моль $_{Ru}^{-1}$  с<sup>-1</sup>. Для испытанного нами катализатора этот показатель составил 3.3 моль моль $_{Ru}^{-1}$  с<sup>-1</sup>, что в ряде случаев превосходит литературные данные. Наиболее близким по составу к полученной нами гибридной системе является описанный [43] катализатор УКМ Ru/SiO<sub>2</sub>, числа оборотов реакции превращения ме-

тана которого было близко к 2.1 моль моль $_{Ru}^{-1}$  с<sup>-1</sup>, что существенно меньше установленной нами величины.

После использования в реакции УКМ гибридный рутенийсодержащий катализатор был протестирован также в реакции ККМ. Он не проявил аналогичной активности в реакции получении синтез-газа, катализируя при этом глубокое окисление метана до CO<sub>2</sub> и воды.

Природа каталитически активных центров на поверхности синтезированной гибридной системы требует тщательного дальнейшего изучения с использованием современных физических методов исследований (прежде всего, синхротронных экспериментов РФЭС и XANES [33]). Детальное исследование исходных клатрохелатсодержащих каталитических материалов и их превращений в ходе реакции УКМ в настоящее время начато в нашей исследовательской группе.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами был осуществлен направленный на эффективную иммобилизацию на

керамические подложки молекулярный дизайн и проведен синтез нового клеточного комплекса рутения(II) с терминальными полярными группами в его апикальных заместителях. Установлен состав и строение молекулы полученного клатрохелата (в том числе, с использованием РСА) и изучена каталитическая активность гибридного материала на основе ТЗМК как термоустойчивого и высокопористого силикатного волокнистого материала с иммобилизованным клатрохелатом рутения. Гибридный каталитический материал получали нанесением комплекса с терминальными гидроксильными группами в апикальных заместителях как прекатализатор из его раствора на высокопористый носитель с последующим испарением растворителя в объеме ТЗМК. Новая гибридная рутенийсодержащая каталитическая система обеспечивала конверсию метана и СО2 приблизительно до 20 и 30 мас. % соответственно и выход Н2 и СО в диапазоне 9-11 мас. %; производительность такой каталитической системы достигала 9437 молей СО и 11797 молей Н<sub>2</sub> на грамм-атом рутения в час. Повышение температуры в слое полученного гибридного катализатора приводило к увеличению степени конверсии метана и углекислого газа, а также к возрастанию выхода целевых продуктов и производительности каталитической системы. Оптимальное протекание процесса УКМ наблюдалось при температуре в слое близкой к 900°С: она обеспечила более высокие степени конверсии метана и  $CO_2$ , увеличение выходов  $H_2$  и  $CO_2$ , а также увеличение производительности клатрохелатсодержашей каталитической системы. Сушественным преимуществом такой системы является возможность проведения процесса УКМ без разбавления исходной смеси инертными газами и при атмосферном давлении, что значительно упрощает возможное технологическое решение.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01468) в части каталитических экспериментов и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-23007) в части синтеза клеточного комплекса и его предшественников. Спектральные измерения выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. РСА выполнен с использованием оборудования Центра исследований строения молекул ИНЭОС РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Holmen A. // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 2.
- 2. *Liu K., Song C., Subramani V.* Hydrogen and syngas production and purification technologies. Wiley-Interscience, 2009. 533 p.
- 3. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 1216.
- Usachev N.Y., Kharlamov V.V., Belanova E.P., Kazakov A.V., Starostina T.S., Kanaev A.S. // Petrol. Chem. 2011. V. 51. P. 96.
- 5. Song C.S., Wei P. // Catal. Today. 2004. V. 98. P. 463.
- Pena M.A., Gomez J.P., Fierro J.L.G. // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 144. P. 7.
- Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Dedov A.G. // Petrol. Chem. 2019. V. 59. S1.
- Nguyen T.H., Łamacz A., Krztoń A., Liszka B., Djéga-Mariadassou G. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 182. P. 385.
- 9. *Hu Y.H., Ruckenstein E. //* Adv. Catal. 2004. V. 48. P. 297.
- 10. Enger B.C., Lødeng R., Holmen A. // Appl. Catal. A: General. 2008. V. 346. P. 1.
- Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Parkhomenko K.V., Kiennemann A.A., Roger A.-C., Ishmurzin A.V., Moiseev I.I. // Appl. Catal. A: General. 2015. V. 489. P. 140.
- 12. Al-Sayari S.A. // Open Catal. J. 2013. V. 6. P. 17.
- Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Parkhomenko K.V., Roger A.-C., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Moiseev I.I. // Fuel Process. Technol. 2016. V. 148. P. 128.
- Zagaynov I.V., Loktev A.S., Arashanova A.L., Kutsev S.V., Ivanov V.K., Dedov A.G., Moiseev I.I. // Chem. Eng. J. 2016. V. 290. P. 193.
- Дедов А.Г., Локтев А.С., Мухин И.Е., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Быков М.А., Солодова Е.В., Моисеев И.И. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. С. 261. [Dedov A.G., Loktev A.S., Mukhin I.E., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Bykov M.A., Solodova E.V., Moiseev I.I. // Petrol. Chem. 2019. V. 59. P. 385.]
- 16. *Bradford M.C.J., Vannice M.A.* // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 142. P. 73.
- Bradford M.C.J., Vannice M.A. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1999. V. 41. P.1.
- Nikoo M.K., Amin N.A.S. // Fuel Proc. Technol. 2011. V. 92. P. 678.
- 19. Кислов В.Р., Скудин В.В., Адаму А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 1. С. 78.
- Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Ардашев Д.В., Назаров В.В., Скудин В.В. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 612.
- 21. Erd"ohelyi A. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 159.
- 22. Whang H.S., Choi M.S., Lim J., Kim C., Heo I., Chang T.-S., Lee H. // Catal. Today. 2017. V. 293–294. P. 122.
- 23. Zhenghong B., Fei Y. //Adv. Bioenergy. 2018. V. 3. P. 43.
- 24. *Esswein A.J., Nocera D.G.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4022.
- 25. Patent US 5.569.423, 1996.
- Шетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. // Рос. хим. журн. 2010. Т. 54. С. 12. [Schetanov B.V., Ivakhnenko Yu.A., Babashov V.G. Heat shield materials // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. P. 978.]
- 27. Доспехи для Бурана. Материалы и технологии ВИАМ для МКС "Энергия-Буран" (Броня для "Бурана". Материалы и технологии ВИАМ для

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

Международной космической станции "Энергия-Буран"), под ред. Е.Н. Каблова, Наука и жизнь, Москва, 2013. [Dospekhi dlya Burana. Materialy i teknologii VIAM dlya MKS 'Energiya-Buran' (Armour for 'Buran'. Materials and Technologies of VIAM for the International Space Station 'Energy-Buran'), ed. E.N. Kablov, Nauka i Zhizn', Moscow, 2013 (in Russian).]

- 28. Бузник В.М., Бабашов В.Г., Беспалов А.С., Гращенков Д.В., Дедов А.Г., Волошин Я.З., Локтев А.С., Кирюхин Д.П., Лермонтов С.А., Морозов Е.В., Никитин Л.Н. / В сб.: Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. Материалы V Всероссийской научно-технической конференции, 28 июня 2019 г. Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научноисследовательский институт авиационных материалов". 2019. 418 с. С. 18.
- Dedov A.G., Voloshin Y.Z., Belov A.S., Loktev A.S., Bespalov A.S., Buznik V.M. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 669.
- 30. Voloshin Ya.Z., Buznik V.M., Dedov A.G. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. P. 1159.
- Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Kron T.E., Belsky V.K., Zavodnik V.E., Strizhakova N.G., Nadtochenko V.A., Smirnov V.A. // Dalton Trans. 2002. P. 1203.
- 32. Патент РФ № 2719176, 17.04.2020.

- Зубавичус Я.В., Григорьев С.А., Пушкарев А.С., Борисов М.М., Бугаенко М.Г., Волошин Я.З., Дедов А.Г. // Рос. нанотехнол. 2020. Т. 15. С. 352.
- Albers M.O., Ashworth T.V., Oosthuizen H.E., Singleton E., Merola J.S., Kacmarcik R.T. // Inorg. Syntheses. 1989. V. 26. P. 68.
- 35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. A71. P. 3.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
- 37. Kubow S.A., Takeuchi K.J., Grzybowski J.J., Jircitano A.J., Goedken V.L. // Inorg. Chim. Acta. 1996. V. 241. P. 21.
- Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Stash A.I., Belsky V.K., Bubnov Yu.N., Vorontsov I.V., Potekhin K.A., Antipin M.Yu., Polshin E.V. // Polyhedron. 2001. V. 20. P. 2721.
- Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Belov A.S., Lebedev A.Yu., Makarov I.S., Gurskii M.E., Antipin M.Yu., Starikova Z.A., Bubnov Yu.N. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. P. 1543.
- 40. Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Krämer R. Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties, Elsevier, 2002.
- 41. Voloshin Y.Z., Belaya I.G., Krämer R. Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited, Springer, 2017.
- 42. *Streltsova N.R., Bel'sky V.K., Voloshin Y.Z. //* Acta Cryst. 1993. V. C49. P.635.
- Das S., Shah M., Gupta R.K., Bordoloi A. // J. CO<sub>2</sub> Utilization. 2019. V. 29. P. 240. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.016

# Synthesis and Structure of New Ruthenium(II) Clathrochelate and Using of Highly Porous Ceramic Material with Immobilized Complex in Methane Oxidative Conversion Reactions

A. S. Chuprin<sup>1, 2, 4</sup>, S. A. Belova<sup>1, 4</sup>, M. G. Bugaenko<sup>1, 3</sup>, A. V. Vologzhanina<sup>1</sup>, A. S. Loktev<sup>3, 4, 5</sup>, Y. Z. Voloshin<sup>1, 3, 4, \*, \*\*</sup>, V. M. Buznik<sup>3, 6</sup>, and A. G. Dedov<sup>3, 4, 5</sup>

<sup>1</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 28 Vavilova St., Moscow, 119991 Russia <sup>2</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia <sup>3</sup>Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 65 Leninsky pr., Moscow, 119991 Russia <sup>4</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, <sup>3</sup>Laninsky pr. Moscow, 119001 Russia

31 Leninsky pr., Moscow, 119991 Russia

<sup>5</sup>Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky pr., Moscow, 111999 Russia <sup>6</sup>Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials" State Research Center of the Russian Federation, 17, Radio St., Moscow, 105005 Russia

\*e-mails: voloshin@igic.ras.ru

\*\*e-mails: voloshin@ineos.ac.ru

A new ruthenium(II) cage complex with terminal polar groups in its apical substituents designed for effective adsorptive immobilization on the surface of a heat-resistant, highly porous silicate fibrous material as a support was obtained by the template condensation of cyclohexanedione-1,2-dioxime (nioxime) and 4-(hy-droxymethyl)phenylboronic acid on the ruthenium(II) ion as a matrix. Its solvato-complex [Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>(COD)Cl](BF<sub>4</sub>) was used as a source of Ru<sup>2+</sup> cations. The structure and composition of thus obtained macrobicyclic compound were determined using elemental analysis, MALDI-TOF mass spectrometry, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy, by the single crystal X-ray diffraction experiment. The prepared hybrid material with an immobilized ruthenium clathrochelate catalyzed the reaction of dry reforming of methane. The performance of this catalytic system at 900°C is found to be equal to 9437 moles of CO and 11797 moles of H<sub>2</sub> per gram-atom of ruthenium per hour.

**Keywords:** highly porous ceramic materials, macrocyclic compounds, cage complexes, clathrochelates, ceramic materials, hybrid materials, methane oxidative conversion, syngas, ruthenium catalysts, catalytic materials

УДК 544.47;544.65

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С НЕРАЗДЕЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОДНЫМИ ПРОСТРАНСТВАМИ И ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ И МАНГАНИТА ЛАНТАНА, ДОПИРОВАННОГО СТРОНЦИЕМ, В МЕТАН-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

© 2022 г. М. В. Юсенко<sup>*a*</sup>, В. Д. Беляев<sup>*a*</sup>, А. К. Демин<sup>*b*</sup>, Д. И. Бронин<sup>*b*</sup>, В. А. Собянин<sup>*a*</sup>, П. В. Снытников<sup>*a*</sup>, \*

 <sup>а</sup>ΦГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия
<sup>b</sup>ΦГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22/ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620066 Россия \*e-mail: pvsnyt@catalysis.ru
Поступила в редакцию 21.09.2021 г. После доработки 04.10.2021 г.
Принята к публикации 04.10.2021 г.

Исследованы свойства твердооксидных топливных элементов с неразделенными электродными пространствами (ТОТЭ с НЭП) с электролитом на основе оксида циркония, допированного оксидом иттрия (YSZ), платиновым анодом и катодом на основе манганита лантана, допированного стронцием (LSM), в интервале температур 500–750°С в смеси метана с воздухом. Продемонстрировано, что на LSM конверсия метана при 650°С в реакции окисления не превышает 10%, поэтому LSM можно использовать в качестве катодного материала в ТОТЭ с НЭП. Показано, что ячейка Pt | YSZ | LSM позволяет получать электричество. Максимальные удельная мощность (36 мВт/см<sup>2</sup>), напряжение (0.85 В) и плотность тока короткого замыкания (132 мА/см<sup>2</sup>) достигались при 700°С, отношении [CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] ~ 1.0 при скорости подачи реакционной смеси 330 см<sup>3</sup>/мин. Проведенное исследование свидетельствует о возможности создания твердооксидных топливных элементов с неразделенными электродными пространствами, питаемых смесью метана и воздуха, которые способны генерировать электроэнергию. Остающийся после работы ТОТЭ с НЭП метан может быть использован для генерации тепла либо переработан в синтез-газ, применяемый в качестве сырья при производстве, например, аммиака, метанола или углеводородов по Фишеру–Тропшу.

**Ключевые слова:** окисление метана, твердооксидный топливный элемент, неразделенные электродные пространства

DOI: 10.31857/S0453881122010105

#### ВВЕДЕНИЕ

Деятельность Института катализа СО РАН с момента его создания и по настоящее время неразрывно связана с решением важных научных и технологических задач по получению, хранению и использованию водорода. Это относится не только к традиционным для химической и нефтехимической отраслям промышленности технологиям, но и достаточно специфическим направлениям, например, применению водорода в ракетно-космической отрасли, для обеспечения потребностей которой в 1971 г. было создано уникальное криогенное гетерогенно-каталитическое промышленное производство жидкого пара-водорода и разработаны эффективные катализаторы для реализации этого процесса [1–11]. К сожалению, единственный крупный и стратегически важный промышленный объект по производству жидкого пара-водорода входил в состав Государственного Чирчикского электрохимического комбината им. И.В. Сталина в Узбекистане и прекратил свое существование вместе с распадом СССР [12].

Новое время ставит новые задачи, и есть надежда, что принятая в августе 2021 г. Правительством Российской Федерации "Концепция раз-

Сокращения и обозначения: ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент; ТОТЭ с НЭП – твердооксидный топливный элемент с неразделенным электродным пространством; LSM – керамика на основе  $La_{1 - x}Sr_xMnO_{3 - \delta}$ ; YSZ – твердый электролит на основе раствора ZrO<sub>2</sub>, допированного 8–10 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

вития водородной энергетики" придаст импульс к возрождению утраченных технологий [13, 14]. воссозданию разрушенных производств и развитию новых наукоемких направлений [15–18]. Современные вызовы по освоению "зеленых" технологий. декарбонизации промышленности, внедрению возобновляемых источников энергии, электрификации, повышению энергоэффективности требуют разработки новых подходов на стыке каталитических и электрохимических технологий. Учитывая известные запасы природного газа, текущее состояние по его разведке и добыче, нет никаких сомнений, что еще на протяжении долгого времени именно метан будет оставаться основным сырьем для получения ценных химических продуктов и использоваться как топливо в энергетике для производства тепла и электроэнергии. В этой связи особую привлекательность представляют высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) с рабочей температурой 800-1000°С. Они могут потреблять в качестве топлива непосредственно метан, при электрохимическом окислении которого когенерируются электроэнергия и тепло, и образуются такие ценные продукты, как синтезгаз и углеводороды С<sub>2</sub> [19].

Длительное время после создания традиционного топливного элемента с разделенными электродными пространствами предпринимались попытки по кардинальному упрощению его конструкции, в результате чего был предложен твердооксидный топливный элемент с неразделенными электродными пространствами (ТОТЭ с НЭП) [20-25]. Конструктивно ТОТЭ с НЭП также состоит из двух электродов (катода и анода) и электролита, но в отличие от традиционных ТОТЭ здесь в анодное и катодное пространства подается одинаковая по составу смесь топлива и окислителя. Такое упрощение конструкции предъявляет специфические требования к катоду и аноду. С одной стороны, они не должны проявлять высокую каталитическую активность в реакции глубокого окисления топлива, а с другой стороны — быть высокоактивны в отношении электрохимического окисления топлива в присутствии окислителя и электрохимического восстановления окислителя в присутствии топлива. Питаемый смесью метана и воздуха ТОТЭ с НЭП функционирует следующим образом. На аноде (в качестве которого могут, например, выступать Pt или Ni) вначале происходит парциальное каталитическое окисление метана с образованием синтез-газа. Затем водород и монооксид углерода электрохимически окисляются до углекислого газа и воды ионами О<sup>2-</sup>, которые выделяются на катоде. Катодными материалами могут быть Ag, Au или обладающая высокой электронной проводимостью керамика на основе перовскитов  $La_{1 - x}Sr_{x}MnO_{3 - \delta}$  (LSM),

реже — кобальтиты типа  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  [26]. Образующиеся ионы  $O^{2-}$  за счет электрохимического восстановления кислорода в присутствии метана через электролит переносятся к аноду. Принципиально ТОТЭ с НЭП могут быть выполнены в двух конфигурациях, отличающихся относительным расположением катода и анода. В одной из них анод и катод наносятся на противоположные стороны твердого электролита, а в другой — на одну сторону, при этом подача смеси метана и воздуха для обеих конфигураций осуществляется одновременно и на анод, и на катод.

Так как электролит в ТЭ служит для транспорта ионов кислорода от катода к аноду, то одними из основных требований, предъявляемых к материалу электролита, являются высокая ионная проводимость и низкая (в идеале – отсутствие) электронная проводимость. Число возможных материалов ограничивается температурой, при которой достигается достаточная ионная проводимость, а также стабильностью в реакционных условиях. Наиболее известны ТОТЭ на электролитах с проводимостью по ионам кислорода. Обычно твердый кислородпроводящий электролит представляет раствор ZrO<sub>2</sub>, допированный 8-10 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ). Другой вариант – электролит на основе CeO<sub>2</sub>, в котором церий частично заменен гадолинием Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>. Он обладает сравнимой проводимостью даже при более низкой рабочей температуре [13, 14]. Однако более высокая стоимость этого материала, заметная электронная проводимость в восстановительной среде и низкие механические свойства по сравнению с электролитом на основе ZrO<sub>2</sub> несколько ограничивают его широкое использование в качестве электролита для ТОТЭ.

Основные усилия исследователей в области ТОТЭ с НЭП были направлены на поиск новых материалов для электролита, обладающих повышенной ионной проводимостью, а также более активных электродов. Обобщенная информация представлена в обзорных работах [27, 28].

В настоящей работе исследована каталитическая активность электродов на основе LSM в реакции окисления метана, а также проведено сопоставительное изучение электрохимических характеристик ячеек с неразделенными электродными пространствами и электродами на основе Pt (анод) и LSM (катод) в метан-воздушной смеси.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТОТЭ с НЭП представлял собой трубку (диаметр – 10 мм, длина – 60 мм, толщина стенки – 0.5 мм) из твердого газоплотного кислородпроводящего электролита YSZ (состава 0.9ZrO<sub>2</sub> + + 0.1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). На внутреннюю поверхность трубки наносили Pt-керамический анод, который полу-



**Рис. 1.** Общий вид ячейки с неразделенными электродными пространствами (ТОТЭ с НЭП).

чали из пасты, содержащей смесь мелкодисперсных порошков Pt и YSZ (5 вес. %), припеканием при температуре 950°С. На внешнюю поверхность трубки наносили катод из LSM. Катод готовили из пасты, состоящей из смеси мелкодисперсных порошков  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  (50 вес. %) и YSZ (50 вес. %). К электролиту пасту припекали на воздухе при температуре 1200°С. Внешний вид изготовленного ТОТЭ с НЭП Pt|YSZ|LSM показан на рис. 1.

Площадь каждого электрода составляла около 4 см<sup>2</sup>. Для снижения поляризации электродов анод и катод пропитывали спиртовыми растворами  $Ce(NO_3)_3$  и  $Pr(NO_3)_3$  соответственно, после чего прокаливали на воздухе при 500°С. Содержание оксидов церия и празеодима в электродах составляло около 1 вес. %. Далее эти электроды обозначены как  $Pt + CeO_2$  и LSM +  $PrO_2$ . В качестве токовыводов с электродов использовали платиновую проволоку. Ячейку помещали в кварцевый реактор, через который пропускали метан-воздушную смесь ([CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] = 0.4-2.0) со скоростью 120-360 см<sup>3</sup>/мин. Реактор нагревали при помощи электрической печи. Эксперименты проводили в проточной кинетической установке при атмосферном давлении в интервале температур 500-750°С. Состав газа на входе в реактор и на выходе из него анализировали на газовом хроматографе Цвет-500 (Россия). Измерение электрических характеристик осуществляли при помощи потеншиостата-гальваностата ПИ-50-1 (Россия). За выходом системы на стационарное состояние следили по установлению постоянных концентраций газов на выходе из реактора и по достижению постоянных значений тока и напряжения ячейки.

Для исследования каталитической активности LSM и LSM + PrO<sub>2</sub> в реакции окисления метана на трубку из YSZ наносили только катод площадью 4 см<sup>2</sup>. Как и в случае с ТОТЭ с НЭП, трубку помещали в кварцевый реактор, через который продували метан-воздушную смесь ([CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] = = 1.32) со скоростью 120 см<sup>3</sup>/мин.



**Рис. 2.** Зависимости конверсии  $O_2$  (круги) и CH<sub>4</sub> (квадраты) от температуры при окислении метана на LSM (закрытые символы) и LSM + PrO<sub>2</sub> (открытые символы). Скорость потока – 120 см<sup>3</sup>/мин; [CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] = 1.32.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

## Каталитическая активность LSM и LSM + PrO<sub>2</sub> в окислении метана

При изучении каталитической активности LSM в окислении метана было обнаружено, что с ростом температуры конверсия реагентов увеличивалась (рис. 2).

Видно, что на LSM заметная конверсия метана и кислорода наблюдались при температурах выше  $650^{\circ}$ C. При 750°C значение  $X_{CH_4}$  составляло 18%, а  $X_{O_2}$  – 42.5%. Основными продуктами реакции являлись диоксид углерода и вода. Селективность по CO<sub>2</sub> достигала 92.6%. Модификация LSM оксидом празеодима приводила к росту каталитической активности в окислении метана. Заметная конверсия метана и кислорода фиксировались уже при температурах выше 600°C. При 750°C конверсия метана возрастала до 25.8%, а кислорода – до 84.2%. Селективность образования CO<sub>2</sub> превышала 99%.

Учитывая, что на LSM и LSM +  $PrO_2$  протекает только каталитическая реакция глубокого окисления метана и существует широкий диапазон температур, где конверсия кислорода невысока, можно полагать, что эти материалы могут быть использованы в качестве катодов ТОТЭ с НЭП.

#### Электрохимические характеристики ТОТЭ с НЭП

Были исследованы электрохимические характеристики ТОТЭ с НЭП в зависимости от температуры, состава и скорости потока метан-воздушной смеси. При исследовании были использованы три ТОТЭ с немодифицированными и



Рис. 3. Зависимости напряжения и удельной мощности от плотности тока для ТОТЭ С НЭП с немодифицированными электродами (Pt|YSZ|LSM). Условия эксперимента: температура – 750°С, скорость потока –  $120 \text{ см}^3/\text{мин}$ , [CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] = 1.4.



**Рис. 4.** Зависимости напряжения и удельной мощности от плотности тока для ТОТЭ С НЭП с модифицированным катодом (Pt[YSZ]LSM + PrO<sub>2</sub>) при температурах 600 (открытые символы) и 650°С (закрытые символы). Условия эксперимента: скорость потока –  $120 \text{ см}^3/\text{мин}$ , [CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] = 0.7.



**Рис. 5.** Зависимости ЭДС и выходных концентраций  $H_2$  и  $O_2$  от отношения [CH<sub>4</sub>]/[ $O_2$ ] на входе в ТОТЭ с НЭП с модифицированным катодом (Pt|YSZ|LSM + + PrO<sub>2</sub>). Условия эксперимента:  $T = 750^{\circ}$ С, скорость потока – 120 см<sup>3</sup>/мин.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

модифицированными электродами: Pt|YSZ|LSM, Pt|YSZ|LSM +  $PrO_2 \mu \Gamma Pt + CeO_2$ |YSZ|LSM +  $PrO_2$ . Сразу же отметим, что конверсия метана во всех экспериментах не превышала 20%.

Было обнаружено, что для топливного элемента с немодифицированными электродами (Pt|YSZ|LSM) при температурах выше 600°С ЭДС ( $U_0$ ) достигала величин порядка 0.6 В. Это связано с тем, что в области анода появляется водород за счет протекания на нем каталитической реакции окисления CH<sub>4</sub> в синтез-газ, и при замыкании электрической цепи этот ТОТЭ генерирует электроэнергию. В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости напряжения (U) и удельной электрической мощности (P) от плотности тока (J).

Видно, что при 750°С для смеси  $[CH_4]/[O_2] = 1.4$  максимальная удельная мощность ( $P_{max}$ ) и плотность тока короткого замыкания были равны 1 мВт/см<sup>2</sup> и 10 мА/см<sup>2</sup> соответственно.

Проведение активации катода спиртовым раствором  $Pr(NO_3)_3$  с последующим прокаливанием привело к увеличению электрохимической активности катода и улучшению электрохимических характеристик ячейки (рис. 4): максимальная удельная мощность ТОТЭ уже при 650°С составляла 6.3 мВт/см<sup>2</sup>.

Для оптимизации условий функционирования такого ТОТЭ были исследованы зависимости электрохимических характеристик от температуры, скорости потока и состава газовой смеси.

На рис. 5 показаны зависимости ЭДС и выходных концентраций  $H_2$  и  $O_2$  от соотношения  $[CH_4]/[O_2]$  на входе в ТОТЭ с НЭП с модифицированным катодом. Видно, что с ростом отношения  $[CH_4]/[O_2]$  концентрация водорода увеличивается, а концентрация кислорода уменьшается. Наибольшее значение ЭДС наблюдается при  $[CH_4]/[O_2] \sim 0.6-0.7$ , когда в выходящем из ТОТЭ газе одновременно присутствуют  $H_2$  и  $O_2$ .

Следующую серию экспериментов проводили с ТОТЭ с НЭП, в котором была проведена модификация как катода (LSM + PrO<sub>2</sub>), так и анода (Pt + CeO<sub>2</sub>). Модификация анода мало отразилась на конверсии метана и кислорода по сравнению с ячейкой. в которой был модифицирован только катод, но существенно повлияла на электрохимические характеристики ячейки. Модификация обоих электродов приводила к улучшению их электрохимических характеристик и, соответственно, к увеличению удельной электрической мощности ТОТЭ с НЭП. Из рис. 6а. видно, что зависимость  $P_{\text{max}}$  от температуры представляет собой кривую с максимумом при 650°С, где в газовой фазе одновременно присутствуют как водород, так и кислород. При этой температуре также наблюдаются наибольшие значения на-



**Рис. 6.** Зависимости максимальной удельной мощности, концентраций водорода и кислорода (а), напряжения разомкнутой цепи и плотности тока короткого замыкания (б) от температуры ТОТЭ с НЭП с модифицированными электродами (Pt + CeO<sub>2</sub>|YSZ|LSM + + PrO<sub>2</sub>). Условия эксперимента: скорость потока – 120 см<sup>3</sup>/мин, [CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] = 1.8.



**Рис.** 7. Зависимости напряжения и удельной мощности от плотности тока для ТОТЭ с НЭП с модифицированными электродами (Pt + CeO<sub>2</sub>]YSZ|LSM + + PrO<sub>2</sub>). Условия эксперимента:  $T = 700^{\circ}$ С, скорость потока – 330 см<sup>3</sup>/мин, [CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] = 1.04.

пряжения разомкнутой цепи и тока короткого замыкания (рис. 6б).

Последующие эксперименты, в которых варьировали скорость потока и состав смеси ме-

**Таблица 1.** ЭДС ( $U_0$ ), ток короткого замыкания (I), максимальная электрическая мощность ( $P_{max}$ ), выходные концентрация водорода ([H<sub>2</sub>]) и кислорода ([O<sub>2</sub>]) при двух значениях скорости потока смеси метан—воздух (v) для ТОТЭ с НЭП с модифицированными электродами (Pt + CeO<sub>2</sub> | YSZ | LSM + PrO<sub>2 - x</sub>)\*

*		2		2 X'	
ν,	$U_0$ ,	Ι,	$P_{\rm max}$ ,	[H <sub>2</sub> ],	O <sub>2</sub> ,
см <sup>3</sup> /мин	В	мА	мВт	об. %	об. %
194	0.826	185	46.6	0.017	0.33
360	0.851	497	132	0.15	1.69

\* Условия процесса:  $T = 690^{\circ}$ C;  $[CH_4]/[O_2] = 1.4$ .

тан—воздух, показали, что наилучшие электрохимические характеристики (мощность и ток короткого замыкания) для ТОТЭ с НЭП с модифицированными электродами также достигались, когда в выходящем газе одновременно присутствовали водород и кислород. Некоторые из полученных данных приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что увеличение скорости потока смеси метан—воздух от 194 до 360 см<sup>3</sup>/мин приводит к росту ЭДС,  $P_{\rm max}$  и выходных концентраций H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Наилучшие электрические характеристики ТОТЭ с НЭП с модифицированными электродами представлены на рис. 7.

Максимальные удельная мощность и плотность тока короткого замыкания при 700°С составили 36 мВт/см<sup>2</sup> и 130 мА/см<sup>2</sup> соответственно.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование свидетельствует о возможности создания твердооксидных топливных элементов с неразделенными электродными пространствами, питаемых смесью метана и воздуха, способных генерировать электроэнергию. Остающийся после работы ТОТЭ с НЭП метан может быть использован для генерации тепла либо переработан в синтез-газ, который может выступать в качестве сырья при производстве, например, аммиака, метанола, или углеводородов по Фишеру—Тропшу.

Работы в этом направлении представляются перспективными, т. к. конструкция ТОТЭ с НЭП намного проще, чем конструкция традиционных ТОТЭ, и поэтому ТОТЭ с НЭП могут быть значительно дешевле. Кроме того, дальнейшие исследования должны быть направлены на поиск более электрохимически активных анодов из неблагородных металлов, например Ni.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа частично поддержана из средств гранта Российского научного фонда № 17-79-30071.

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Буянов Р.А.* // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. Вып. 2. С. 306.
- 2. Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. Вып. 3. С. 418.
- 3. *Буянов Р.А.* // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. Вып. 4. С. 617.
- 4. *Буянов Р.А., Зельдович А.Г., Пилипенко Ю.К.* // Приборы и техника эксперимента. 1961. № 2. С. 188.
- 5. Буянов Р.А., Зельдович А.Г., Пилипенко Ю.К. // Хим. пром-сть. 1961. № 2. С. 31.
- Buyanov R.A., Zel'dovich A.G., Pilipenko Yu.K. // Cryogenics. 1962. V. 2(3). P. 143.
- 7. Головин А.В., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. С. 464.
- Головин А.В., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С.113.
- 9. Головин А.В., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 957.
- Буянов Р.А., Криворучко О.П., Малахов В.В., Матвиенко Л.Г., Буянова Н.Е., Чернявская О.Н. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. Вып. 4. С. 894.
- 11. Криворучко О.П., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. Вып. 4. С. 1050.
- 12. *Буянов Р.А., Пармон В.Н.* // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 390.

- 13. Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А., Мартьянов О.Н., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 6.
- Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 50.
- 15. Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 44.
- 16. Горлова А.М., Симонов П.А., Стонкус О.А., Пахарукова В.П., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. Принята в печать.
- Марковская Д.В., Люлюкин М.Н. Журенок А.В., Козлова Е.А. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 437.
- Куренкова А.Ю., Козлова Е.А., Каичев В.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 812.
- 19. *Собянин В.А.* // Рос. Хим. Журн. 2003. Т. 47. № 6. С. 62
- 20. Dyer C.K. // Nature. 1990. V. 343. P. 547.
- 21. Moseley P., Willians D. // Nature. 1990. V. 346. P. 23.
- 22. Gottesfeld S. // Nature. 1990. V. 345. P. 673.
- Riess I., Van der Put P.S., Schonman J. // Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 1.
- Asano K., Hibino T., Iwahara H. // Denki Kagaky. 1996. V. 64. P. 649.
- Demin A.K., Gulbis F.Ya. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 451.
- 26. Skinner S.J. // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. P. 113.
- 27. *Yano M., Tomita A., Sano M., Hibino T. //* Solid State Ionics. 2007. V. 177. P. 3351.
- 28. Kuhn M., Napporn T.W. // Energies. 2010. V. 3. P. 57.

# The Studies of Electrochemical Characteristics of Single-Chamber Solid-Oxide Fuel Cells with Electrodes Based on Platinum and Strontium-Doped Lanthanum Manganite, Fed by Methane-Air Gas Mixture

M. V. Yusenko<sup>1</sup>, V. D. Belyaev<sup>1</sup>, A. K. Demin<sup>2</sup>, D. I. Bronin<sup>2</sup>, V. A. Sobyanin<sup>1</sup>, and P. V. Snytnikov<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Science, Pr. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>2</sup>Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Science, Ekaterinburg, 620066 Russia

\*e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

The performance of a single-chamber solid oxide fuel cell (SC SOFC) with an yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte, a Pt-based anode and a strontium-doped lanthanum manganite (LSM) cathode was studied at 500–750°C in a mixture of methane and air. The conversion of methane on LSM at 650°C was below 10%. So, LSM can be used as a cathode material for SC SOFC. The Pt | YSZ | LSM chamber was shown capable to generate electricity. The maximum specific power (36 mW/cm<sup>2</sup>), voltage (0.85 V), and short-circuit current density (132 mA/cm<sup>2</sup>) were achieved at 700°C, [CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] ratio ~ 1.0, and the reaction mixture flow rate of 330 cm<sup>3</sup>/min. The present research proves feasible the development of SC SOFCs fed by a mixture of methane and air, which are capable to generate electricity. The unreacted methane in the SC SOFC outlet gas mixture can be used to generate heat or processed into synthesis gas, which is a valuable raw material for the production of, for example, ammonia, methanol, or hydrocarbons by Fischer–Tropsch process.

Keywords: oxidation of methane, solid oxide fuel cell, single-chamber

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

УДК 544.47;544.65

# ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С НЕРАЗДЕЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОДНЫМИ ПРОСТРАНСТВАМИ И АНОДАМИ НА ОСНОВЕ Ni И СПЛАВА Ni–Cu В МЕТАН-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

© 2022 г. М. В. Юсенко<sup>*a*</sup>, В. Д. Беляев<sup>*a*, *c*</sup>, А. К. Демин<sup>*b*</sup>, Д. И. Бронин<sup>*b*</sup>, А. Н. Саланов<sup>*a*</sup>, В. А. Собянин<sup>*a*</sup>, *c*</sup>, П. В. Снытников<sup>*a*</sup>, \*, Д. И. Потемкин<sup>*a*</sup>

 <sup>a</sup>ΦГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия
<sup>b</sup>ΦГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22/ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620066 Россия
<sup>c</sup>ΦГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия
\*e-mail: pvsnyt@catalysis.ru
Поступила в редакцию 28.09.2021 г. После доработки 04.10.2021 г.

Принята к публикации 04.10.2021 г.

Исследованы электрохимические характеристики твердооксидных топливных элементов с неразделенными электродными пространствами Ni|YSZ|LSM и Ni–Cu|YSZ|LSM, питаемых смесью метана и воздуха (мольное отношение  $[CH_4]/[O_2] = 2$ ), в интервале температур 550–700°С. Показано, что эти устройства генерируют электрическую энергию. Добавление меди к никелю улучшает электрохимические характеристики анода. Максимальное значение удельной мощности составляет величину 17 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 700°С и скорости потока метан-воздушной смеси 240 см<sup>3</sup>/мин.

Ключевые слова: окисление метана, твердооксидный топливный элемент, неразделенные электродные пространства, анод на основе Ni и сплава Ni–Cu DOI: 10.31857/S0453881122010117

,

# введение

Четвертый энергопереход, который отождествляется с потреблением возобновляемых источников энергии, электрификацией, повышением энергоэффективности, комплексным применением "зеленых" технологий и декарбонизацией промышленности, подразумевает кроме всего прочего разработку новых подходов на стыке катализа и электрохимии, связанных с использованием водорода или синтез-газа (водородсодержащего газа). На первый план выходят технологии топливных элементов и, в частности, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с рабочей температурой  $800-1000^{\circ}$ С. Их привлекательность обусловлена тем, что они могут потреблять в качестве топлива непосредственно метан, при электрохимическом окислении которого когенерируется электроэнергия и тепло и образуются такие ценные продукты, как синтез-газ и углеводороды C<sub>2</sub> [1].

Для кардинального упрощения конструкции ТОТЭ были предложены твердооксидные топливные элементы с неразделенными электродными пространствами (ТОТЭ с НЭП) [2–7]. Конструктивно ТОТЭ с НЭП также состоит из двух электродов (катода и анода) и электролита. Отличие от традиционных ТОТЭ заключается в том, что в анодное и катодное пространства ТОТЭ с НЭП подается одинаковая по составу смесь топлива и окислителя (обычно кислород воздуха).

Сокращения и обозначения: ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент; ТОТЭ с НЭП – твердооксидный топливный элемент с неразделенным электродным пространством; LSM – керамика на основе  $La_{1} = {}_xSr_xMnO_3 = {}_\delta;$ SSC – керамика на основе  $Sm_0.5Sr_0.5CoO_3;$ YSZ – керамика на основе  $Sm_0.5Sr_0.5CoO_3;$ YSZ – керамика на основе  $Sm_0.5Sr_0.5CoO_3;$ YSZ – керамика на основе  $CeO_2$ , в котором церий частично заменен гадолинием  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9};$  LSCF – керамика на основе  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3;$ SYC – керамика на основе  $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_3 = {}_\delta;$ SDC – керамика на основе  $Ce_{0.8}Sm_0.2O_{1.9};$  BSCF – керамика на основе  $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_3 = {}_\delta;$ SDC – керамика на основе  $La_2Mo_2O_{2};$ CFA – керамика на основе  $La_2Mo_2O_9;$  CFA – керамика на основе  $SrSc_{0.075}Ta_{0.025}Fe_{0.9}O_3 = {}_\delta;$ STF75 – керамика на основе  $SrSc_{0.075}Ta_{0.025}Fe_{0.9}O_3 = {}_\delta;$ SDD – керамика на основе  $La_{1.8}Dy_{0.2}Mo_2O_9;$ CGO – керамика на основе  $La_{1.8}Dy_{0.2}Mo_2O_9;$ CGO – керамика на основе  $La_{1.8}Dy_{0.2}Mo_2O_9;$ CGO – керамика на основе  $La_{1.8}Sr_xGa_{1.-y}Mg_yO_3.$ 



Рис. 1. Схема топливного элемента с неразделенными электродными пространствами.

Такое упрощение предъявляет специфические требования к катоду и аноду. С одной стороны, анод и катод не должны проявлять высокую каталитическую активность в отношении реакции глубокого окисления топлива, а с другой — быть высокоактивны в отношении электрохимического окисления топлива в присутствии окислителя и электрохимического восстановления окислителя в присутствии топлива [7].

Основные усилия исследователей в области ТОТЭ с НЭП были направлены на поиск новых материалов для электролита, обладающих лучшей ионной проводимостью, а также более активных электродов. Обобщенная информация представлена в обзорных работах [8, 9]. В топливном элементе на электродах образуются или потребляются газообразные реагенты и протекают процессы окисления или восстановления. Благодаря их развитой каталитически активной поверхности, контактирующей с ионопроводящим электролитом, максимально увеличивается зона электрохимической реакции, и интенсифицируются процессы массопереноса реагентов и продуктов реакции.

Электроды на основе благородных металлов (Pt, Pd) достаточно активны в отношении реакции окисления метана, но для практического применения целесообразны поиски электродов, не содержащих дорогостоящих металлов.

К настоящему времени в качестве анодных материалов для ТОТЭ с НЭП предложены композиции на основе Ni, а именно, керметы Ni-YSZ, Ni-GDC, Ni-SDC (табл. 1). Добавка материала электролита (YSZ, GDC, SDC) к электроду дает, по крайней мере, следующие положительные эффекты: увеличивается адгезия электрода с электролитом; происходит выравнивание коэффициентов линейного термического расширения электродного материала и электролита; формируется стабильная во времени пористая структура электрода; расширяется трехфазная граница "электролит-электрод-газовая фаза". В качестве катода (табл. 1) используют различные оксидные композиции, в том числе на основе перовскитов типа манганита лантана-стронция La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (LSM).

В настоящей работе приведены результаты исследований электрохимических характеристик ТОТЭ с НЭП с Ni- и Ni-Cu-анодами, YSZ-электролитом и LSM-катодом в метан-воздушной смеси.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были изучены две электрохимические ячейки с неразделенными электродными пространствами (ТОТЭ с НЭП). Каждый ТОТЭ с НЭП представлял собой трубку из твердого газоплотного кислородпроводяшего электролита YSZ (состава 0.9ZrO<sub>2</sub> + 0.1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). На внутреннюю поверхность трубки наносили катод из LSM. Катод готовили из пасты, содержащей смесь мелкодисперсных порошков La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (50 вес. %) и YSZ (50 вес. %). К электролиту пасту припекали на воздухе при температуре 1200°С. На внешнюю поверхность трубки наносили Ni-керамический или Ni-Cu-керамический анод. Аноды готовили из пасты, в состав которой входила смесь мелкодисперсных порошков NiO и YSZ (20-50 вес. %) или 0.5NiO-0.5CuO и YSZ (20-50 вес. %), припеканием при температурах 1350 и 1150°С соответственно. Восстановление анодов до Ni и сплава Ni-Си проводили в смеси 10 об. % H<sub>2</sub> + 90 об. % Не. Далее эти электроды обозначены как Ni и Ni-Си. Схематически устройство ТОТЭ с НЭП представлено на рис. 1.

Геометрические параметры изготовленных ТОТЭ с НЭП приведены в табл. 2.

В качестве токовыводов с электродов использовали платиновую проволоку. ТОТЭ с НЭП помещали в нагреваемый электрической печкой кварцевый реактор, через который пропускали метан-воздушную смесь ([CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] = 2) со скоростью 120–240 см<sup>3</sup>/мин. Эксперименты проводили в проточной кинетической установке при атмосферном давлении в интервале температур 550–700°С. Состав газа на входе в реактор и на выходе из него анализировали при помощи газового хроматографа "Цвет-500" (Россия). Измерение электрических характеристик ТОТЭ с НЭП осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата "ПИ-50-1" (Россия). За выходом систе-

Анод	Электролит	Толщина электролита, мм	Катод	T, °C	Топливо	<i>U</i> <sub>0</sub> , мВ	J <sub>max</sub> , мА/см <sup>2</sup>	<i>P</i> <sub>max</sub> , мВт/см <sup>2</sup>	Ссылка
Ni-YSZ	YSZ	н.д.***	Au	600 950	CH <sub>4</sub>	600 350	н.д.	2.36	[10]
Ni–SDC	SDC	0.15	SSC	450 500	$\begin{array}{c} CH_4 \\ C_2H_6 \\ C_3H_8 \\ C_2H_6 \end{array}$	~150 ~900 ~900 ~900	н.д.	~0 280 230 403	[11]
Ni–SDC	LSGM YSZ SDC LSGM YSZ	3 0.5 3 0.5 2	SSC	700 550	CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	920 920 <733 1000 972 710	н.д.	355 150 120 163 125	[12]
N: SDC**	SDC	3	SSC SDC	525	$C_2H_5OH$	/10	450	42	[12]
Ni–SDC***	SDC LSGM* YSZ* SDC*	1	SSC-SDC	600	$C_3H_8$ $C_2H_6$	750 820 920 970	450 350 230 80	70 50 20	[13]
Ni-SDC-Pd	SDC	0.15	SSC	550	CH <sub>4</sub>	>800	н.д.	644	[15]
Ni–YSZ Ni–SDC Ni–GDC	YSZ	0.1	LSCF	600 650 600	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	800	>70 120 >70	н.д.	[16]
Ni Ni–GDC	YSZ	0.3	LSM LSM–MnO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>	500 900	н.д.	н.д.	
Ni–GDC	YSZ		LSM-MnO <sub>2</sub>	050	CH <sub>4</sub>	830	1000	204	[17]
Ni Ni–GDC	YSZ	0.5	LSM LSM–MnO <sub>2</sub>	930	CH <sub>4</sub>	795 830	н.д.	121 161	[1/]
Ni–GDC	YSZ	1	LSM		CH <sub>4</sub>	830	500	102	
Ni-GDC NiO + GDC + + LDM	GDC LAMOX	0.3 н.д.	SSC BSCF	600 675	CH <sub>4</sub> CH <sub>4</sub>	<800 800	2250 1500	468 300	[18] [19]
Ni/CGO Ni–YSZ** Ni–YSZ**	CGO YSZ YSZ	н.д. 0.010 0.008	CFA + FeOx LSM LSM	670 700 700	$CH_4$ $CH_4$ $CH_4$	760 900 1050	40 590 1700	5.5 75 490	[20] [21] [22]
Ni–YSZ** Ni–YSZ** CeO <sub>2</sub> –Ni, допиро-	YSZ SDC YSZ	0.010 0.005 н.д.	LSM SSTF75 LSM	700 650 650	$CH_4$ $CH_4$ $CH_4$	1030 900 316	1340 5400 0.94	390 1430 н.д.	[23] [24] [25]
ванный Пуй Пр	1								

Таблица 1. Характеристики топливных элементов с неразделенными электродными пространствами в смеси топливо-окислитель (кислород воздуха)

Вапный Буй IO Примечания. *Т* – рабочая температура; *U*<sub>0</sub> – потенциал разомкнутой цепи; *J*<sub>max</sub> – максимальная плотность тока; *P*<sub>max</sub> – максимальная удельная электрическая мощность. \* Электроды на одной стороне электролита. \*\* Ячейка с несущим анодом. \*\*\* н.д. – нет данных.

Таблица 2. Геометрические параметры топливных элементов с неразделенными электродными пространствами

ТОТЭ с НЭП	Длина, мм	Диаметр, мм	Толщина электролита, мм	Площадь электрода, см <sup>2</sup>
Ni   YSZ   LSM	70	9	0.3	4.5
Ni–Cu   YSZ   LSM	55	11	0.3	5.2



Рис. 2. Микрофотографии границ раздела электролит YSZ – LSM-катод (слева) и электролит YSZ – Ni-анод (справа).

мы на стационарное состояние следили по установлению постоянных концентраций газов на выходе из реактора и по достижению постоянных значений тока и напряжения. Обратим внимание, что во всех экспериментах конверсия метана не превышала 20%. Продуктами превращений были H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и CO.

Исследование микрорельефа границ раздела электрод—электролит и электродов проводили после завершения экспериментов при помощи автоэмиссионного высоковакуумного растрового электронного микроскопа BS-350 ("Tesla", Чехословакия).

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

# ТОТЭ с НЭП Ni|YSZ|LSM

На рис. 2 представлены микрофотографии границ раздела электролит YSZ – LSM-катод и электролит YSZ – Ni-анод.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

Видно, что границы раздела электроды—электролит четко различимы. Пористые электроды имеют хороший контакт с электролитом. Толщина анода и катода была 40 и 110 мкм соответственно. Размер частиц, из которых состояли LSM-катод и Ni-анод, не превышал 5 мкм. Размер пор электродов был сопоставим с размером частиц.

На рис. 3 приведены зависимости напряжения и удельной электрической мощности ТОТЭ-НЭП Ni|YSZ|LSM от плотности тока в метан-воздушной смеси.

Видно, что напряжение (U) линейно уменьшается с возрастанием плотности тока (J). Такой характер зависимости U от J указывает на то, что основной вклад в падение напряжения вносит омическое сопротивление электролита, которое по оценкам составляет 4.4 Ом. Удельная мощность (P) с увеличением плотности тока носит типичный характер и проходит через максимум ( $J = 15 \text{ мA/см}^2$ ,  $P = 7.4 \text{ мBt/см}^2$ ).



**Рис. 3.** Зависимости напряжения и удельной мощности ТОТЭ с НЭП Ni | YSZ | LSM от плотности тока. Скорость потока метан-воздушной смеси –  $120 \text{ см}^3$ /мин;  $T = 600^{\circ}$ С.

На рис. 4 показано влияние температуры на максимальную удельную мощность и концентрации  $O_2$ ,  $H_2$  и CO на выходе из реактора при работе ТОТЭ с НЭП Ni|YSZ|LSM в метан-воздушной смеси.

Видно, что с повышением температуры удельная мощность растет и достигает значения 7.4 мВт/см<sup>2</sup> при 600°С. Это связано с уменьшением поляризации электродов и образованием водорода и СО за счет протекания каталитической реакции селективного окисления метана. Действительно, из рис. 4 следует, что концентрации водорода и СО увеличиваются, а концентрация кислорода, как и ожидалось, снижается.

# ТОТЭ с НЭП Ni–Cu|YSZ|LSM

Медь является хорошим электронным проводником и не зауглероживается в атмосфере метана, поскольку неактивна в отношении реакции  $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ . Следовательно, были все основания считать, что наличие меди в составе анода на основе Ni позволило бы повысить электронную проводимость топливного электрода и свести к минимуму возможную вероятность протекания процессов зауглероживания при работе топливного элемента. Для проверки этого предположения была изучена ячейка Ni–Cu|YSZ|LSM.

На рис. 5 представлены микрофотографии Ni-Cu-анода и границ раздела электролит YSZ – LSM-катод и электролит YSZ – Ni-Cuанод. Видно, что, как и для ТОТЭ с НЭП Ni|YSZ|LSM (рис. 2), границы раздела электроды–электролит четко различимы, а пористые электроды имеют хороший контакт с электролитом. Толщина анода составляет 50 мкм. Размер пор



**Рис. 4.** Температурные зависимости максимальной удельной мощности и концентраций O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и CO на выходе из реактора для ТОТЭ с НЭП Ni[YSZ]LSM. Скорость потока метан-воздушной смеси – 120 см<sup>3</sup>/мин.

анода был сопоставим с размером частиц (<5 мкм). Следует отметить, Ni—Cu- и Ni-аноды имеют близ-кую микроструктуру.

На рис. 6 приведены зависимости напряжения и удельной электрической мощности ТОТЭ–НЭП Ni–Cu|YSZ|LSM от плотности тока в метан-воздушной смеси при двух температурах. Видно, что вольтамперные характеристики, как и в случае Ni-анода, носят линейный характер. Значения удельной мощности с увеличением плотности тока также проходят через максимум. При 620°С наибольшее значение удельной мощности равняется 13 мВт/см<sup>2</sup> при плотности тока 30 мА/см<sup>2</sup>. При повышении температуры до 700°С максимальная удельная мощность возрастает до 17 мВт/см<sup>2</sup> при плотности тока 35 мА/см<sup>2</sup>. Отметим, что эти значения удельной мощности превышали таковые для ТОТЭ с НЭП с никелевым анодом.

Наблюдаемое в присутствии меди увеличение электрохимической активности анода, очевидно, связано с расширением зоны протекания электрохимических процессов на границе электрод электролит. Сравнивая работу ячеек Ni– Cu|YSZ|LSM и Ni|YSZ|LSM, можно сделать вывод о том, что добавка меди к никелевому аноду улучшает электрохимические характеристики ячейки.

Обратим внимание на то, что электрохимические характеристики ТОТЭ с НЭП, полученные в настоящей работе, были ниже известных из литературы (табл. 1). Такое положение дел вполне понятно и связано с большими омическими потерями и использованием неактивированных электродов.

142



**Рис. 5.** Микрофотографии Ni–Cu-анода (а) и границ раздела электролит YSZ – Ni–Cu-анод (б) и электролит YSZ – LSM-катод (в).



**Рис. 6.** Зависимости напряжения и удельной мощности ТОТЭ с НЭП Ni–Cu|YSZ|LSM от плотности тока при T = 620 (треугольники) и 700°С (круги). Скорость потока реакционной смеси – 240 см<sup>3</sup>/мин.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано функционирование твердооксидных топливных элементов с неразделенными электродными пространствами с Ni- и Ni–Cuанодами, LSM-катодом и YSZ-электролитом в метан-воздушной смеси. Показано, что эти ТОТЭ с НЭП генерируют электрическую энергию в области температур 600–700°С и мольном отношении [CH<sub>4</sub>]/[O<sub>2</sub>] = 2. Обнаружено, что Ni–Cu-анод обладает более высокой электрохимической активностью, чем Ni-анод. Оказалось, что при работе ТОТЭ с НЭП степень использование метана была низкой (<20%), поэтому оставшийся метан целесообразно вовлекать в дальнейшую переработку, например, путем сжигания с целью получения тепла или конверсии в синтез-газ.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа частично поддержана из средств гранта Российского научного фонда № 21-79-30051.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 1 2022

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Собянин В.А.* // Рос. Хим. Журн. 2003. Т. 47. № 6. С. 62
- 2. Dyer C.K. // Nature. 1990. V. 343. P. 547.
- 3. Moseley P., Willians D. // Nature. 1990. V. 346. P. 23.
- 4. Gottesfeld S. // Nature. 1990. V. 345. P. 673.
- Asano K., Hibino T., Iwahara H. // Denki Kagaky. 1996. V. 64. P. 649.
- Demin A.K., Gulbis F.Ya. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 451.
- Riess I. Van der Put P.S., Schonman J. // Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 1.
- Yano M., Tomita A., Sano M., Hibino T. // Solid State Ionics. 2007. V. 177. P. 3351.
- 9. Kuhn M., Napporn T.W. // Energies. 2010. V. 3. P. 57.
- 10. Hibino T., Iwahara H. // Chem. Lett. 1993. P. 1131.
- 11. Hibino T., Hashimoto A., Inoue T., Tokuno J.-I., Yoshida S.-I., Sano M. // Science. 2000. V. 288. P. 2031.
- Hibino T., Hashimoto A., Inoue T., Tokuno J.-I., Yoshida S.-I., Sano M. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 8. P. 2888.
- Shao Z., Kwak Ch., Haile S.M. // Solid State Ionics. 2004. V. 175. P. 39.
- Hibino T., Hashimoto A., Suzuki M., Yano M., Yoshida S.-I., Sano M. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 2. P. A195.
- Hibino T., Hashimoto A., Yano M., Suzuki M., Yoshida S.-I., Sano M. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 2. P. A133.
- Jasinski P., Suzuki T., Dogan F., Anderson H.U. // Solid state Ionics. 2004. V. 175. P. 35.
- 17. *Hibino T., Wang S., Kakimoto S., Sano M.* // Solid State Ionics. 2000. V. 127. P. 89.
- Buergler B.E., Siegrist M.E., Gauckler L.J. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 1717.
- 19. Le M.-V., Tsai D.-Sh., Nguyen T.-A. // Ceramics International. 2018. V. 44. P. 1726.

- 20. Bedon A., Viricelle J. P., Rieu M., Mascotto S., Glisenti A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 14735.
- 21. *Tian Y., Lu Zh., Wang Zh., Wei B., Guo X., Wu P. //* J. Solid State Electrochem. 2019. V. 23. P. 1651.
- Tian Y., Lu Zh., Wang Zh., Wei B., Nie Zh., Zhai A. // Ionics. 2019. V. 25. P. 1281.
- 23. *Tian Y., Wu P., Zhang X., Guo X., Ding L. //* Ionics. 2020. V. 26. P. 6217.
- 24. Zhang Y. // ACS Appl. Energy Mater. 2018. V. 1. P. 1337.
- Catalano M., Taurino A., Zhu J., Crozier P.A., Dalzilio S., Amati M., Gregoratti L., Bozzini B., Mele C. // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. P. 3761.

# Performance of Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells with Anodes Based on Ni and Ni-Cu Alloy, Fed by Methane-Air Mixture

M. V. Yusenko<sup>1</sup>, V. D. Belyaev<sup>1, 3</sup>, A. K. Demin<sup>2</sup>, D. I. Bronin<sup>2</sup>, A. N. Salanov<sup>1</sup>, V. A. Sobyanin<sup>1, 3</sup>, P. V. Snytnikov<sup>1, \*</sup>, and D. I. Potemkin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Science, pr. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>2</sup>Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Science, st. S. Kovalevskoy, 22/st. Akademicheskaya, 20, Ekaterinburg, 620066 Russia

<sup>3</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, st. Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630128 Russia

\*e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

The electrochemical characteristics of Ni|YSZ|LSM and Ni–Cu|YSZ|LSM single-chamber solid oxide fuel cells fed by a mixture of methane and air (molar ratio  $[CH_4]/[O_2] = 2$ ) were studied in the temperature range 550–700°C. In experiments, the fuel cells generated electric power. The addition of copper to nickel improved the electrochemical characteristics of anode. The maximum value of the specific power was 17 mW/cm<sup>2</sup> at a temperature of 700°C and a flow rate of the methane-air mixture of 240 cm<sup>3</sup>/min.

Keywords: methane oxidation, solid oxide fuel cells, single chamber, Ni and Ni-Cu alloy based anodes