СОДЕРЖАНИЕ

_

_

Том 62, номер 5, 2021

_

Идентификация механизмов линейных необратимых последовательных реакций	
А. В. Луковенков, В. И. Быков, С. Д. Варфоломеев	509
Катализ окисления сульфита ионами марганца(II). О кинетике реакции в избытке ионов металла	
А. Н. Ермаков	518
Кинетические закономерности окисления метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100. І. Липидрастворимый инициатор 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил	
О. В. Семикашева, Р. А. Насибуллина, Л. Р. Якупова, Р. Л. Сафиуллин	527
Гомогенные катализаторы окислительно-восстановительных процессов на основе растворов гетерополикислот. IV. Испытания катализатора синтеза метилэтилкетона в присутствии продуктов коррозии аппаратуры (катионов металлов)	
Е. Г. Жижина, Л. Л. Гогин	536
Ультрамелкие биметаллические наночастицы Ir—Cu типа ядро—оболочка и их применение в каталитическом окислении текстильного красителя, конго красного, ионами гексацианоферрата(III): кинетический подход	
Pooja, Anjali Goel	549
Кинетика и механизм эпоксидирования аллилового спирта пероксидом водорода на титансиликалитном катализаторе TS-1. Выдвижение и дискриминация гипотетических механизмов	
Ж. Ю. Пастухова, В. В. Левитин, Е. А. Кацман, Л. Г. Брук	551
Синергетический эффект добавки оксида железа в состав носителя Pt/TiO ₂ -катализатора в реакции окисления CO	
А. А. Шутилов, Г. А. Зенковец	569
Повышение стабильности Ni/TiO ₂ -катализаторов в реакции конденсации этанола Гербе: влияние второго металлического компонента	
Shuaiqi Li, Xiaoxu Han, Hualiang An, Xinqiang Zhao, Yanji Wang	581
Высокоселективный катализатор гидрирования нитробензола на основе интерметаллических частиц Rh _l In _l	
А. В. Рассолов, Г. А. Иванов, Г. О. Брагина, Г. Н. Баева, Н. С. Смирнова, А. В. Казаков, Н. Я. Усачев, А. Ю. Стахеев	591
Локальный химический анализ поверхности зерен, "cauliflowers" и пор на Pt–Pd–Rh–Ru-сетках после окисления NH ₃ при 1133 К	
А. Н. Саланов, Н. М. Чеснокова, А. Н. Серкова, Л. А. Исупова	602
Взаимодействие NO ₂ с наночастицами родия, нанесенными на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) при комнатной температуре	
М. Ю. Смирнов, А. В. Калинкин, А. Н. Саланов, А. М. Сорокин, В. И. Бухтияров	619

Особенности формирования активного компонента в нанесенных на алюмооксидный носитель медномолибдатных катализаторах горения сажи	
Е. В. Романова, А. В. Нам, Т. С. Харламова	633
Математическое моделирование неизотермического пиролиза биомассы сорго на основе трехкомпонентной кинетической модели	
С. Г. Заварухин, В. А. Яковлев	647

УДК 544.431.24

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМОВ ЛИНЕЙНЫХ НЕОБРАТИМЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. А. В. Луковенков^{а, *}, В. И. Быков^{а, b}, С. Д. Варфоломеев^{а, b, c}

^аФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия ^bФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ),

Институт физико-химических основ функционирования сетей нейронов и искусственного интеллекта, Ломоносовский просп., 27, корп. 1, офисы E801-E804, A818, Москва, 119192 Россия

^сФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), Химический факультет, кафедра химической энзимологии, ул. Колмогорова, 1, стр. 116, Москва, 119192 Россия

*e-mail: luks.mipt@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2021 г. После доработки 04.06.2021 г. Принята к публикации 04.06.2021 г.

В работе показано, как анализ ограниченных кинетических данных (отдельных кинетических кривых или даже их частей) для системы последовательных реакций, рассмотренной при близких значениях констант скоростей отдельных стадий, позволяет получить представление о механизме реакции, в частности, о номере стадии, где находится вещество, кинетическая кривая которого построена. Предложенный авторами метод дает правдоподобные результаты при анализе известных кинетических кривых окисления углеводородов.

Ключевые слова: химическая кинетика, последовательные реакции, многостадийные реакции, идентификация механизма реакции

DOI: 10.31857/S0453881121050038

введение

В химической кинетике, в том числе в биокинетике, особый интерес представляют методы исследования, позволяющие не только количественно описать протекающий процесс, но и выявить его качественные характеристики. В частности, анализ кинетических закономерностей может помочь оценить число стадий процесса и сделать разумные предположения о промежуточных продуктах, возникающих на этих стадиях. Современный этап развития этого направления начался с работ Манфреда Эйгена (M. Eigen) [1, 2].

К настоящему времени, в первую очередь благодаря развитию вычислительных методов квантовой механики и молекулярной динамики, становится возможным точно устанавливать структуру и роль промежуточных веществ в протекании цельного процесса (даже для сложных ферментативных реакций [3, 4]). Однако предварительные соображения о последовательности превращений и виде промежуточных субстратов нередко возникают из кинетических данных [5, 6], когда анализ экспериментально полученных кинетических кривых и знание исходных и конечных веществ для процесса помогают описать его целиком и правильно поставить задачи для дальнейшего исследования его отдельных стадий, например, методами кван-товой химии.

В свою очередь, углубленный кинетический анализ может способствовать уточнению устоявшейся практики. Скажем, детальное отражение в кинетике механизма многостадийной реакции (полимеразной цепной реакции) дает возможность лучше управлять протеканием реального процесса [7].

Поэтому, несмотря на значительное число работ, в том числе обобщающего характера [8], интерес к поиску новых кинетических особенностей, позволяющих качественно охарактеризовать протекающий процесс, не ослабевает [9, 10].

В настоящей работе рассмотрен частный, но важный случай последовательной схемы превращений субстрата в продукт по линейному закону, минуя ряд промежуточных необратимых стадий. Анализ показывает, что при близости констант скорости реакции на каждой стадии изменение концентрации промежуточных субстратов описывается показательно-степенной функцией. При этом показатель степени однозначно определяется позицией соответствующего субстрата в цепи превращений. Это позволяет в отсутствие полной информации о соединениях-участниках процесса установить некоторые из них и указать их место в процессе.

Далее будем считать, что в реакторе идеального смешения проходит цепь последовательных реакций (стадий):

$$S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow \dots \rightarrow S_n \rightarrow P$$

где S_i (i = 0, ..., n) — начальный и промежуточные субстраты с концентрациями S_i , а Р есть конечный продукт, концентрация которого Р. Каждая стрелка в схеме есть реакция первого порядка с константой скорости k_i . Тогда последовательности реакций соответствует система кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dS_0}{dt} = -k_0 S_0 \\ \frac{dS_1}{dt} = k_0 S_0 - k_1 S_1 \\ \dots \\ \frac{dS_n}{dt} = k_{n-1} S_{n-1} - k_n S_n \\ \frac{dP}{dt} = k_n S_n. \end{cases}$$
(1)

Для реакций в живых системах кажется более правильным рассматривать каждую стрелку как ферментативное превращение по закону Михаэлиса–Ментен:

$$\frac{\mathrm{d}S_i}{\mathrm{d}t} = \frac{-k_i E_{0i} S_i}{K_{\mathrm{M}i} + S_i} = \frac{-k_{\mathrm{cat}i} S_i}{K_{\mathrm{M}i} + S_i},$$

где k_i — константа скорости образования фермент-субстратного комплекса, E_{0i} — начальная концентрация фермента, K_{Mi} — константа Михаэлиса, а индекс *i* соответствует *i*-й стадии реакции, т.е. превращению *i*-го субстрата в (i + 1)-й. Однако если на каждой стадии выполнен набор условий $K_{Mi} \gg S_i$, то зависимость скорости расхода субстрата от его концентрации в данный момент времени становится близка к линейной [7]:

$$\frac{\mathrm{d}S_i}{\mathrm{d}t} = \frac{-k_{\mathrm{cat}i}S_i}{K_{\mathrm{M}i}} = -k_iS_i,$$

где $k_i = k_{\text{саti}}/K_{\text{Mi}}$. Конкретным примером системы с $K_{\text{Mi}} \ge S_i$ является, скажем, широко известная полимеразная цепная реакция, параметры которой приводятся в [11], табл. 1 ($K_{\text{M}} \sim 10^{-9}$ M, концентрация праймеров – 10^{-6} M, концентрация копируемого фрагмента ДНК – от 10^{-14} до 10^{-10} M, что дает $S_i < 10^{-10}$ M $\ll K_{\text{M}}$).

Таким образом, как в чисто химических, так и в части биохимических систем можно считать, что кинетика многостадийного процесса моделируется системой (1) из n + 1 обыкновенного линейного дифференциального уравнения, которую мы изучим при начальных условиях $S_0(0) = S$ и $S_i(0) = 0$ при i = 1, ..., n (в начале реакции был только первый субстрат и не было остальных). Последнее уравнение мы не учитываем, если останавливаем внимание на промежуточных субстратах, а не интересуемся специально образованием конечного продукта Р.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. РЕШЕНИЕ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ И ЕГО АНАЛИЗ

Совокупность системы (1) с вышеуказанными начальными условиями образует классическую задачу Коши. Для ее решения матрицу системы запишем в виде

$$\|A\| = \begin{vmatrix} -k_0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ k_0 & -k_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & k_1 & -k_2 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & k_{n-1} & -k_n \end{vmatrix}$$

составим характеристическое уравнение и найдем собственные числа λ :

$$|A - \lambda E| = \begin{vmatrix} -k_0 - \lambda & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ k_0 & -k_1 - \lambda & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & k_1 & -k_2 - \lambda & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & k_{n-1} & -k_n - \lambda \end{vmatrix} = (-1)^{n+1} \prod_{i=0}^n (k_i + \lambda) = 0.$$
(2)

Для случая, когда все собственные числа в уравнении (2) различны, существует общее решение, найденное, например, в работе [12] методами операционного исчисления. Притом в [12] рассмотрен как вариант, где изначально присутствует только субстрат (обозначаемый нами как S_0), так и случай произвольного состава исходной смеси. Однако предложенное аналитическое решение весьма громоздко (что отмечается в работах других авторов, например, [13]). Делать на его основе качественные оценки поведения системы не представляется возможным.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

Случай, когда среди значений k_i есть одинаковые, приводит к тому, что число линейно независимых собственных векторов системы оказывается меньше числа уравнений в ней. Тогда прихолится дополнять базис присоединенными векторами. Если не все константы скорости одинаковы, то упомянутые неудобства полного аналитического решения сохраняются. Но можно предположить, что все константы скорости отдельных стадий близки друг к другу (и, в идеале, равны: $k_i = k$). Тогда, сделав замену $\tau = kt$ (т.е. изменив масштаб времени так, чтобы все константы скорости равнялись единице), перепишем систему в виде:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}S_0}{\mathrm{d}\tau} = -S_0 \\ \frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}\tau} = S_0 - S_1 \\ \dots \\ \frac{\mathrm{d}S_n}{\mathrm{d}\tau} = S_{n-1} - S_n \\ \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\tau} = S_n. \end{cases}$$
(3)

Отбросим последнее уравнение и запишем характеристическое уравнение для оставшейся системы:

$$|A - \lambda E| = \begin{vmatrix} -1 - \lambda & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & -1 - \lambda & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 - \lambda & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -1 - \lambda \end{vmatrix} = (-(1 + \lambda))^{n+1} = 0,$$

откуда имеем одно *n*-кратное собственное значение $\lambda = -1$. Для него матрица

$$\|A - \lambda E\| = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \end{vmatrix},$$

и потому, решая уравнение для поиска собственных векторов

$$\|A - \lambda E\| \vec{S} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \end{vmatrix} \vec{S} = \vec{0},$$

найдем собственный вектор $(0, ..., 0, 1)^{T}$. Прочие векторы базиса суть присоединенные порядка вплоть до *n* (обозначим \vec{S}_m присоединенный вектор порядка *m*). Т. к. матрица $||A - \lambda E||^m$ получается из $||A - \lambda E||$ сдвигом строки единиц на *m* позиций влево-вниз вдоль побочной диагонали, то линейно независимыми присоединенными векторами порядка *m* – 1 могут выступать, например, орты других координатных осей. В данном случае набор функций, являющихся решением задачи Коши, представляется в виде:

$$S_m(\tau) = \frac{S_0 \tau^m e^{-\tau}}{m!}, \quad m = 0, ..., n.$$
 (4)

Вычислив производную от (4) как

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

$$S'_{m}(\tau) = (m - \tau) \frac{S_{0} \tau^{m-1} e^{-\tau}}{m!},$$
 (5)

получаем, что при переходе через $\tau_{max} = m$ производная от $S_m(\tau)$ меняет знак с положительного на отрицательный, т.е. если все константы скорости равны, то в естественных единицах времени τ для m = 2, ..., n момент $\tau = m$ соответствует максимуму концентрации *m*-го субстрата. Она равна

$$S_m(m) = \frac{S_0 m^m e^m}{m!} \sim \frac{S_0}{\sqrt{2\pi m}} = \chi(m)$$
(6)

(для приближенной оценки использована формула Стирлинга). Аналогично можно проанализировать вторую производную, дифференцируя (5):

$$S''_{m}(\tau) = \left((m - \tau)^{2} - m \right) \frac{S_{0} \tau^{m-2} e^{-\tau}}{m!}.$$
 (7)

Приравнивая нулю получившееся в скобках квадратичное выражение, найдем, что точки перегиба графика имеют абсциссы $\tau_{1,2} = m \pm \sqrt{m}$. Примерный вид графика представлен на рис. 1.

Из формул $\tau_1 = m - \sqrt{m}$ для абсциссы первой (левой) точки перегиба графика и $\tau_{max} = m$ для момента, когда концентрация продукта максимальна, получим, что у первого промежуточного субстрата перегиб происходит сразу (в начале координат). Для второго и третьего промежуточных субстратов график сначала обращен выпуклостью вниз, но первая точка перегиба лежит ближе к началу координат, нежели к точке максимума. Для четвертого субстрата первая точка перегиба началом ко-



Рис. 1. Примерный вид кинетической кривой *m*-го субстрата и характерные точки.

ординат и максимумом: $4 - \sqrt{4} = 2$. У пятого и последующих субстратов перегиб расположен ближе к максимуму, чем к началу координат, причем чем больше номер субстрата в цепи, тем ближе точки максимума и перегиба. Эти соображения позволяют уже при беглом взгляде на кинетическую кривую оценить, какому субстрату она соответствует.

Для конечного продукта Р скорость роста концентрации находится из закона сохранения массы, получаемого сложением всех уравнений системы (1), включая последнее:

$$P(\tau) = S_0 \left(1 - e^{-\tau} \sum_{i=0}^n \left(\frac{\tau^i}{i!} \right) \right).$$
(8)

Рассматривая зависимость (8) при росте числа промежуточных стадий ($n \rightarrow \infty$), заметим, что в этом случае *n* сумма ряда, который умножается в формуле на $e^{-\tau}$, стремится к e^{τ} . Следовательно, при $n \rightarrow \infty$ концентрация продукта в любой момент времени стремится к нулю. Это и очевидно — в бесконечной цепи промежуточных субстратов до конечного продукта дело никогда не дойдет.

На рис. 2 представлены результаты численного расчета изменения концентраций субстратов и конечного продукта для n = 11 и $S_0 = 1$ (13 веществ: от начального субстрата S_0 через 11 промежуточных до продукта Р) при условии равенства всех констант скорости. Расчеты сделаны в открытой математической среде SciLab 6.0.1. На рис. 3, где показаны графики зависимости концентраций промежуточных субстратов для той же системы (взятых через один, дабы графики не заслоняли друг друга), видно, что точки максимума промежуточных субстратов отсчитывают единицы времени: для первого промежуточного суб-

страта максимум лежит в точке $\tau = 1$, для второго в точке $\tau = 2$ и т.д. Сами же максимумы лежат на кривой, приближающейся с ростом числа стадий к зависимости $\chi(\tau)$ из формулы (6). Таким образом, рассматриваемая цепочка реакций есть своего рода химические часы, у которых максимумы концентрации каждого субстрата соответствуют определенным равноотстоящим моментам времени.

Неудобство практического использования "часов" на базе последовательности кинетических кривых связано с тем, что с течением времени происходит уменьшение высоты пика концентрации соответствующего субстрата с одноврерасширением менным кривой пик размывается, точное определение максимума для достаточно далеких от начала промежуточных субстратов затруднено. Размытие пика сопряжено со снижением его высоты, связанным с постоянством площади под графиком $S_m(\tau)$. Химический смысл этого в том, что в конце концов каждый промежуточный субстрат образуется из всего предыдущего и полностью израсходуется на синтез последующего.

В исследовании кинетики последовательных реакций интерес представляет не только вариант со стадиями равной скорости, но и случай, когда среди констант одинаковы все, кроме одной, которая значительно меньше, или, напротив, значительно больше других. В таком случае возможно и точное аналитическое решение, но численный анализ может проиллюстрировать возникающие эффекты более наглядно. На рис. 4 в упомянутую выше систему внесено изменение: шестая константа больше остальных, соответственно, в 5, 10 и 50 раз (случаи 1, 2 и 3, случай 0 — когда все константы равны). На рис. 5 та же шестая константа меньше в 2, 10 и 20 раз (случаи нумерованы аналогично).



Рис. 2. Изменение концентраций исходного (жирная черная линия), промежуточных (тонкие серые линии, показаны не все) субстратов и продукта (жирная серая линия) реакции для 13 стадий.



Рис. 3. Концентрации промежуточных субстратов (S_1 , S_3 , S_5 , S_7 , S_9 , S_{11} и асимптотика их точек максимума).

Как видно из рис. 4 и 5, на предыдущие стадии замедление последующих не влияет (кинетические кривые субстратов до шестого везде одинаковы). Максимальная концентрация субстрата, для которого константа скорости преобразования в следующий субстрат больше, уменьшается, а концентрация конечного продукта растет быстрее (см. рис. 4). При ускорении одной из стадий до бесконечности ситуация становится такой, как если бы эта стадия отсутствовала совсем.

Напротив, если один из субстратов (тот же шестой) расходуется медленнее, чем остальные, то его максимальная концентрация растет, а концентрация конечного продукта в соответствующие моменты времени оказывается меньше. На стадии, предшествующей медленной, такое за-

513

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021



Рис. 4. Ускорение седьмой стадии.



Рис. 5. Замедление седьмой стадии.

медление не влияет, как и в предыдущем случае. На рис. 5 показано поведение системы, в которой шестая реакция идет медленнее в 2, 10 и 20 раз (случаи 1, 2 и 3 соответственно; случай 0 отвечает варианту, когда все константы равны). Уменьшение до нуля константы скорости одной из стадий приведет к обрыву цепочки реакций на этой стадии, т.е. все последующие промежуточные субстраты и конечный продукт образовываться не будут, что тоже достаточно очевидно.

В изучаемой системе можно также изменять местоположение реакции, которая протекает быстрее или медленнее остальных (на рис. 4 и 5 это стадия $S_6 \rightarrow S_7$). Можно увидеть, что в этом

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

случае все стадии, предшествующие той, на которой скорость реакции отличается, сохранят свою кинетику неизменной, а все последующие стадии будут смещены во времени назад (при наличии медленной стадии) или вперед (при наличии быстрой). Соответственно, максимальная концентрация субстрата повышается, если скорость его расхода снижается (по сравнению с таковой в случае равенства констант), и, напротив, уменьшается, когда он расходуется быстрее прочих.

Качественный и численный анализ кинетической модели для исследованной схемы превращений показывает, что динамика системы (т.е. совокупность зависимостей от времени концентраций промежуточных субстратов) хорошо описывается набором степенно-экспоненциальных функций. При варьировании кинетических параметров k_i решения уравнений химической кинетики на стадиях, предшествующих стадии, где параметр имеет иное значение, вовсе не претерпевают изменений, а на последующих стадиях (в т. ч. на кинетике образования продукта) это изменение сказывается. Экстремум кинетической кривой ускоренной или замедленной стадии смещается вдоль оси ординат (замедление стадии увеличивает максимальную концентрацию соответствующего субстрата, ускорение – уменьшает ее). Сдвиг точки экстремума происходит также вдоль оси времени: относительно стандартных экстремумов, определенных номером стадии, экстремум ускоренной стадии сдвигается влево, а замедленной – вправо. Эти наблюдения укладываются и в логику крайних состояний системы: бесконечно быстрая стадия приводит к кинетике с уменьшенным на единицу числом стадий, бесконечно медленная стадия означает окончательное прекращение всех последующих реакций, включая образование продукта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в работе аналитические и численные результаты можно использовать при исследовании конкретных химических и биохимических процессов. В частности, вышеприведенный анализ позволяет на базе одной хорошо построенной (по данным эксперимента) кинетической кривой оценивать порядковый номер в цепи соответствующего ей субстрата и предлагать вид кинетических кривых для всех предшествующих субстратов. Для этого подойдет следующий алгоритм.

1. Сначала с хорошей точностью (8-10 точек) построим кинетическую кривую расходования исходного субстрата S_0 .

2. Поскольку полученная кинетическая кривая — убывающая экспонента $S_0(t) = S_0 e^{-kt}$, пере-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

строив ее в логарифмических координатах, найдем k.

3. Умножим на найденное *k* время достижения максимальной концентрации промежуточного продукта, для которого также построена кинетическая кривая, и округлим результат до ближайшего целого. Получим номер стадии, на которой образуется данный продукт в цепочке превращений.

Иногда в составе экспериментальных данных отсутствует кинетическая кривая расходования исходного субстрата. В этом случае выполнить п. 1 предыдущего алгоритма невозможно. Поможет точное построение начального участка кинетической кривой интересующего нас субстрата. Алгоритм при этом меняется.

1. Построим с хорошей точностью (8–10 точек) начальный участок кинетической кривой интересующего нас субстрата (здесь важно, чтобы на данном участке экпонента мало влияла на поведение графика в выбранных точках).

2. Перестроив вышеуказанную зависимость в двойных логарифмических координатах, найдем *m* (номер субстрата в цепи) как угловой коэффициент полученной прямой (значение надо округлить вверх до целого, т. к. влияние экспоненты стремится уменьшить искомый угловой коэффициент).

3. Поделим найденное *m* на время достижения максимальной концентрации промежуточного субстрата и получим константу скорости для последовательности реакций.

Применение нового алгоритма может затрудниться тем, что для субстратов, близких к началу последовательности превращений, влияние экспоненты начинает сказываться почти сразу, и уже на начальном участке форма кинетической кривой в двойных логарифмических координатах отличается от прямой линии. В этом случае может помочь надежное определение положения точки перегиба. Алгоритм здесь следующий.

1. Определим длину отрезка оси абсцисс от начала координат до точки максимума (это значение *m*, но чему оно равно численно — неизвестно, поскольку не задан единичный отрезок).

2. Определим длину отрезка оси абсцисс от точки перегиба до точки максимума (это значение квадратного корня из *m*).

3. Далее геометрическим построением, используя пропорцию

$$\frac{m}{\sqrt{m}} = \frac{\sqrt{m}}{1},$$

найдем единичный отрезок как четвертый пропорциональный (см. рис. 6), а затем, сравнивая *m* с единичным отрезком, находим его числовое значение.



Рис. 6. Геометрическое определение константы скорости.

4. Деля *m* на время достижения максимума концентрации, найдем константу скорости.

Еще один вариант алгоритма возможен, когда надежно удается определить только положение точки максимума, но не точки перегиба. Для иллюстрации этого варианта возьмем реальные данные о накоплении циклогексанона при окислении циклогексана, приведенные в [14] (с. 88, рис. 33). На рис. 7 отмечены экспериментальные точки и полученная по ним расчетная кривая. Алгоритм будет таким.

1. Определим возможно точнее момент достижения максимума концентрации субстрата (ось абсцисс).

2. Зададим разумный диапазон значений *m* положения интересующего нас субстрата в цепи последовательных превращений (в конкретном случае на рис. 7 использован диапазон 1–10).

3. Рассчитаем для каждого значения *m* по известному положению точки максимума значение константы скорости реакции *k*.

4. В уравнение (4) подставим значения k, m и моментов времени, для которых найдены экспериментально значения концентрации субстрата, и будем подбирать параметр S_0 (используя, например, функцию подбора параметра в Microsoft Excel или LibreOffice Calc), минимизируя сумму



Рис. 7. Кинетика образования циклогексанона при окислении циклогексана [14].

квадратов отклонений расчетных значений от фактических.

5. Вычислив минимальные суммы квадратов отклонений для каждого *m* отдельно, выберем в качестве верного то, у которого эта сумма минимальна. В конкретном случае (накопление циклогексанона) это m = 7, т.е. циклогексанон является седьмым промежуточным субстратом в цепи окисления циклогексана. Вместе с найденным *m* определяются *k* и S_0 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Для дальнейшего исследования интерес представляет включение в систему обратимых стадий. В простейшем случае можно допустить, что все стадии процесса обратимы, причем константа k_r скорости обратной реакции всюду одинакова и в известное число раз меньше (или больше) константы скорости прямой реакции. Для приложений к биохимии важной является и последовательность реакций, замыкающаяся в цикл (когда конечный продукт Р есть одновременно исходный субстрат S₀, как, например, в широко известном цикле Кребса). Анализ исходной модели в этих направлениях может послужить темой новой статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа частично финансирована грантами РФФИ 16-03-00123A (2016-2018 гг.) и РНФ 18-13-003 (2018-2020 гг.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Эйген М. Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул. М.: Мир, 1973. 216 с.
- 2. Эйген М., Шустер П. Гиперцикл. Принципы самоорганизации макромолекул. М.: Мир, 1982. 270 с.
- 3. Варфоломеев С.Д., Коц Е.Д., Хренова М.Г., Лущекина С.В., Немухин А.В. // Докл. Акад. наук. 2017. Т. 474. № 4. С. 474.
- Khrenova M.G., Kots E.D., Varfolomeev S.D., Lushchekina S.V., Nemukhin A.V. // J. Phys. Chem. 2017. V. 121. P. 9389.
- 5. Семенова Н.А., Ахадов Т.А., Петряйкин А.В., Сидорин С.С., Луковенков А.В., Варфоломеев С.Д. // Биохимия. 2012. № 77(4). С. 493.
- Ублинский М.В., Семенова Н.А., Ахадов Т.А., Мельников И.А., Варфоломеев С.Д. // Изв. Акад. наук. Серия хим. 2015. № 2. С. 453.

- 7. Быков В.И., Луковенков А.В., Варфоломеев С.Д. // Докл. Акад. наук. 2017. Т. 474. № 3. С. 370.
- Прямые и обратные задачи в химической кинетике. Под редакцией В.И. Быкова. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1993. 284 с.
- 9. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constales D. // Chem. Eng. Sci. 2019. № 196. P. 384.
- 10. Xi Y., Liu X., Constales D., Yablonsky G.S. // Entropy. 2020. № 22. P. 1160.
- 11. *Gevertz J.L., Dunn S.M., Roth Ch.M.* // Biotechnol. Bioeng. 2005. V. 92. № 3. P. 346.
- 12. Родигин Н.М., Родигина Э.Н. Последовательные химические реакции. Математический анализ и расчет. М.: Издательство АН СССР, 1960. 138 с.
- Малышев В.П., Турдукоджаева А.М., Кайкенов Д.А. // Докл. Нац. Акад. наук Респ. Казахстан, серия Математика. 2012. № 4. С. 5.
- Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. М.: Издательство Московского университета, 1962. 303 с.

Identification of the Reaction Mechanism for Linear Irreversible Consequent Reactions

A. V. Lukovenkov^{1, *}, V. I. Bykov^{1, 2}, and S. D. Varfolomeev^{1, 2, 3}

¹Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences (IBCP RAS), Kosygina str. 4, Moscow, 119334 Russia

²Moscow State University (MSU), Institute of Physicochemical Foundations of the Functioning of Neural Network and Artificial Intellegence, Lomonosovsky av., 27, build. 1, of. E801-E804, A818, Moscow, 119192 Russia

³Moscow State University (MSU), Chemical Faculty. Department of Chemical Enzymology,

Kolmogorova str. 1, build. 11b, Moscow, 119192 Russia

*e-mail: luks.mipt@gmail.com

The article shows how the analysis of the restricted set of kinetic data (separate kinetic curves or even parts of them) for the system of consequent reactions, considered at close values of speed constants of separate stages, allows to obtain the representation of the reaction mechanism, partially a number of the stage on which the substance with given kinetic curve is. The method suggested by authors gives plausible results in analysis of well-known kinetic curves of hydrocarbon oxidation.

Keywords: chemical kinetics, consequent reactions, multistage reactions, indentification of the reaction mechanism

УДК 54-44,544.42,544.422

КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТА ИОНАМИ МАРГАНЦА(II). О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ В ИЗБЫТКЕ ИОНОВ МЕТАЛЛА

© 2021 г. А. Н. Ермаков^{а, *}

^аИнститут энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Ленинский просп., 38, корп. 2, Москва, 119334 Россия *e-mail: polclouds@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.02.2021 г. После доработки 26.05.2021 г. Принята к публикации 02.06.2021 г.

В представленной работе приводится сводка данных о кинетике кислородного окисления сульфита при pH 2–4, температуре близкой комнатной и в присутствии солей марганца(II). По результатам их рассмотрения сообщается о выявленных противоречиях и ошибках квалификации частных порядков этой реакции в условиях избытка ионов металла над сульфитом. Показано, что окисление сульфита в таких условиях характеризует в действительности нулевой по ионам марганца и полуторный по сульфиту порядки реакции, а также слабая pH зависимость скорости реакции. При этом наблюдаемая константа скорости реакции по данным усреднения составила: $12 \pm 4 \, \pi^{1/2} \, \text{моль}^{-1/2} \, \text{с}^{-1}$. Найденные новые порядки реакции согласуются с известным свободно-радикальным механизмом этой реакции ("*a common free radical mechanism*"). С использованием переопределенных в работе частных порядков по компонентам удается примирить между собой и данные многочисленных авторов по кинетике этой экологически значимой реакции.

Графический реферат

Влияние концентрации сульфита на наблюдаемую константу скорости каталитического процесса окисления сульфита ($k_{1.5}$, $\pi^{1/2}$ моль^{-1/2} с⁻¹) в изо-сериях ([Mn(II)] = 10^{-5} – 10^{-3}), T = 298 K, pH 2–4. Серым цветом выделены данные опытов по гетерофазному окислению сульфита.

Ключевые слова: гомогенный катализ, ионы марганца, диоксид серы, кинетика **DOI:** 10.31857/S0453881121050014

ВВЕДЕНИЕ

Кислородное окисление сульфита [1] в присутствии солей переходных металлов (ПМ) занимает одно из ведущих мест по показателю "тонн/год". Миллионы тонн сульфита ежегодно окисляются в установках сероочистки дымовых газов (Flue Gas Desulphurization, FGD) [2–4] и в каплях атмосферных облаков [5].

В ряду активности ионов ПМ в отношении окисления сульфита ионы марганца(II) занимают

Сокращения и обозначения: ПМ – переходные металлы; FGD – Flue Gas Desulphurization; СР – свободно-радикальный (механизм).

одно из первых мест [6]. Сам факт ускорения ионами марганца(II) этой реакции установлен уже более века назад. Не вызывает сомнений и свободно-радикальный (СР) механизм этой реакции ("a common free radical mechanism" [7]) с уча-

стием SO_{3-5}^{-} -радикалов. Несмотря на это частные порядки по ионам металла и сульфиту, а также их отклик на изменения концентрационных условий, в работах разных авторов остаются зачастую противоречивыми [6, 8].

В [9, 10], например, с применением чувствительных оптических и электрохимических методик контроля [S(IV)] ($\alpha = [Mn(II)]/[HSO_3^-] \ge 10$, pH 2, [Mn(II)] = 10^{-5} моль/л) в условиях избытка ионов Mn²⁺ были установлены первые по сульфиту и ионам металла порядки реакции: w_{Mn} ~ ~ [Mn(II)][S(IV)]. Здесь [S(IV)] = [SO₂] + $[HSO_3^-]$ + $+ [SO_3^{2-}]$ – равновесные концентрации компонентов сульфита. В [11] при таких условиях (рН 2.4) и на порядок больших концентрациях сульфита $([S(IV)] = 2.3 \times 10^{-5} \text{ моль/л})$ также говорилось о первом по сульфиту порядке реакции. Но порядок по ионам металла при α ≥ 1.5 в противовес найденному в [9, 10], оказывается нулевым: $w_{Mn} \sim$ ~ [Mn(II)]⁰. На нулевой порядок реакции по ионам металла в их избытке ($\alpha = 1.7-35$, [S(IV)] \approx ≈ 2 × 10⁻³ моль/л) в согласии с [9, 11] указывалось и в [12, 13]. При этом в [12, 13] сообщалось и о нулевом по сульфиту порядке реакции: $w_{\rm Mn} \sim$ $\sim [Mn(II)]^0 [S(IV)]^0.$

Для толкования нулевого порядка реакции по ионам металла в их избытке в [11] было рассмотрено формирование металло-комплексов смешанного состава $MnHSO_3^+$, а позднее – (OH) $Mn^{II}HSO_3$ –OM n^{III} [14] с константами их стабильности $\beta \approx 3 \times 10^4$ л/моль. И хотя прямых свидетельств их образования в растворах нет, наблюдаемый в [11] нулевой по ионам марганца порядок реакции соотносился с полным переходом сульфита $([MnHSO_3^+]/[HSO_3^-] \approx 1$ при $[HSO_3^-] \approx \beta^{-1})$ в эти комплексы. При этом неясным в этих терминах остается и происхождение второго по ионам металла порядка реакции. Участие в реакции вышеуказанных комплексов ставит под сомнение и данные [9] и [11] о соотношении скоростей реакций в этих работах ($w_{Mn[11]}/w_{Mn[9]} \approx 180$). И это несмотря на одинаковый (1-й) по сульфиту порядок и лишь ~30-кратное превышение концентрации сульфита в [11] в сравнении с [9]. Здесь цифры в подстрочнике отражают номера ссылок на источники.

Отмеченные противоречия препятствуют оптимизации FGD технологии и затрудняют оценки скорости каталитического окисления диоксида серы в капельной влаге тропосферных облаков [15]. Актуальным остается выяснение и токсикологического действия сульфита, применяемого при консервации пищевых продуктов [16], а также при вдыхании диоксида серы [17]. Цель настоящей работы — на основе систематизации и обобщения имеющихся данных по кинетике этого масштабного редокс-процесса выявить частные порядки по компонентам в избытке ионов металла над сульфитом, т.е. в условиях, отвечающих наибольшей каталитической активности ионов марганца.

ОБ ИСТОЧНИКАХ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Катализу ионами ПМ окисления сульфита в кислых и щелочных водных растворах посвящена в научной литературе значительная библиография (см. [6, 8] и многочисленные ссылки в этих работах). В последние годы к "классическим" публикациям [9–13, 19, 20] и др. прибавилось немало новых оригинальных работ (см., например, [21, 22] и ссылки в них). Их появление хотя и пополнило базу данных новыми сведениями о кинетике процесса, но не объяснило отмеченных противоречий и причин вариаций частных порядков реакции в рамках СР-механизма.

В настоящей работе к рассмотрению были привлечены результаты по кинетике реакции в кислых растворах (pH ~ 2–4) и при близких к постоянству температурах ($T \approx 298$ K), рис. 1. На различия скорости этой реакции в кислых (pH < 4) и щелочных (pH > 5) растворах указывалось в ряде исследований, например, [23]. Причиной является, по-видимому, не только участие в реакции сульфита в форме SO₃^{2–}, но и переход ионов примесного железа в микроколлоидную форму [24]. Их ключевая роль в каталитических процессах окисления сульфита с участием ПМ в деталях обсуждалась нами ранее в [24, 25].

Выбранный нами уровень кислотности рабочих растворов в большинстве опытов определяет близость к постоянству ионной силы растворов ($\mu \leq 10^{-2}$ моль/л), негативно сказывающейся на $w_{\rm Mn}$ [11, 20], а также близость [HSO₃⁻] к [S(IV)]. Небольшие различия рН в опытах из разных источников оставляли без внимания. О несущественности их влияния на скорость реакции в условиях избытка ионов металла говорят результаты и прямых опытов [26].

Данные о концентрационных условиях и др. заимствовались из экспериментов в статических и динамических (быстрый проток, барботаж) условиях. В дополнение к проточным экспериментам, позволившим исключить тормозящее влияние подвода в зону реакции кислорода (опе



Рис. 1. Катализ ионами марганца окисления сульфита. Влияние концентрации сульфита (моль/л) на скорость каталитического окисления (моль π^{-1} c⁻¹) в *изо*-сериях ионов марганца: $T \approx 298$ K, pH 2–4, ионная сила растворов $\mu \leq 0.02$ моль/л. *Изо*-серии ионов марганца: [Mn(II)] = 6×10^{-6} – 1.3×10^{-5} (\bigcirc), [Mn(II)] = 10^{-4} (\triangle), [Mn(II)] = 6×10^{-4} (\bigcirc) и [Mn(II)] = 10^{-3} моль/л (\diamond). Серым цветом показаны точки в этих *изо*-сериях в опытах по гетерофазному окислению сульфита в каплях.

phase bulk study) при больших [Mn(II)] и, как следствие, высоких w_{Mn}, к рассмотрению привлекались и результаты опытов по гетерофазному окислению SO₂ в каплях малых размеров. Эти опыты выполняли с растворами солей марганца (сульфаты, хлориды) и др., находившихся в контакте с воздухом, содержащем примесь диоксида серы [27-30]. Сформированный массив данных, охватывающий диапазон концентраций ионов металла (10^{-5} — 10^{-3} моль/л) и сульфита (от ~ 3×10^{-7} до $\sim 2 \times 10^{-3}$ моль/л), был разбит на *изо*-серии с близкими концентрациями в растворах солей металла (~10⁻⁵, ~10⁻⁴, 6 × 10⁻⁴ и ~10⁻³ моль/л). В графическом виде разделенная на изо-серии сводка данных о кинетике реакции представлена на рис. 1, на котором показано, как сказывается влияние концентрации сульфита на скорость реакции в каждой из рассматриваемых здесь изо-серий.

Вопреки различиям условий, вычисленные по данным разных авторов скорости реакции в похожих условиях обнаруживают не только близость w_{Mn} , но и единый характер их изменений при вариациях концентрации сульфита. Внимание обращает также неплохое согласие в похожих концентрационных условиях результатов bulk опытов (светлые точки) с данными по гетерофазному окислению диоксида серы в капельной фазе (темные точки). Это исключает диффузионные ограничения в экспериментах по гетерофазному окислению и значительно расширяет массив опытных данных.

ЧАСТНЫЕ ПОРЯДКИ РЕАКЦИИ *Mn(II)*

Общим в поведении массива данных о кинетике реакции при вариациях концентрации сульфита в изо-сериях (10^{-5} , 10^{-4} и 6 × 10^{-4} моль/л) оказывается рост w_{Mn} с увеличением [HSO₃] и последующее достижение близкой к постоянству скорости реакции (w_{Mn x}), рис. 1. Особняком на этом фоне выглядят данные изо-серии с максимальным содержанием ионов металла (10⁻³ моль/л). Рост скорости реакции с повышением концентрации сульфита в этой изо-серии не прекращается, кажется, и при $[HSO_3^-]_{[Mn(II)]=10^{-3}} \approx 10^{-3}$ моль/л. В изо-серии $[Mn(II)] = 10^{-5}$ моль/л отмеченное выше возрастание w_{Mn} с увеличением [HSO₃] прослеживается до $[HSO_3^-]_{[Mn(II)]=10^{-5}} \approx [Mn(II)]$ [9], т.е. до тех пор, пока в растворах еще остается избыток ионов металла над сульфитом. В этих пределах ($\alpha > 1$), т.е. в избытке ионов металла, прослеживается рост w_{Mn} с повышением $[HSO_3^-]$ и в изо-сериях с [Mn(II)] = 10⁻⁴ моль/л [29-31] и $[Mn(II)] = 6 \times 10^{-4} \text{ моль/л} [27].$ Оставаясь в этих рамках, следует ожидать подобной "остановки"

прироста скорости реакции с увеличением [HSO₃] и в изо-серии с максимальным содержанием ионов металла.

О похожем поведении реакции, т.е. о возрастании и последующем достижении постоянства скорости реакции при наращивании содержания S(IV) от 10^{-6} до 6 × 10^{-4} моль/л ранее сообщалось и в опытах [9] при концентрации ионов металла 10⁻⁵ моль/л. В условиях избытка ионов металла было найдено $w_{Mn} = k_{2.0}[Mn(II)][S(IV)]$, где $k_{2.0} =$ $= 10^3$ л моль⁻¹ с⁻¹ – наблюдаемая константа скорости реакции второго порядка. По этим данным реакцию характеризуют первые по ионам металла и сульфиту порядки реакции. В этих рамках картина прослеживаемого на рис. 1 увеличения w_{Mn} с ростом [HSO₃] в координатах рисунка должна была бы отображать серию параллельных прямых $lg(w_{Mn}) \sim lg([HSO_3])$, каждая из которых отвечает рассматриваемым здесь изо-сериям.

Принципиально иную картину изменения скорости реакции в таких условиях демонстрирует рис. 1. Видно, что данные о w_{Mn} в избытке ионов металла всех изо-серий, включая и результаты [9] (см. выделенные светлые кружки), группируются вдоль единой пунктирной линии 4. И это несмотря на различия концентрации ионов металла в изо-сериях (2 порядка величины!). Такое их поведение с очевидностью демонстрирует независимость w_{Mn} от [Mn(II)], указывая одновременно на ошибочность квалификации первого порядка по ионам марганца в избытке ионов металла в [9].

Причину различия w_{Mn} в работах [9, 11] (w_{Mn[11]}/w_{Mn[9]} ≈ 180) следует искать в различии концентраций сульфита в этих опытах, т.к. по данным [26] снижение pH от 2.4 [11] до 2 [9] практически не сказывается на w_{Mn}. Но сказанное означает, что порядок по ионам металла в [9] оказывается в действительности нулевым, а не первым. Об этом и свидетельствует близость найденных по данным [9] значений w_{Mn} к линии 4 на рис. 1 (см. выделенные светлые кружки, примыкающие к этой линии).

Подытоживая, приходим к выводу о существования в кислых растворах и в избытке ионов марганца над сульфитом особого режима протекания каталитической реакции окисления, кинетика которого впервые была исследована в [9]. Однако в отличие от [9] указанный режим реакции по результатам проведенной нами систематизации данных характеризуется нулевым, а не первым по ионам металла порядком, демонстрируя при этом и неожиданно выраженную зависимость w_{Mn} от концентрации сульфита.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 Nº 5 2021

S(IV)

Для определения порядка по сульфиту в указанном выше режиме реакции вновь обратимся к [9, 11]. Выявленное по данным [9, 11] различие w_{Mn} невозможно объяснить, принимая первый порядок реакции по сульфиту, как сообщалось в этих публикациях. Из рис. 1 следует, что тангенс угла наклона линии 4, вокруг которой группируются данные (светлые и темные точки) всех изо-серий о w_{Mn} в избытке ионов металла, оказывается равным не 1, а 3/2. Это значит, что рост скорости реакции с увеличением концентрации сульфита следует не первому, а полуторному по сульфиту порядку реакции; $w_{\rm Mn} \sim \left[{\rm HSO}_3^{-1} \right]_0^{3/2}$.

Для концентрации сульфита по ходу реакции находим отсюда: $[HSO_3^-]_t = [HSO_3^-]_0/(1 + k_{3/2}[HSO_3^-]_0^{1/2}t)^2$, где $k_{3/2}$ – наблюдаемая константа скорости реакции полуторного по сульфиту порядка, $\pi^{1/2}$ моль^{-1/2} с⁻¹, а $[HSO_3^-]$, и $[HSO_3^-]_0$, соответственно, концентрации сульфита в момент времени *t* и в начальный момент, моль/л. Полуторный по сульфиту порядок реакции естественным образом разрешает необъяснимое в посылке о первом по сульфиту порядке реакции противоречие о соотношении w_{Mn} в цитировавшихся выше работах. Принимая это во внимание, для соотношения w_{Mn} в вышеуказанных работах будем иметь w_{Mn[11]}/w_{Mn[9]} $(([HSO_3^-]_{[11]}/[HSO_3^-]_{[9]})^{3/2} = (1.8 \times 10^{-5}/6 \times 10^{-7})^{3/2} \approx$ ≈ 170 (≈180)

Подобным образом подойдем к толкованию расхождения w_{Mn} ($\approx 10^3$!) в избытке ионов металла, выявленного нами и по данным работ [11] и [12]. Напомним, что, несмотря на избыток ионов металла, в [12] сообщалось не о первом, а о нулевом по сульфиту порядке реакции. Покажем, что порядок по сульфиту в таких условиях не является нулевым. Отметим, что при квалификации 0-го порядка реакции в [12] исходили из постоянства наблюдаемой скорости реакции по ходу кинетической кривой убыли сульфита при $[S(IV)]_0 = 2 \times$ × 10^{-3} моль/л ($\alpha \approx 0.8$). Концентрационные условия, в которых проводили эти опыты, не вполне отвечают, таким образом, избытку ионов металла над сульфитом.

Для времени превращения сульфита наполовину по реакции 0-го порядка находим $\tau_{1/2_0} \approx$ ≈ ([S(IV)]₀ – 0.5[S(IV)]₀)/ $k_{_0}$ ≈ 0.8 с. Здесь $k_{_0}$ – константа скорости реакции 0-го порядка по сульфиту, моль π^{-1} с⁻¹. Но близкий результат получим, рассматривая и полуторный порядок реакции по сульфиту. В этом случае будем иметь: $\tau_{1/2_{3/2}} = (2^{1/2} - 1)/k_{3/2} [HSO_3^-]_0^{1/2} \approx 0.8 \text{ с, где}_{1/2_0} \text{ и}$ 1/2_3/2 служат обозначениями реакции, протекающей по 0-ому и полуторному порядкам реакции.

Как отмечалось, в [12] были приведены также данные опытов по каталитическому окислению сульфита и при [Mn(II)], отвечающих избытку ионов марганца над сульфитом. Однако в виду быстроты реакции в таких условиях, в этих экспериментах контролировали лишь конечную концентрацию сульфита. Возможное объяснение, почему каталитической реакции приписывался при этом нулевой по сульфиту порядок, объясняется близостью глубин конверсии сульфита к ожидаемой при нулевом по сульфиту порядке. Проведенные нами расчеты скорости реакции при полуторном по сульфиту порядке (w_{Mn 3/2}) приводят, однако, к близким к приводимым в цитируемой работе значениям (k 0) и глубинам конверсии сульфита. Так, при $[Mn(II)] \approx 1.6 \times 10^{-2}$ моль/л ($\alpha \approx 9$), например, $w_{\text{Mn}_{3/2}} = 12 \times (1.86 \times 10^{-3})^{3/2} \approx 9.6 \times 10^{-4}$ моль π^{-1} с⁻¹, а $k_{0} \approx 10^{-3}$ моль π^{-1} с⁻¹ – измеренная в [12] константа скорости реакции (скорость реакции). Близость $w_{\text{Mn} 3/2}$ и k_0 , а вместе с этим и глубин конверсии сульфита обнаруживают и результаты опытов при других [Mn(II)], также отвечающих избытку ионов металла. Эти данные показывают, что порядок по сульфиту в условиях избытка ионов марганца в [12], как и в [11] и [9], оказывается в действительности не нулевым, а полуторным, что позволяет найти естественное объяснение различию w_{Mn} ($\approx 10^3$) в этих публикациях.

О НАБЛЮДАЕМОЙ КОНСТАНТЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Для предварительных оценок констант скорости применительно к рассматриваемому режиму реакции воспользуемся данными об их величинах, приводимых в работах с выявленными нами ошибками в квалификации порядков по компонентам. Так согласно [9], выражение для скорости реакции в избытке ионов металла: w_{Mn} = $= k_{2.0}$ [Mn(II)][S(IV)], где $k_{2.0} = 10^3$ л моль⁻¹ с⁻¹. В приближении $[HSO_3^-] \approx [S(IV)]$ (pH 2) для наблюдаемой константы скорости реакции полуторного по сульфиту порядка будем иметь отсюда: $k_{3/2} = k_{2.0}$ [Mn(II)]/[S(IV)]^{1/2}. При использован-ных в этих опытах [Mn(II)] = 10^{-5} и [S(IV)] = 6×10^{-7} моль/л приходим к $k_{3/2} \approx 13$ л^{1/2} моль^{-1/2} с⁻¹. В [11], как отмечалось выше, сообщалось о нулевом по ионам металла и первом по сульфиту порядке реакции; $w_{\text{Mn}} = k_{1.0} [\text{HSO}_3^-]$, где $k_{1.0} \approx 0.06 \text{ c}^{-1}$. Для наблюдаемой константы скорости реакции

полуторного порядка получаем отсюда: $k_{3/2} = k_{1.0} / [\text{HSO}_3^-]^{1/2} \approx 14 \, \pi^{1/2} \, \text{моль}^{-1/2} \, \text{с}^{-1}$, что находится в согласии с подобной оценкой по данным [9].

На рис. 2 показано, как изменяются рассчитанные нами значения констант скорости $k_{3/2}$ при вариациях $[HSO_3^-]$ в рабочих растворах, содержащих избыток ионов металла, по результатам работ разных авторов. Их численные значения находили из выражения $k_{3/2} = w_{\rm Mn} / [{\rm HSO}_3^-]^{3/2}$. При этом исходили из рассчитанных по кинетическим данным w_{Mn} , а также данных о содержании в растворах Mn(II) и сульфита в рассматриваемых работах. Рассчитанные $k_{3/2}$ по результатам опытов по гетерофазному окислению диоксида серы выделены на рис. 2 серым цветом. В широком диапазоне концентраций сульфита $10^{-6} \leq [HSO_3^-] \leq$ $\leq 10^{-3}$ моль/л и ионов марганца $10^{-5} \leq [Mn(II)] \leq$ $\leq 10^{-1}$ моль/л рассчитанные $k_{3/2}$ остаются близкими к постоянству: $12 \pm 4 \ \pi^{1/2}$ моль^{-1/2} с⁻¹, подтверждая не только полуторный по сульфиту и нулевой по ионам металла порядки реакции, но и согласие между собой результатов этих работ.

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

Нам остается связать найденные новые частные порядки по компонентам этой экологически значимой и цепной реакции с известным СР-механизмом. Цепной характер этой реакции был неоднократно подтвержден в прямых экспериментах с акцепторами радикалов [6, 8], а также при использовании внешнего (радиационного) инициирования [24, 25].

Ранее отмечалось [25], что ионы марганца в отсутствие ионов железа не проявляют каталитической активности в отношении окисления сульфита. Для активации ионов марганца достаточно присутствия в растворах ионов примесного железа [25]. Содержание примесных ионов даже в тщательно очищенной воде оказывается не ниже уровня ~2 × 10⁻⁸ моль/л [11]. Совокупное действие обоих этих ионов обусловлено (i) катализом ионами марганца лимитирующей стадии продолжения цепи окисления сульфита и (ii) смещением распределения примесных ионов железа по зарядовым формам в пользу Fe(III), вызванном этой реакцией [25].

В условиях избытка ионов металла лимитирующим звеном продолжения в цепном расходовании сульфита (XI, XII) (см. табл. 1, [24]) оказывается, очевидно, реакция (XI) [32], откуда $w_{Mn} \sim [Mn(III)][HSO_3^-]$. С увеличением содержания



 10^{-4}

Рис. 2. Катализ ионами марганца окисления сульфита. Влияние концентрации сульфита на наблюдаемую константу скорость каталитического процесса окисления сульфита ($k_{1.5}$, $\pi^{1/2}$ моль^{-1/2} с⁻¹) в *изо*-сериях ([Mn(II)] = 10^{-5} – 10^{-3} моль/л), $T \approx 298$ K, pH 2–4. Серым цветом показаны точки в этих *изо*-сериях в опытах по гетерофазному окислению сульфита в каплях.

 $[HSO_3], M$

 10^{-5}

сульфита в таких условиях нарастает и концентрации переносчиков цепи (Mn(III), SO_{3-5}^{-}). Их

10

1

 10^{-6}

 $k_{1.5}, \, \pi^{1/2} \; {
m MOJIB}^{-1/2} \; {
m c}^{-1}$

рост вызван ускорением образования промежуточного соединения HSO_5^- (*Caro's acid*) [25]. Этот полупродукт, накапливающийся в растворах при $\alpha > 1$ в значительных концентрациях (в [33] — до нескольких процентов от HSO_3^- !), участвует, как отмечалось, не только в окислении сульфита, но и в переводе ионов 2-х валентного железа в каталитически активную форму Fe(III) в реакции разветвления цепи (IX). В [34], например, сообщалось об удвоении концентрации 3-валентных ионов железа в аэрированных сульфитных растворах при прибавлении ионов марганца даже в избытке сульфита ($\alpha \ll 1$). И это в условиях быст-

рого параллельного расходования HSO₅⁻ в автокаталитической реакции (VI) [35].

Наряду с регенерацией активного Fe³⁺ в реак-

ции разветвления возникают и SO_4^- -радикалы, также участвующие в цикле реакций продолжения цепи $SO_4^- + HSO_3^- \xrightarrow{O2} SO_5^-$ ((II)–(IV)). В аэрированных сульфитных растворах реакция разветвления цепи (IX) конкурирует с расходова-

нием промежуточного продукта HSO₅⁻ в автокаталитической реакции (VI). В кислых растворах их конкуренция сдвигается к разветвлению цепей лишь в избытке ионов металла над сульфитом,

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

что приводит к перераспределению ионов примесного железа в форму Fe(III) [25]. При этом [Fe(III)] \approx [Fe]₀. В таких условиях с ростом [HSO₃⁻] доля реакционных комплексов (FeOHSO₃H)⁺ [6] в общем содержании Fe(III), а также скорость генерации переносчиков цепи (I) повышаются. В стационарных условиях гибель Mn(III) ($\alpha > 1$, [Mn(III)]/[SO₅⁻] ≥ 1 [36]) осуществляется по преимуществу в квадратичной реакции (XIII) [36]. Отсюда для скорости реакции будем иметь:

 10^{-3}

$$w_{\rm Mn} = 2k_{\rm XII} \left[{\rm HSO}_3^{-} \right]^{3/2} \sqrt{\frac{[{\rm Fe}]_0 k_1 \chi^*}{k_{\rm XIII}}}$$

или $w_{Mn} = k_{3/2} [HSO_3^{-1}]^{3/2}$, где $\chi^* \approx \chi/[HSO_3^{-1}] \approx 250$ л/моль (для pH 2 и $[HSO_3^{-1}] = 10^{-5}$ моль/л) и $\chi \approx [Fe(OH)SO_3H^+]/[Fe]_0$. При этом выражение для [Mn(III)] было получено, полагая равенство скорости обрыва (XIII) скорости разветвления цепей (IX) [25]. Отсюда находим, что $k_{3/2} = 2k_{XII}(k_{III}\chi^*[Fe]_0/k_{XIII})^{1/2} \approx 6 \times 10^4 \times \sqrt{[Fe]_0}$. Подставляя в это выражение $[Fe]_0 = 5 \times 10^{-8}$ моль/л [24], находим $k_{3/2} \approx 13 \pi^{1/2}$ моль^{-1/2} с⁻¹. Рассчитанное значение наблюдаемой константы скорости практически совпадает со средним значением $k_{3/2}$, найденным по данным рис. 2.

N⁰	Реакция	Константа скорости
Ι	$Fe(OH)SO_{3}H^{+} \rightarrow Fe^{2+} + SO_{3}^{-} + H_{2}O$	*0.2
II	$SO_3^{-} + O_2 \rightarrow SO_5^{-}$	2.5×10^{9}
IIIa	$SO_5^{-+} + HSO_3 \rightarrow HSO_5^{-} + SO_3^{-+}$	3.4×10^{3}
IIIb	$SO_5^{-\bullet} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{-\bullet} + H^+$	2×10^{2}
IV	$\mathrm{SO}_4^{-\bullet} + \mathrm{HSO}_3^- \rightarrow \mathrm{SO}_4^{2-} + \mathrm{SO}_3^{-\bullet} + \mathrm{H}^+$	7.5×10^{8}
Va	$SO_5^{-\bullet} + SO_5^{-\bullet} \rightarrow SO_4^{-\bullet} + SO_4^{-\bullet} + O_2$	8.7×10^{7}
Vb	$SO_5^{-\bullet} + SO_5^{-\bullet} \rightarrow S_2O_8^{2-} + O_2$	1.3×10^{7}
VI	$HSO_{5}^{-} + HSO_{3}^{-} + H^{+} \rightarrow 2SO_{4}^{2-} + 3H^{+}$	**10 ⁷
VII	$Fe^{2+} + SO_5^{-} \xrightarrow{H^+} Fe^{3+} + HSO_5^{-}$	3.2×10^{6}
VIII	$\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{SO}_4^{-} \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{SO}_4^{2-}$	3.0×10^{8}
IX	$\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{HSO}_5^- \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{SO}_4^- + \mathrm{OH}^-$	3.5×10^{4}
Х	$Mn^{2+} + SO_5^{-} \xrightarrow{H^+} Mn(III) + HSO_5^{-}$	2.0×10^{8}
XI	$Mn(III) + HSO_3^- \rightarrow Mn^{2+} + SO_3^{-\bullet} + H^+$	1.3×10^{6}
XII	$Mn(III) + SO_5^{-} \xrightarrow{H^+} Mn(IV) + HSO_5^{-}$	$\approx 1 \times 10^8$
XIII	$Mn(III) + Mn(III) \rightarrow Mn^{2+} + Mn(IV)$	$\approx 1 \times 10^5$

Таблица 1. Механизм катализа ионами марганца окисления сульфита

* Константа скорости 1-го порядка, с $^{-1}$. ** Константа скорости 3-го порядка, π^2 моль $^{-2}$ с $^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе с привлечением большинства известных экспериментальных исследований критически рассмотрены данные по кинетике катализа ионами марганца реакции автоокисления водных растворов сульфита в кислых растворах. По результатам их разграничения в изо-сериях с близким содержанием ионов металла и при $T \approx 298$ К впервые выявлен режим каталитической реакции, который характеризуется полуторным по сульфиту и нулевым по ионам марганца порядки реакции w_{Mn} = $=k_{3/2}$ [HSO₃^{-]^{3/2}[Mn(II)]⁰. Усредненное значение наблюдаемой константы скорости реакции в этом} режиме составило при этом: $12 \pm 4 \, \pi^{1/2} \, \text{моль}^{-1/2} \, \text{c}^{-1}$. Выявленный режим каталитического окисления растворов сульфита диоксида серы в присутствии ионов марганца согласуется со свободно-ради-

кальным механизмом. Его ядром является конкуренция автокаталитической ($HSO_5^- + HSO_3^- + H^+ \rightarrow$ $\rightarrow 2SO_4^{2-} + 3H^+$) реакции и реакции разветвления цепей ($Fe^{2+} + HSO_5^-$) в аэрированных сульфитных растворах, которая определяет редокс-свойства сульфитных растворов в отношении ионов примесного железа. Несмотря на достаточно кислые растворы, в избытке ионов марганца над сульфитом достигаются условия почти полной конверсии ионов двухвалентного железа в активную трехвалентную форму. В сочетании с катализом ионами марганца лимитирующего звена цепного расходования сульфита это ставит ионы марганца на одно из первых мест в ряду других ПМ в отношении окисления сульфита. Переопределенные в работе частные порядки реакции по ионам металла и сульфита позволили также снять и имеющиеся противоречия в данных разных авторов по кинетике этой реакции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 19-05-50007 (Микромир), а также при финансировании Госзаданий ИНЭП ХФ им. В.Л. Тальрозе РАН (тема АААА-0047-2018-0012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Radojevic M. // Environ. Tech. Lett. 1984. V. 5. № 12. P. 549.
- Ulrich R.K., Rochelle G.T., Prada R.E. // Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41. № 8. P. 2183.
- 3. Lancia A., Musmarra D., Pepe F., Prisciandaro M. // Chem. Eng. J. 1997. V. 66. № 2. P. 123.
- 4. Srivastava R.K., Jozewicz W. // J. Air and Waste Management Association. 2001. V. 51. № 12. P. 1676.
- Seinfeld J.H., Pandis J.H. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. N.Y.: John Wiley and Sons, 1998. P. 1326.
- 6. Brandt Ch., van Eldik R. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 119.
- Warneck P., Mirabel P., Salmon G.A., Eldik R. van, Vinckier C., Wannowius K.J., Zetsch C. / Review of the activities and achievements of the EUROTRAC subproject HALIPP (Ed. P. Warneck), Heterogeneous and liquid phase processes, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996. P. 7.
- 8. *Kuo D.T.F., Kirk D.W., Jia C.Q.* // J. Sulfur. Chem. 2006. V. 27. № 5. P. 461.
- 9. *Martin L.R., Hill M.W.* // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1987. V. 20. № 11. P. 1383.
- 10. *Martin L.R., Hill M.W.* // Atmos. Envir. 1987. V. 21. Nº 10. P. 2267.
- 11. Berglund J., Fronaeus S., Elding L.I. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 21. P. 4527.
- 12. Coughanowr D.R., Krause F.E. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1965. V. 4. № 1. P. 61.
- Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T. // Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. № 1. P. 215.
- 14. Fronaeous S., Berglund J., Elding L.I. // J. Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 19. P. 4939.
- Kasibhatla P., Chameides W.L., John J.St. // J. Geophys. Res. 1997. V. 102(D3). P. 3737.
- 16. *Jameton R.A., Muller J.G., Burrows C.J.* // Compt. Rendus Chim. 2002. V. 5. № 5. P. 461.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

- Herbarth O., Fritz G., Krumbiegel P., Diez U., Franck U., Richter M. // Environ. Toxicol. 2001. V. 16. № 3. P. 269.
- Hoather R.C., Goodeve C.F. // Trans. Faraday Soc. 1934. V. 30. P. 1149.
- 19. Johnstone H.F., Coughanowr D.R. // Ind. Eng. Chem. 1958. V. 50. № 8. P. 1169.
- 20. Huss A., Jr., Lim P.K., Eckert C.A. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 21. P. 4224.
- Li-dong W., Juan W., Peiyao X., Qiangwei L., Wendi Zh., Shua C. // Appl. Catal. A: General. 2015. V. 508. № 1. P. 52.
- 22. Zhou D.N., Chen L., Li J.J., Wu F. // Chem. Eng. J. 2018. V. 346. P. 726.
- Hudson J.L., Erwin J., Catiopovich N.M. Research Report. Kinetics of sulfur dioxide oxidation in aqueous solutions. The University of Illinois Urbana. Illinois 61801. US Environmental Protection Agency EPA-600/7-79-030. January, 1979. 82 p.
- 24. Yermakov A.N., Purmal A.P. // Progr. React. Mech. 2003. V. 28. P. 189.
- 25. *Ermakov A.N., Purmal A.P.* // Kinet. Catal. 2002. V. 43. № 2. P. 249.
- 26. Berglund J., Elding L.I. In Laboratory Studies of the Aqueous Chemistry of Free Radicals, Transition Metals and Formation of Acidity in Clouds; Warneck P., Contract Coordinator. 1992. Final Report Contract № STEP – 0005 – C(MB). Report B. P. 27.
- 27. Kaplan D.J., Himmelblau D.M., Kanaoka C. // Atmos. Envir. 1981. V. 15. № 5. P. 763.
- 28. Johnstone H.F., Moll A.J. // Ind. Eng. Chem. 1960. V. 52. № 10. P. 861.
- 29. *Matteson M.J., Stober W., Luther H. //* Ind. Eng. Chem. Fund. 1969. V. 8. № 4. P. 677.
- 30. *Barrie L.A., Georgii H.W.* // Atmos. Envir. 1976. V. 10. № 9. P. 743.
- 31. *Pasiuk-Bronikowska W., Ziajka J.* // Chem. Eng. Sci. 1985. 40. № 8. P. 1567.
- 32. *Berglund J., Elding L.I.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 21. P. 3309.
- 33. Larson T.J., Horike N.R., Harrison H. // Atmos. Envir. 1978. V. 12. № 8. P. 1597.
- 34. *Grgić I., Berčič G.* // J. Atmos. Chem. 2001. V. 39. № 2. P. 155.
- 35. Betterton E.A., Hoffmann M.R. // J. Phys.Chem. 1988. V. 92. № 21. P. 5962.
- 36. Yermakov A.N., Poskrebyshev G.A., Purmal A.P. // Prog. React. Kinet. 1997. V. 22. № 2. P. 141.

EPMAKOB

Sulfite Oxidation Catalyzed by Manganese(II) Ions. On the Kinetics of the Reaction in Excess of Metal Ions

A. N. Yermakov*

Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics, N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr., 38, Bld. 2, Moscow, 119334 Russia *e-mail: polclouds@yandex.ru

The paper presents a summary of data on the kinetics of oxygen oxidation of sulfite at pH 2–4, near room temperature, and in the presence of manganese(II) salts. Based on the results of their consideration, it is reported that contradictions and errors in the qualification of particular orders of this reaction are revealed in the conditions of an excess of metal ions over sulfite. It is shown that the oxidation of sulfite under such conditions actually characterizes the reaction orders zero for manganese ions and one and a half for the sulfite substrate, as well as a weak pH dependence of the reaction rate. At the same time, the observed reaction rate constant according to the averaging data was: $12 \pm 4 L^{1/2} M^{-1/2} s^{-1}$. The new reaction orders found are consistent with the known free radical mechanism of this reaction ("a common free radical mechanism"). Using the partial orders of components redefined in the work, it is possible to reconcile the data of numerous authors on the kinetics of this environmentally significant reaction.



Keywords: homogeneous catalysis, manganese ions, sulphur dioxide, kinetics

УДК 544.421:542.978:547.326:615.074

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОЛЕАТА В МИКРОЭМУЛЬСИИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ТРИТОНОМ X-100. І. ЛИПИДРАСТВОРИМЫЙ ИНИЦИАТОР 2,2'-АЗО-БИС-ИЗОБУТИРОНИТРИЛ

© 2021 г. О. В. Семикашева^{*a*}, Р. А. Насибуллина^{*a*}, Л. Р. Якупова^{*a*}, *, Р. Л. Сафиуллин^{*a*}

^аУфимский Институт химии — обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра РАН, просп. Октября, 69, Уфа, Башкортостан, 450054 Россия

*e-mail: stargar@inbox.ru Поступила в редакцию 21.04.2021 г. После доработки 26.05.2021 г. Принята к публикации 26.05.2021 г.

Изучены кинетические закономерности окисления метилового эфира олеиновой кислоты в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100. Для генерирования пероксильных радикалов использован липидрастворимый инициатор 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил. Установлено, что окисление метилолеата в микроэмульсии протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи. Определены оптимальные концентрации поверхностно-активного вещества и метилолеата. Методом ингибиторов измерена скорость инициирования и найден параметр окисляемости метилолеата в микроэмульсии. Измерены константы скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с α -токоферолом и тролоксом (fk_7 , л моль⁻¹ c⁻¹, 333 K), которые составляют (2.9 ± 0.2) × 10^4 и (4.0 ± 0.2) × 10^4 соответственно.



Ключевые слова: радикально-цепное окисление, метилолеат, додецилсульфат натрия, тритон X-100, 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил, ингибирование, α-токоферол, тролокс **DOI:** 10.31857/S0453881121050105

введение

Окисление веществ молекулярным кислородом — одна из фундаментальных реакций в химии и биологии. Биохимическое окисление органических веществ является основой жизнедеятельности организмов. Важную роль в этом процессе играют пероксильные радикалы липида. При не-

Сокращения и обозначения: АИБН – 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил; τ – индукционный период; *F* – степень тормозящего действия ингибитора; w_i – скорость инициирования; w – скорость окисления; *f* – стехиометрический коэффициент ингибирования; k_i – константа скорости инициирования; k_1 и k_2 – константы скорости продолжения цепи; k_p – константа скорости распада инициатора; k_6 – константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов; k_7 – константа скорости ингибирования; $k_2/(2k_6)^{-0.5}$ – параметр окисляемости; InH – ингибитор, RH – окисляемый субстрат (метилолеат, MO), R⁺, RO⁺₂, ROOH – алкильный, пероксильный радикалы и гидропероксид, образующиеся из субстрата; ПАВ – поверхностно-активное вещество, ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид, ДДС – додецилсульфат натрия.

благоприятных условиях концентрация этих частиц возрастает, и они способны повреждать липидный слой мембраны клетки, контактирующей с водной средой [1]. Биомедицинские аспекты окисления липидов клеточной мембраны стимулировали интерес к исследованию действия ингибиторов окисления липидов в водной среде. В последнее время для тестирования антиоксидантов используется процесс окисления липида в мицеллах, образуемых поверхностно-активным веществом (ПАВ) [2-8]. В этом случае осуществляется радикально-цепная реакция, которая отражает окисление липида в мембране клетки. В качестве ПАВ применяются додецилсульфат натрия (ДДС) [9, 10], цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) [11, 12], тритон Х-100 [4, 5, 13]. В роли модельного субстрата в подавляющем большинстве используется метиллинолеат [6-8, 13]. Более доступным липидом для исследования закономерностей окисления в эмульсии является метиловый эфир олеиновой кислоты (метилолеат). Это позволяет проводить тестирование веществ на антиоксидантную активность при достаточно высокой концентрации субстрата, т.е. создавать условия, когда окисление протекает в капельке метилолеата, стабилизированной поверхностноактивным веществом. Существенными факторами являются доступность метилолеата и простота его очистки и хранения. Кинетика окисления этого субстрата изучена, и его используют в качестве модельного для тестирования антиоксидантов [14, 15]. Ранее были исследованы кинетические закономерности окисления метилолеата в водоэмульсионной системе, содержащей цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) [12]. Было установлено, что ЦТАБ практически не влияет на кинетические закономерности окисления метилолеата. Максимальная концентрация ЦТАБ в воде составляет 1.8×10^{-3} моль π^{-1} , что может быть недостаточным для образования устойчивой эмульсии метилолеата в воде. В связи с этим в настоящей работе в роли ПАВ были рассмотрены додецилсульфат натрия и тритон X-100.

Поскольку данные об окислении метилолеата в водном растворе ПАВ немногочисленны [12, 16], в представленной работе изучены кинетические закономерности окисления его в микроэмульсии, стабилизированной ПАВ. Для генерирования радикалов применяли липидрастворимый инициатор 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил. Скорость инициирования измеряли методом ингибиторов, в роли которых использовали α-токоферол и тролокс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир олеиновой кислоты (МО, $C_{17}H_{33}COOCH_3$) и 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН, $C_8H_{12}N_4$), хлорбензол и воду очищали согласно [12]. Тритон X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ с n = = 9-10, чистота 98%) производства фирмы "Acros Organics", 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота (тролокс, $C_{14}H_{18}O_4$, чистота 97%) фирмы "Acros" и 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман (α -токоферол, $C_{29}H_{50}O_2$, чистота 96%) фирмы "Sigma" дополнительной очистке не подвергали. Структурные формулы тритона X-100, α -токоферола и тролокса приведены на схеме 1.



Тролокс

Схема 1. Структурные формулы тритона X-100, α-токоферола и тролокса.

Опыты проводили в стеклянном реакторе, в который загружали метилолеат, хлорбензол и водный раствор поверхностно-активного вещества, термостатировали и затем добавляли раствор инициатора в хлорбензоле. В случае ингибированного окисления вместо хлорбензола вводираствор антиоксиданта в хлорбензоле. ЛИ Соотношение органической и водной фаз составляло 1 : 2.7 v/v (по объему). Так как радикальноцепное окисление в условиях наших экспериментов протекает в органической фазе, концентрацию субстрата, инициатора и ингибитора рассчитывали исходя из суммарного объема загруженных в реактор метилолеата, раствора инициатора АИБН и хлорбензола (или раствора ингибитора) без учета объема воды. Концентрацию ДДС и тритона Х-100 вычисляли с учетом объема только водной фазы. Окисление метилолеата кислородом воздуха проводили при температуре 333 К. За поглощением кислорода следили с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки [17]. Скорость поглощения кислорода в жидкой фазе определяли по методике, описанной в работах [17, 18]. Объем газовой фазы составлял 26 мл, объем реакционной смеси — 8.2 мл.

В качестве инициатора окисления использовали АИБН. Скорость инициирования находили по формуле: $w_i = k_i [AИБH] = 2ek_p [AИБH]$, где k_i и k_p – константа скорости инициирования и константа скорости распада инициатора соответственно, *е* – вероятность выхода радикалов в объем, [AИБH] – концентрация инициатора. Константа скорости распада AИБН в метилолеате в безводной среде $lgk_p = 15 - 127.5/\theta [c^{-1}]$, 2e = 0.65[19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отсутствие водной фазы жидкофазное окисление МО кислородом воздуха, инициированное АИБН, протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи [12] (схема 2):

$$A H \overline{B} H \xrightarrow{k_i} r' \xrightarrow{RH} R', \qquad (i)$$

$$\mathbf{R}^{\boldsymbol{\cdot}} + \mathbf{O}_2 \xrightarrow{k_1} \mathbf{RO}_2^{\boldsymbol{\cdot}}, \tag{I}$$

$$RO_2' + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R',$$
 (II)

 $RO'_2 + RO'_2 \xrightarrow{k_6}$ молекулярные продукты. (VI)

Схема 2. Элементарные реакции радикально-цепного окисления метилолеата, начальная стадия.

Нумерация реакций соответствует общепринятой схеме жидкофазного окисления углеводородов.

Скорость окисления описывается уравнением:

$$w = k_2 (2k_6)^{-0.5} [\text{RH}] w_i^{0.5}$$

Здесь k_2 и $2k_6$ – константы скорости продолжения и обрыва цепи на пероксильных радикалах метилолеата соответственно. Параметр $k_2(2k_6)^{-0.5}$ характеризует окисляемость метилолеата. Зависимость параметра $k_2(2k_6)^{-0.5}$ от температуры (303–333 К) в координатах уравнения Аррениуса описывается выражением [12]:

$$\lg(k_2(2k_6)^{-0.5}) = 2.0 - 27.5/\theta \left[\pi^{0.5}$$
моль^{-0.5}с^{-0.5} $\right],$

где $\theta = 2.303 \times 10^{-3} RT$ кДж/моль.

При температуре 333 К $k_2(2k_6)^{-0.5} = 4.9 \times 10^{-3} \, \pi^{0.5} \, \text{моль}^{-0.5} \, \text{с}^{-0.5}.$

На рис. 1а представлена зависимость скорости окисления метилолеата (*w*) от концентрации

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

ДДС. Видно, что с увеличением концентрации ПАВ скорость окисления снижается. При концентрации ДДС равной 0.6 моль/л скорость окисления минимальна. При дальнейшем повышении концентрации ДДС вязкость реакционной смеси заметно возрастает и перемешивание затрудняется. На рис. 16 показана зависимость скорости окисления метилолеата от концентрации тритона X-100. При [тритон X-100] ≥ 0.2 моль/л скорость окисления метилолеата (*w*) в нашей системе не меняется. Зависимость получена при концентрациях метилолеата 2.7 и 1.6 моль/л.

Снижение скорости инициированного АИБН окисления метилолеата с увеличением концентрации как ДДС, так и тритона X-100 согласуется с литературными данными для системы с метиллинолеатом [2, 21]. В нашей системе также наблюдается уменьшение реакционной способности пероксильного радикала, но не в такой значительной степени.



Рис. 1. Зависимость скорости окисления метилолеата от концентрации ПАВ: а – ДДС, [MO] = 2.7 моль/л; б – тритон X-100, [MO] = 2.7 (*I*) и 1.6 моль/л (*2*). Условия реакции: [АИБН] = 5.6×10^{-3} моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 К.



Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода в зависимости от состава реакционной смеси при T = 333 К и [АИБН] = 5.6 × 10⁻³ моль/л: I - [MO] = 2.7 моль/л; 2 - [MO] = 2.7 моль/л, соотношение H₂O : MO = 2.7 : 1, 3 - [MO] = 0 моль/л, [тритон X-100] = 0.2 моль/л, водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v.

Анализируя полученные результаты, можно рассматривать тритон X-100 более подходящим ПАВ для стабилизации метилолеата в микроэмульсии. Во-первых, максимальная концентрация тритона X-100, при которой скорость окисления метилолеата не зависит от концентрации ПАВ, ниже, чем для ДДС, следовательно, меньше затраты на реагент. Во-вторых, при применении ДДС не наблюдается четкого плато. После достижения минимальной скорости окисления при [ДДС] = 0.6 моль/л дальнейший рост концентрации данного ПАВ приводит к увеличению вязкости реакционной смеси и перемешивание затрудняется.

Кинетические закономерности окисления метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100

Скорость инициированного АИБН окисления метилолеата при температуре 333 К в отсутствие воды составляет 2.4×10^{-6} моль π^{-1} с⁻¹, что удовлетворительно согласуется с литературными данными [12]. Добавление воды не влияет на скорость окисления (рис. 2, кинетическая кривая 2), соответственно и параметр окисляемости метилолеата сохраняется. В отсутствие метилолеата в системе водного раствора тритона X-100 в присутствии АИБН поглощение кислорода составляет 3.9×10^{-8} моль π^{-1} с⁻¹ (рис. 2, кинетическая кривая 3), что мало по сравнению со скоростью окисления метилолеата. Следовательно, в этих условиях окислением тритона можно пренебречь.

На рис. 3 представлена зависимость скорости окисления метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном Х-100, от концентрации субстрата. Для снижения концентрации метилолеата в качестве растворителя был применен хлорбензол. Линейность зависимости сохраняется в интервале концентрации метилолеата 0.4—1.6 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации МО скорость окисления метилолеата остается постоянной, поэтому опыты проводили при [MO] ≤ 1.6 моль/л. Как видно из рис. 16, как при [MO] = 2.7 моль/л, так и в растворе его в хлорбензоле ([MO] = 1.6 моль/л) характер зависимости *w* от концентрации тритона X-100 идентичен.

Зависимость скорости окисления метилолеата от концентрации инициатора рассматривали при концентрации метилолеата 1.5 моль/л. Как видно из рис. 4, наблюдается квадратичная зависимость от [АИБН].

Таким образом, окисление метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100, протекает по такому же механизму, что и в



Рис. 3. Зависимость скорости окисления метилолеата от его концентрации. Условия реакции: [АИБН] = 5.6×10^{-3} моль/л, [тритон X-100] = 0.2 моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 К.



Рис. 4. Зависимость скорости окисления метилолеата от концентрации инициатора. Условия реакции: [MO] = 1.5 моль/л, [тритон X-100] = 0.2 моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 К.

гомогенной среде, т.е. в среде самого субстрата. Аналогичная закономерность наблюдалось при окислении метиллинолеата в водной дисперсии, образованной тритоном X-100 [13].

Из изложенного выше следует, что жидкофазное окисление метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100, идет по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи (схема 2). Для измерения скорости инициирования в предлагаемых условиях окисление метилолеата проводили в присутствии ингибиторов окисления – α-токоферола и тролокса.

Ингибированное Ф.-токоферолом окисление метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100

Добавление α-токоферола в реакционную смесь окисляющегося метилолеата в микроэмульсии приводит к снижению скорости поглощения кислорода (рис. 5а), поскольку появляется дополнительный канал расходования пероксильных радикалов по реакциям (VII) и (VIII):

$$\operatorname{RO}_{2}^{\bullet} + \operatorname{InH} \xrightarrow{k_{7}} P_{7},$$
 (VII)

$$\operatorname{RO}_2^{\bullet} + \operatorname{In}^{\bullet} \xrightarrow{k_8} P_8.$$
 (VIII)

Продолжительность индукционного периода определяли, обрабатывая кинетическую кривую по уравнению (1) [22]:

$$\tau = \int_{0}^{\infty} \left(1 - \left(\frac{w}{w_0} \right)^2 \right) \mathrm{d}t, \tag{1}$$

где w — скорость ингибированного окисления, w_0 — скорость неингибированного окисления.

В табл. 1 приведены значения индукционного периода (т), наблюдаемого на кинетической кривой поглощения кислорода в процессе окисления метилолеата в микроэмульсии. Данные получены при разных концентрациях ингибитора.

Согласно уравнению (2) скорость инициирования (w_i) обратно пропорциональна τ :

$$\tau = f[\ln H]/w_i, \tag{2}$$

где [InH] — начальная концентрация α -токоферола, f — стехиометрический коэффициент ингибирования.

Следовательно, зная индукционный период, можно рассчитать значение скорости инициирования. Предположив, что на молекуле α-токоферола гибнет два пероксильных радикала метилолеата, найдено $w_i = (4.2 \pm 0.4) \times 10^{-8}$ моль π^{-1} с⁻¹. Согласно литературным данным (см. раздел Экспериментальная часть) в метилолеате без водной фазы $w_i = 2ek_p[AИБH] = 0.65 \times 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1} \times 5.6 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ $\times 10^{-3}$ моль л⁻¹ = 3.6 $\times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹. Следовательно, проведение окисления метилолеата в микроэмульсии практически не оказывает влияние на распад АИБН. Найденное значение w; дает возможность вычислить константу скорости инициирования $k_i = 7.5 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$. А это в свою очередь позволяет рассчитать параметр окисляемости метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100. Для этого рассмотрим зависимости скорости окисления w от концентрации субстрата и инициатора (рис. 3 и 4). Из тангенсов угла наклона этих графиков найдены



Puc. 5. Кинетические зависимости поглощения кислорода при окислении метилолеата: a - 6e3 ингибитора (*I*), [α-токоферол] = 2.7×10^{-5} (*2*) и 6.8×10^{-5} моль/л (*3*); 6 - 6e3 ингибитора (*I*), [тролокс] = 1.2×10^{-5} (*2*) и 1.5×10^{-5} моль/л (*3*). Условия реакции: [MO] = 1.1 моль/л, [АИБН] = 5.6×10^{-3} моль/л, [тритон X-100] = 0.2 моль/л, водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 K.



Рис. 6. Зависимость начальной скорости окисления в мицеллах от концентрации α -токоферола и преобразование ее в координатах уравнения (3). Условия реакции: [RH] = 1.1 моль/л, $w_i = 4.2 \times 10^{-8}$ моль π^{-1} с⁻¹, [тритон X-100] = 0.2 моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 К.

значения параметра окисляемости $k_2/(2k_6)^{0.5}$, которые составляют 4.4 × 10^{-3} л^{0.5} моль^{-0.5} с^{-0.5} и 4.9 × 10^{-3} л^{0.5} моль^{-0.5} с^{-0.5} соответственно. Это свидетельствует о том, что в условиях, когда [RH] = = 0.4-1.6 моль/л, [АИБН] = $(1.3-8.8) \times 10^{-3}$ моль/л, [тритон X-100] = 0.2 моль/л и при соотношении водной и органической фаз 2.7 : 1 v/v, параметр окисляемости метилолеата в микроэмульсии сохраняется таким же, как и в отсутствие водного раствора ПАВ.

Константа скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с α-токоферолом

Начальную скорость ингибированного α -токоферолом окисления метилолеата (*w*) определяли по наклону касательной к кривой зависимости количества поглощенного кислорода через 300 с после введения ингибитора в реактор. Для того, чтобы получить эффективную константу скорости fk_7 , зависимость *w* от концентрации α -токоферола (рис. 6) преобразовывали в координатах уравнения (3) [23]:

$$F = w_0 w^{-1} - w (w_0)^{-1} = f k_7 [\text{InH}]_0 (2k_6 w_i)^{-0.5}.$$
 (3)

С применением найденного значения скорости инициирования ($w_i = (4.2 \pm 0.4) \times 10^{-8.}$ моль $\pi^{-1} c^{-1}$) и допущением того, что $2k_6 = 10^6 \pi$ моль⁻¹ c⁻¹, получено $fk_7 = (2.9 \pm 0.2) \times 10^4 \pi$ моль⁻¹ c⁻¹. Так как для α -токоферола свойственно перехватывать 2 пероксильных радикала (f = 2), можно предположить, что $k_7 = 1.5 \times 10^4 \pi$ моль⁻¹ c⁻¹.

В практически чистом метилолеате ([MO] = = 2.6 моль/л) в отсутствие водного раствора ПАВ константа скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с α -токоферолом значительно выше: $k_7 = 4.5 \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [12]. Снижение антиоксидантной активности α -токоферола в микроэмульсии можно объяснить образованием водородной связи между молекулами воды и ингибитора [24]. Снижение реакционной способности α -токоферола наблюдалось и при окислении метиллинолеата в микрогетерогенном растворе, где найдена константа скорости $k_7 = 2.3 \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [9, 10].

Для расчета константы скорости продолжения цепи (k_2) окисления метилолеата в микроэмульсии применимо уравнение (4) [23]:

$$\Delta[O_2] = -k_2(k_7)^{-1}[RH] \ln(1 - t/\tau), \qquad (4)$$

где $\Delta[O_2]$ — концентрация поглощенного кислорода.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

Таблица 1. Зависимость скорости окисления метилолеата и индукционного периода от концентрации α-токоферола*

[α-Токоферол] × 10 ⁻⁵ , моль/л	$w \times 10^{-7},$ моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ, c	$k_2,$ л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	12.2	0	
0.7	7.7	300	6.3
1.4	5.5	558	6.7
2.7	3.6	947	5.4
3.4	2.4	1621	4.6
4.1	1.6	1800	8.2
6.8	1.3	2600	5.8
9.6	0.9	4370	6.3

* Условия реакции: [MO] = 1.1 моль/л, [тритон X-100] = 0.2 моль/л, [АИБН] = 5.6×10^{-3} моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 К.

Таблица 2. Зависимость скорости окисления метилолеата и индукционного периода от концентрации тролокса*

[Тролокс] × 10 ⁻⁵ , моль/л	<i>w</i> × 10 ⁻⁷ , моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ, c	$k_7 imes 10^4,$ л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	12.6	0	**
0.2	11.2	80	3.1
0.5	8.5	200	2.2
1.0	6.5	600	1.7
1.2	5.0	630	1.5
1.5	4.6	800	1.5
2.5	2.5	1300	1.4

* Условия реакции: [MO] = 1.1 моль/л, [тритон X-100] = 0.2 моль/л, [АИБН] = 5.6×10^{-3} моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 3 : 1 v/v, 333 К. ** Ингибитор отсутствует.

Результаты приведены в табл. 1. Найдено $k_2 =$ $= (6.2 \pm 0.8)$ л моль⁻¹ с⁻¹, что согласуется с измеренными ранее значениями этой константы: 5.3 л моль⁻¹ с⁻¹ в чистом метилолеате и 6.3 л моль⁻¹ с⁻¹ в микроэмульсии метилолеата, стабилизированной ЦТАБ [12].

Константа скорости реакиии пероксильного радикала метилолеата с тролоксом

Окисление метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном Х-100, инициировали липидрастворимым АИБН. Тролокс в реакционную массу вводили в виде раствора в хлорбензоле. На рис. 56 приведены кинетические кривые поглошения кислорода в ходе окисления метилолеата.

Индукционный период находили при помоши уравнения (1). Результаты приведены в табл. 2. Значение скорости инициирования рассчитывали по экспериментально найденным значениям продолжительности индукционного периода (уравнение (2)). В предположении, что на молекуле тролокса гибнет два пероксильных радикала метилолеата, найдено $w_i = (3.5 \pm 0.4) \times 10^{-8}$ моль π^{-1} с⁻¹. Слеловательно, константа скорости инициирования для АИБН в этих условиях равна $k_i = 6.3 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$. По литературным данным (см. раздел Экспериментальная часть) в метилолеате без водной фазы $k_{\rm i} = 6.5 \times 10^{-6} \,{\rm c}^{-1} \,[19, 20].$

Константу скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с тролоксом (k_7) находили, обрабатывая кинетические зависимости поглощения кислорода в координатах уравнения (4). При расчете использовали найденную константу скорости $k_2 = (6.2 \pm 0.8)$ л моль⁻¹ с⁻¹ (см. выше). Эффективную константу скорости этой реакции (*fk*₇) получали при помощи уравнения (3). Найдено $k_7 = (1.7 \pm 0.2) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ и $fk_7 = (4.0 \pm$ ± 0.2) × 10⁴ л моль⁻¹ с⁻¹. С учетом стехиометрического коэффициента ингибирования f = 2 параметры fk_7 и k_7 удовлетворительно согласуются между собой и с данными работы [4], в которой в эмульсии, стабилизированной ДДС, была измерена константа скорости реакции перекисного радикала метиллинолеата с тролоксом, составившая 2×10^4 л моль⁻¹ с⁻¹ (310 K).

Таким образом, константа скорости реакции α-токоферола и тролокса с пероксильным радикалом метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном Х-100, существенно ниже, чем в чистом метилолеате в отсутствие водного раствора ПАВ. Несмотря на это, α-токоферол и тролокс остаются эффективными ингибиторами окисления метилолеата в микроэмульсии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены кинетические закономерности инициированного липидрастворимым 2,2'-азобис-изобутиронитрилом окисления метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100. Установлено, что окисление протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи. Методом ингибиторов с применением α -токоферола и тролокса измерена скорость инициирования окисления метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100. Найдены эффективные константы скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с α -токоферолом и тролоксом fk_7 , составившие при 333 К (2.9 ± 0.2) × 10^4 и (4.0 ± 0.2) × 10^4 л моль⁻¹ с⁻¹ соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с планом научноисследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН (АААА-A20-120012090019-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Биохимия. Учебник для студентов медицинских вузов. Под ред. Северина Е.С. М.: ГЕОТАР-Медиа, 2008. 760с.
- 2. Barclay L.R.C. // Can. J. Chem. 1993. V. 71. № 1. P. 1.
- 3. Плисс Е.М., Лошадкин Д.В., Гробов А.М., Кузнецова Т.С., Русаков А.И. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 1. С. 66.
- Jodko-Piórecka K., Litwinienko G. // Free Rad. Biol. Med. 2015. V. 83. P. 1.
- Москаленко И.В., Петрова С.Ю., Плисс Е.М., Русаков А.И., Бучаченко А.Л. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 4. С. 36.
- 6. Лошадкин Д.В., Плисс Е.М., Касаикина О.Т. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 7. С. 1051.

- 7. Тихонов И.В., Бородин Л.И., Плисс Е.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 3.
- Grebowski J., Konopko A., Krokosz A., DiLabio G.A., Litwinienko G. // Free Radical Biol. Med. 2020. V. 160. P. 734.
- 9. *Рогинский В.А.* // Биологические мембраны. 1990. Т. 7. № 3. С. 297.
- 10. *Roginsky V.A., Barsukova T.K. Remorova A.A., Bors W.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 1996. V. 73. № 6. P. 777.
- 11. Касаикина О.Т., Карташева З.С., Писаренко Л.М. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 8. С. 1298.
- 12. Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 6. С. 806.
- 13. *Yamamoto Y., Haga S., Niki E., Kamiya Y. //* Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57. № 5. P. 1260.
- 14. *Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 797.
- 15. *Якупова Л.Р., Баева Л.А., Сафиуллин Р.Л.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 21.
- Тихонов И.В., Москаленко И.В., Плисс Е.М., Фомич М.А., Бекиш А.В., Шманай В.В. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 14.
- Якупова Л.Р., Проскуряков С.Г., Зарипов Р.Н., Рамеев Ш.Р., Сафиулин Р.Л. // Бутлеров. сообщ. 2011. Т. 28. № 19. С. 71.
- 18. Зарипов Р.Н., Сафиуллин Р.Л., Рамеев Ш.Р., Ахунов И.Р., Комиссаров В.Д. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31.№ 5. С. 1086.
- 19. *Denisov E.T., Afanas'ev I.B.* Oxidation and Antioxdants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005. 981 c.
- 20. Письменский А.В., Психа Б.Л., Харитонов В.В. // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 2. С. 112.
- Garrec J., Monari A., Assfeld X., Mir L.M., Tarek M. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 10. C. 1653.
- 22. Loshadkin D., Roginsky V., Pliss E. // Int. J. Chem. Kin. 2002. T. 34. № 3. C. 162.
- 23. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка: Изд-во РАН, 1997. 266 с.
- 24. Barclay L.R.C., Baskin K.A., Dakin K.A., Locke S.J., Vinqvist M.R. // Can. J. Chem. V. 68. № 12. P. 2258.

Kinetics of Methyl Oleate Oxidation in Microemulsion Stabilized with Triton X-100. I. Lipid-Soluble Initiator 2,2'-azo-bis-Isobutyronitril

O. V. Semikasheva¹, R. A. Nasibullina¹, L. R. Yakupova^{1, *}, and R. L. Safiullin¹ ¹Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia *e-mail: stargar@inbox.ru

The kinetics of the methyl ester of oleic acid oxidation in a the microemulsion stabilized by Triton X-100 have been studied. A lipid-soluble initiator 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile was used to generate peroxyl radicals. It

was found that the oxidation of methyl oleate in the microemulsion proceeds by a radical chain mechanism with a quadratic-law chain termination. The optimal concentrations of surfactant and methyl oleate have been determined. The initiation rate was been measured by the method of inhibitors and the parameter of methyl oleate oxidizability in the microemulsion was found. The reaction rate constants of the methyl oleate peroxyl radical with α -tocopherol and trolox were measured (fk_7 , L mol⁻¹ s⁻¹, 333 K): (2.9 ± 0.2) × 10⁴ and (4.0 ± 0.2) × 10⁴, respectively.



Keywords: radical chain oxidation, methyl oleate, sodium dodecylsulfate, Triton X-100, 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, inhibition, α -tocopherol, trolox УДК 544.473-039.63-386:66.094.3-097:547.284.4

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ. IV. ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ АППАРАТУРЫ (КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ)

© 2021 г. Е. Г. Жижина^{*a*}, Л. Л. Гогин^{*a*}, *

 ^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия
 *e-mail: gogin@catalysis.ru
 Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
 После доработки 18.05.2021 г.
 Принята к публикации 19.05.2021 г.

Исследовано влияние продуктов коррозии аппаратуры (катионов переходных металлов) на физико-химические и каталитические свойства гомогенного катализатора Pd(II) + ГПК-*x*, разработанного для двухстадийного окисления *н*-бутена в метилэтилкетон (МЭК) кислородом. Оценена термостойкость раствора катализатора на основе ГПК-*x* (Мо–V–Р-гетерополикислоты с *x* атомами ванадия) в присутствии катионов переходных металлов. Проведена оптимизация состава двухкомпонентного катализатора, рекомендованного для опытно-промышленных испытаний МЭК-процесса.

Графический реферат

$$CH_{3}CH_{2}CH=CH_{2}+0.5O_{2} \xrightarrow{Cat} CH_{3}CH_{2}COCH_{3}$$

Cat - Pd^{II} + Me_x \Gamma K-7; Me - Ni, Fe, Cr; x = 0.1-0.2; \Gamma K-7 - H_{10}P_{3}Mo_{18}V_{7}O_{8}

Ключевые слова: гетерополикислоты, гомогенный катализ, окисление бутиленов, метилэтилкетон **DOI:** 10.31857/S0453881121050142

ВВЕДЕНИЕ

Растворы молибдованадофосфорных гетерополикислот (ГПК-x, где x – число атомов ванадия в составе ГПК) начали применять в окислительном катализе около 50-ти лет назад. Выяснилось, что они обладают рядом уникальных свойств, главным из которых является обратимая окисляемость – способность восстановленных растворов ГПК-x окисляться молекулярным кислородом. Эта особенность позволила в присутствии растворов ГПК-x замкнуть двухстадийные каталитические циклы окисления субстратов разных классов кислородом [1]. За прошедшие годы накоплен значительный опыт работы с растворами ГПК-x и исследовано большое количество каталитических реакций в их присутствии [2–11]. Если сначала применялись только низкованадиевые растворы ГПК-*x* состава Кеггина ($H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}, x \le 4$), то впоследствии удалось разработать способы синтеза *модифицированных* (некеггиновских) высокованадиевых растворов ГПК-*x* [12], обладающих существенно более высокой термостабильностью и производительностью.

Модифицированные растворы ГПК-х, позволившие достаточно быстро проводить стадию регенерации катализаторов на их основе кислородом (воздухом) при высоких температурах ($160-190^{\circ}$ С), открыли тем самым перспективу промышленной реализации окислительных процессов с участием растворов ГПК-х. Следует отметить, что в случае кеггиновских растворов именно стадия регенерации ГПК-х кислородом была ключевой, поскольку вызывала наибольшие проблемы для реализации каталитических процессов из-за своей низкой скорости и образования осадков при T >> 135°C [13].

Сокращения и обозначения: ГПК — гетерополикислота; МЭК — метилэтилкетон; Рс — динатриевая соль дихлордисульфофталоцианина кобальта; E — редокс-потенциал; ГЖХ — газо-жидкостная хроматография; НВЭ — нормальный водородный электрод; m — степень восстановления раствора ГПК-x; Δm — изменение степени восстановления раствора ГПК-x в ходе реакции; $\tau_{\rm бут}$ — время бутиленовой реакции; $\tau_{\rm кисл}$ — время регенерации катализатора; $W_{\rm бут}$ скорость поглощения бутилена.

Модифицированные растворы ГПК-х оказались высокоэффективными катализаторами не только реакций окисления. В силу своей высокой бренстедовской кислотности они нашли удачное применение и как бифункциональные (кислотные и окислительные) катализаторы [10]. Высокие активности и селективности в целевых реакциях, а также успешное решение проблемы регенерации катализаторов на основе модифицированных растворов ГПК-х позволили ряду разработанных процессов выйти на уровень опытно-промышленных испытаний. Однако при этом встали задачи технологического плана, при которых особую значимость приобретают сведения о физико-химических свойствах растворов ГПК-х (плотность, вязкость, pH, редокс-потенциал Е [14], электропроводность [15] и коррозионные свойства [16, 17]) и их изменениях в ходе редокс-процессов. Серьезную значимость в этом ряду имеют и сведения о влиянии продуктов коррозии аппаратуры (катионов переходных металлов), в частности пилотных установок, на состояние гомогенного катализатора на основе ГПК-х, запрограммированного на длительную работу. На примере одного из разработанных процессов на основе раствора $\Gamma\Pi K$ -*x* ниже будет показано, как решались важные технологические задачи при подготовке опытно-промышленных испытаний.

Итак, настоящая работа продолжает цикл исследований [18, 19] гомогенного катализатора Pd(II) + ГПК-x, разработанного в Институте катализа СО РАН для опытно-промышленной реализации двухстадийного процесса окисления h-бутилена в метилэтилкетон (МЭК) кислородом [20, 21] по реакциям (I) + (II). Проведение этих реакций в разных реакторах обеспечило 98%-ную селективность и взрывобезопасность МЭК-процесса.

$$\stackrel{m_{2}'}{\longrightarrow} \stackrel{H-C_{4}H_{8} + \Gamma\Pi K - x + \frac{m_{2}'}{H_{2}O} \stackrel{Pd^{II}}{\longrightarrow} \qquad (I)$$
$$\rightarrow \stackrel{m_{2}'CH_{3}COC_{2}H_{5} + H_{m}\Gamma\Pi K - x,$$

$$H_m \Gamma \Pi K - x + \frac{m}{4} O_2 \rightarrow \Gamma \Pi K - x + \frac{m}{2} H_2 O.$$
 (II)

Здесь $H_m \Gamma \Pi K$ - $x (H_{3+x+m} P V_m^{IV} V_{x-m}^{V} Mo_{12-x} O_{40})$ – восстановленная форма $\Gamma \Pi K$ -x; m – степень восстановления раствора $\Gamma \Pi K$ -x, вычисляемая по формуле: $m = [V(IV)]_{\Sigma}/[\Gamma \Pi K$ -x]. Значение m может изменяться в интервале от 0 до $x (0 \le m \le x)$.

На первой стадии этого процесса (бутиленовая реакция) *н*-бутилен при $50-60^{\circ}$ С окисляется комплексом Pd(II) в МЭК, а образовавшийся Pd(0) сразу же окисляется в Pd(II) Мо–V–Р-гетерополикислотой. Таким образом, в ходе реакции (I) наряду с образованием продукта происходит постепенное восстановление раствора ГПК-*х*, глубина которого зависит от концентрации в нем V(V). Далее, после отпарки МЭК, раствор катализатора на стадии (II) регенерируется кислородом

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

(воздухом) при температурах $160-190^{\circ}$ С и $P_{O_2} = 0.4$ МПа (кислородная реакция) [18]. После регенерации окисленный раствор катализатора Pd(II) + ГПК-*х* готов вновь готов к использованию в качестве *обратимо* действующего окислителя на следующем *цикле* каталитической реакции окисления *н*-бутилена кислородом. Следовательно, в нестационарном двухстадийном (I) + (II) каталитическом МЭК-процессе ГПК-*х* (обратимо действующий окислитель) фактически является компонентом катализатора Pd(II) + ГПК-*х*.

Новый МЭК-процесс прошел опытно-промышленные испытания, основные результаты которых были представлены в работе [18]. Установлено, что водный раствор катализатора на основе ГПК-х обладает большой коррозионной активностью в отношении большинства сталей. Как показали наши исследования [16], высокой коррозионной стойкостью в отношении этого катализатора отличается лишь титан. Именно поэтому при разработке технологии МЭК-процесса первоначально намечалось реализовать его в аппаратуре, полностью изготовленной из титана. Однако в ходе проектных работ выявилась необходимость использования спецсталей вместо титана для запорной и регулирующей арматуры, а также для отдельных узлов опытно-промышленной установки синтеза МЭК.

Применение спецсталей, пригодных для работы в контакте с катализатором Pd(II) + ГПК-*x*, многократно увеличило масштаб и сложность задач реализации МЭК-процесса. К ним, кроме определения стойкости сталей, добавилась трудно решаемая проблема преодоления негативного влияния продуктов коррозии на работоспособность, свойства и срок службы гомогенного катализатора. Для выхода из этой ситуации пришлось выполнить довольно большой объем исследований.

На основе детальных исследований коррозии пяти видов спецсталей, представленных в работе [16], нами были выбраны два наименее корродирующих образца. Лучшей заменой титану оказалась сталь 06ХН28МДТ (ЭИ-943), менее коррозионностойкими были сталь X17Н13М2Т и подобная ей X17Н13М3Т.

Зная состав продуктов коррозии этой группы сталей (Me = Fe²⁺⁽³⁺⁾, Cr³⁺, Ni²⁺) и экспериментально установив предельно допустимое (ПД) содержание катионов Ме в растворе катализатора (<0.1 М), для детального изучения мы искусственно ввели эти катионы в гомогенный катализатор, приготовленный на основе раствора ГПК-7 брутто-состава $H_{10}P_3Mo_{18}V_7O_{84}$. Отметим, что именно раствор ГПК-7 был использован в качестве *базового* (наиболее стабильного и эффективного) для приготовления двухкомпонентного катализатора Pd(II) + ГПК-*x*, на котором осуществляли оптимизацию МЭК-процесса. Поэтому целый ряд фундаментальных исследований, в том числе физико-химических и коррозионных свойств, был проведен именно с раствором ГПК-7 [14, 17].

Подготовленные образцы Pd(II) + ГПК-7 с примесями различных Me (см. ниже) были испытаны в нескольких циклах МЭК-процесса (бутиленовая + кислородная реакции). Кроме этого они были проверены на термостойкость. В настоящей работе представлены данные комплексного исследования влияния катионов переходных металлов на активность и стабильность катализатора в обеих стадиях МЭК-процесса. Выводы, сделанные на основе полученных данных, позволили осуществить оптимизацию гомогенного катализатора синтеза МЭК до опытно-промышленных испытаний [18, 19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез раствора ГПК-7

Использованный в работе 0.25 М водный раствор ГПК-7 брутто-состава $H_{10}P_3Mo_{18}V_7O_{84}$ синтезировали из V_2O_5 , H_3PO_4 , MoO_3 и H_2O_2 по разработанной нами методике [12]. В начале синтеза V_2O_5 растворяли в охлажденном (4–5°С) и разбавленном растворе H_2O_2 . Образовавшиеся пероксиванадиевые соединения самопроизвольно разлагались, давая разбавленный раствор $H_6V_{10}O_{28}$, который сразу же стабилизировали добавлением избытка H_3PO_4 . Полученный раствор дробно добавляли к постепенно упариваемой суспензии ($MoO_3 + H_3PO_4$). В итоге получали гомогенный 0.25 М раствор ГПК-7, состав которого контролировали методом ³¹ Р и ⁵¹V ЯМР [22].

Приготовление образцов катализаторов, содержащих продукты коррозии спецсталей

Для испытаний в бутиленовой реакции был приготовлен ряд образцов катализаторов Pd(II) + + ГПК-7 с катионами металлов, являющимися продуктами коррозии спецсталей (Me = Fe²⁺⁽³⁺⁾, Cr³⁺, Ni²⁺). Для этого в исходный 0.25 М раствор ГПК-7 (H₁₀P₃Mo₁₈V₇O₈₄) сначала вводили рассчитанное количество 0.1 М PdSO₄ до получения [Pd] = 6×10^{-3} М, а затем стабилизатор палладия – фталоцианиновый лиганд Pc [20, 21] в концентрации 9×10^{-3} М, где Pc – это динатриевая соль дихлордисульфофталоцианина кобальта (производитель ООО "Химполимер", г. Тамбов)¹. В итоге был подготовлен достаточный объем *стандартного* раствора катализатора, из которого путем его частичной нейтрализации готовили растворы катализаторов на основе кислых солей ГПК-7. Были получены катализаторы на основе солей следующих составов:

1. $Ni_{0.2}H_{9.6}P_{3}Mo_{18}V_{7}O_{84}$ ($Ni_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7), 2. $Fe_{0.2}H_{9.4}P_{3}Mo_{18}V_{7}O_{84}$ ($Fe_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7), 3. $Fe_{0.1}H_{9.7}P_{3}Mo_{18}V_{7}O_{84}$ ($Fe_{0.1}\Gamma\Pi K$ -7), 4. $Cr_{0.2}H_{9.4}P_{3}Mo_{18}V_{7}O_{84}$ ($Cr_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7).

Так, катализатор Ni_{0.2}ГПК-7 приготовлен введением в стандартный 0.25 М раствор катализатора на основе ГПК-7 (с Рd и Рс) навески основного карбоната Ni с последующим кипячением раствора в течение 5 мин. После охлаждения контролировали объем раствора (20 мл) и измеряли значение его редокс-потенциала E.

Катализатор $Fe_{0.2}\Gamma\Pi K-7$ получали введением в стандартный раствор катализатора точной навески железной проволоки. Раствор кипятили в течение 40—50 мин до ее полного растворения. Из охлажденного раствора при стоянии в течение суток выпало некоторое количество осадка оранжевого цвета, который при повторном кипячении раствора в течение 15 мин растворился. После охлаждения контролировали объем раствора (20 мл) и измеряли значение *E*.

Катализатор $Fe_{0.1}\Gamma\Pi K-7$ был синтезирован аналогично катализатору $Fe_{0.2}\Gamma\Pi K-7$. После приготовления и контроля объема (20 мл) раствора также определяли значение *E*.

Катализатор $Cr_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7 готовили из навески CrO_3 , которую растворяли в заданном объеме стандартного раствора катализатора, после чего к нему добавляли расчетное количество 10 М раствора гидразин-гидрата, требуемое для восстановления Cr(VI) в Cr(III), без восстановления самой ГПК-7. Раствор кипятили в течение 5 мин, охлаждали, контролировали объем (20 мл) и измеряли значение *E*.

Измерение редокс-потенциалов растворов катализаторов

Величины редокс-потенциалов E окисленных и восстановленных растворов катализаторов определяли при комнатной температуре на pHметре InoLab pH 730 ("Wissenschaftlich-Technische Werkstatten GmbH", Германия) с использованием комбинированного Pt-электрода SenTix ORP. Постоянство значений E достигалось за 1 мин с точностью до ±0.001 В. Значения E в настоящей работе приведены относительно нормального водородного электрода (НВЭ).

¹ Указанный продукт был синтезирован путем конденсации фталевого и тетрахлорфталевого ангидридов с мочевиной и CoCl₂ с последующим сульфированием полученной смеси фталоцианинов.



Рис. 1. Окисление *н*-бутилена в МЭК в присутствии катализатора Ni_{0.2}ГПК-7, 5 циклов. Номер кривой соответствует номеру цикла, 6 -стандартный катализатор без катионов. Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $T = 60^{\circ}$ С (см. табл. 1).

Бутиленовая реакция (I)

Бутиленовую реакцию (взаимодействие н-бутилена с раствором Pd(II) + МеГПК-7) исследовали при атмосферном давлении в термостатированном встряхиваемом стеклянном реакторе - каталитической "утке" объемом 170 мл. Аналогично методике, детально описанной в [23], сначала через реактор с 20 мл катализатора продували C₄H₈ без барботажа, затем соединяли реактор с бюреткой, заполненной н-бутиленом, и начинали встряхивание. При частоте встряхивания реактора 1200 мин⁻¹ реакция протекала в кинетической области. Ниже на рис. 1-6 представлены зависимости объемов н-С₄H₈, поглощенных растворами Pd(II) + МеГПК-7, от времени. Скорость реакции определяли на начальном участке кинетической кривой, на котором она была постоянной. Селективность бутиленовой реакции контролировали методом ГЖХ на хроматографе Хромос ГХ-1000 (Россия) [23].

Регенерация катализаторов по реакции (II)

Регенерацию растворов катализаторов Pd(II) + + МеГПК-7 проводили в термостатированном автоклаве со стеклянным вкладышем при температурах 160–190°С и $P_{O2} = 0.4$ МПа по методике [13] с перемешиванием, дополнительные условия указаны в подписях к таблицам.



Рис. 2. Окисление *н*-бутилена в МЭК в присутствии катализатора $Fe_{0,2}\Gamma\Pi K$ -7, 5 циклов. Номер кривой соответствует номеру цикла, 6 – стандартный катализатор без катионов. Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $T = 60^{\circ}$ С (см. табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования влияния продуктов коррозии спецсталей на эффективность гомогенного двухкомпонентного катализатора синтеза МЭК были начаты с катализатора, приготовленного на основе Ni_{0.2}ГПК-7. Следует отметить, что у стандартного (исходного) 0.25 М раствора ГПК-7 значение Е составляет 1.090 В, однако после введения 0.2 молей Ni на моль ГПК-7 потенциал снизился и стал равным 1.044 В. При стоянии приготовленного раствора (20 мл) в течение 3 дней на дне стаканчика появились следы осадка светло-коричневого цвета (соединения ванадия), который при кипячении растворился. После этого катализатор Ni_{0.2}ГПК-7 (концентрации Pd и Pc приведены в таблицах) был испытан в 5 циклах бутиленовой реакции. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Испытания вышеуказанного катализатора показали, что при введении Ni стабильность палладия в растворе ухудшается. При полном восстановлении раствора катализатора на основе Ni_{0.2}ГПК-7 уже на первом цикле часть палладия в виде черного налета осаждалась на стенках реактора и электродах при измерении значения *E*. Можно заключить, что Ni⁺² конкурирует с Pd(0) за координационное место в молекуле фталоцианина кобальта (Pc). Тем не менее, после окисления восстановленного раствора катализатора (ре-



Рис. 3. Окисление *н*-бутилена в МЭК в присутствии катализатора **Fe**_{0.1}**ГПК-7**, 5 циклов. Номер кривой соответствует номеру цикла, 6 -стандартный катализатор без катионов. Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $T = 60^{\circ}$ С (см. табл. 3).

генерации) в течение 30 мин при 190°С его активность в реакции (I) на последующих 4-х циклах оставалась такой же, как и на 1-м цикле. Это значит, что весь Рd-металл, выделившийся в виде "зеркала" из восстановленного раствора катализатора на основе Ni_{0.2}ГПК-7 при значительном снижении *E* в ходе бутиленовой реакции до значения $E_{\text{восст}} = 0.506 - 0.510$ В (табл. 1), полностью растворялся в процессе кислородной реакции (II) с ростом $E_{\text{окисл}}$ раствора до 1.000 В.



Рис. 4. Окисление *н*-бутилена в МЭК в присутствии катализатора **Сг**_{0,2}**ГПК-7**, 5 циклов. Номер кривой соответствует номеру цикла, 6 -стандартный катализатор без катионов. Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $T = 60^{\circ}$ С (см. табл. 4).

Анализируя данные табл. 1, следует отметить, что при уменьшении времени регенерации катализатора ($\tau_{кисл}$) с 40 до 30 мин глубина его окисления ($E_{окисл}$) практически не изменяется. Следовательно, можно сделать вывод, что при температуре 190°С время 30 мин — вполне достаточное для полного окисления восстановленной формы катализатора.

Значение окислительного потенциала следующего раствора катализатора на основе **Fe**_{0.2}**ГПК-7**

№ цикла	<i>E</i> _o , B	τ _{бут} , мин	$V_{\mathrm{бут}},$ мл (Δm)	<i>₩</i> _{бут} средн. за 10 мин, мл/мин	E _{восст} , В	τ _{кисл} , МИН	<i>Е</i> _{окисл} , В	Примечания
1	1.044	59	320 (5.43)	14.1	0.510	40	1.000	После опыта на "утке" есть налет Pd _{мет} , который раство- ряется в окисленном катали- заторе
2	1.000	56	288 (4.56)	15.2	0.509	40	0.978	»
3	0.978	48	279.5 (4.40)	15.6	0.506	30	1.000	»
4	1.000	41	278.6 (4.46)	15.6	0.506	30	0.979	»
5	0.979	37	279.3 (4.48)	15.1	0.510	30	0.980	»

Таблица 1. Испытание катализатора Ni $_{0,2}$ ГПК-7 в 5 циклах окисления $H-C_4H_8$ в МЭК*

* Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; [Pd] = 6×10^{-3} M, [Pc] = 9×10^{-3} M; $T_{\text{бут}} = 60^{\circ}$ C, $T_{\text{кисл}} = 190^{\circ}$ C.



Рис. 5. Окисление *н*-бутилена в МЭК в присутствии катализатора **ГПК-7** (без дополнительных катионов), 5 циклов. Номер кривой соответствует номеру цикла. Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $T = 60^{\circ}$ С (см. табл. 5).

(E = 1.040 B) близко к значению *E* катализатора Ni_{0.2}ГПК-7 (*E* = 1.044 B), что объясняется почти одинаковым снижением кислотности растворов при введении в них катионов Ni и Fe в равных концентрациях, а не природой этих катионов. После повторного кипячения раствор Fe_{0.2}ГПК-7 простоял еще 4 дня. На дне стаканчика замечен небольшой коричневый желеобразный осадок,



Рис. 6. Зависимость вязкости 0.25 М растворов катализаторов с продуктами коррозии $Me_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7 (сплошные кривые) и свободной $\Gamma\Pi K$ -7 (пунктир) от температуры при различных степенях восстановления: m = 0.35(кривые 1—3, 7) и m = 6.10 (кривые 4—6, 8).

видимо, гидроксиды Fe(III). С этим осадком катализатор и был испытан в 5 циклах бутиленовой реакции, результаты приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Уже после первого цикла желеобразный осадок растворился и больше не появлялся, но появились следы светло-коричневого осадка (видимо, V_2O_5), который выделялся только из раствора

№ цикла	<i>Е</i> ₀ , В	τ _{бут} , мин	V _{бут} , мл (∆m)	<i>W</i> _{бут} средн. за 10 мин, мл/мин	<i>Е</i> _{восст} , В	τ _{кисл} , мин	Е _{окисл} , В	Примечания
1	1.040	33	324.4	23.2	0.518	20	0.906	До опыта в растворе был желеобразный
			(5.23)					осадок. После опыта Рd _{мет} нет
2	0.906	31	211.8	20.6	0.521	20	0.959	До опыта был небольшой осадок
			(3.48)					
3	0.959	16	236.2	23.9	0.520	20	0.917	До опыта был небольшой светл. осадок. На "утке" – Рd
4	0.917	25	207.3	16.3	0 519	20	0.963	По опыта был небольшой светл. осалок
	0.917	25	(3.39)	10.5	0.517	20	0.905	После реакции (I) много Рd _{мет} , он не весь
								растворился в регенерир. катализаторе
5	0.979	37	279.3	12.9	0.516	20	0.949	»
			(4.48)					

Таблица 2. Испытание катализатора $Fe_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7 в 5 циклах окисления *н*-C₄H₈ в МЭК*

* Условия: $V_{\text{кат}} = 20 \text{ мл}$; [Pd] = $6 \times 10^{-3} \text{ M}$, [Pc] = $9 \times 10^{-3} \text{ M}$; $T_{\text{бут}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кисл}} = 190^{\circ}\text{C}$.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

№ цикла	<i>E</i> ₀ , B	τ _{бут} , мин	V _{бут} , мл (Δ <i>m</i>)	<i>W</i> _{бут} средн. за 10 мин, мл/мин	<i>Е</i> _{восст} , В	τ _{кисл} , мин	<i>Е</i> _{окисл} , В	Примечания
1	1.066	34	357.3 (5.79)	33.9	0.518	20	0.966	Исх. раствор гомогенный. После реакции (I) следы Pd _{мет}
2	0.966	24	250.6 (4.08)	25.1	0.515	30**	1.000	После реакции (I) следы Pd _{мет}
3	1.000	32	286.6 (4.65)	23.5	0.516	30	1.018	До опыта раствор гомогенный. После реакции (I) не отмечено Pd _{мет}
4	1.018	26	268.8 (4.89)	21.7	0.516	30	0.982	Есть следы Pd _{мет} в восст. растворе
5	0.982	28	262.1 (4.23)	19.4	0.519	30	0.980	Заметное кол-во Pd _{мет} , особенно при отпарке МЭК

Таблица 3. Испытание катализатора $Fe_{0.1}\Gamma\Pi K$ -7 в 5 циклах окисления $h-C_4H_8$ в МЭК*

* Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; [Pd] = 6 × 10⁻³ M, [Pc] = 9 × 10⁻³ M; $T_{\text{бут}} = 60^{\circ}$ C, $T_{\text{кисл}} = 190^{\circ}$ C. **Время кислородной реакции увеличено с 20 до 30 мин.

регенерированного катализатора. В ходе испытаний масса твердой фазы не нарастала.

Следует заметить, что из восстановленного раствора на основе $Fe_{0,2}\Gamma\Pi K$ -7 металлический палладий выделялся в бо́льшей степени, чем из катализатора Ni_{0.2} $\Gamma\Pi K$ -7, то есть катионы Fe(III) сильнее снижают стабильность восстановленно-го палладия. Из данных табл. 2 следует, что в присутствии Fe_{0.2} $\Gamma\Pi K$ -7 значение *E* предельно восстановленного раствора катализатора составляет 0.516–0.521 В, что несколько выше, чем в случае Ni_{0.2} $\Gamma\Pi K$ -7.

Для получения дополнительных данных о необходимой длительности кислородной реакции время регенерации этого катализатора было снижено с 30 до 20 мин. Судя по значению $E_{\text{окисл}}$, за 20 мин при 190°С такой катализатор явно не успевает достаточно глубоко окислиться ($E_{\text{окисл}} =$ = 0.950–0.960 В), поэтому и Рd не полностью возвращается в раствор. Это отражает снижение средней скорости бутиленовой реакции $W_{\text{бут}}$ на 4-м и 5-м циклах (табл. 2).

Для определения предельно допустимой (ПД) концентрации железа в растворе был испытан также катализатор, содержащий в 2 раза меньше катионов железа (**Fe**_{0.1}**ГПК-7**). После приготовления раствор стоял 2 дня без выделения осадков, в нем была лишь легкая муть. С этим катализатором проведено 5 циклов окисления $h-C_4H_8$ (табл. 3, рис. 3).

В первых двух циклах бутиленовой реакции он работал с очень высокой скоростью, превосходящей скорость реакции с раствором без дополнительных катионов (2-ой цикл для стандартного раствора катализатора показан пунктиром на рис. 3, кривая 6). Это происходило вследствие того, что катионы железа вытесняли палладий из его комплекса с фталоцианином кобальта, а аквакомплекс Pd, как известно, имеет значительно бо́льшую активность в бутиленовой реакции [24]. На последующих циклах активность катализатора $Fe_{0.1}\Gamma\Pi K$ -7, как и $Fe_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7, систематически снижалась (сравнить рис. 2 и 3).

Результаты, полученные при увеличении времени регенерации катализатора на основе Fe₀₁ГПК-7 с 20 до 30 мин (табл. 3), свидетельствуют, что за 30 мин при 190°С раствор успевает достаточно глубоко окислиться, достигая значения $E_{\text{окисл}} \sim 0.980$ В. Тем не менее, более длительное время регенерации раствора не улучшило устойчивость палладиевого компонента катализатора. Скорость бутиленовой реакции при введении Fe в раствор сначала резко возрастает (сравнить кривые 1 и 6 на рис. 2 и 3), но от цикла к циклу она постепенно падает вследствие снижения устойчивости Pd и его потерь в виде осадков металла на аппаратуре. В присутствии $Fe_{01}\Gamma\Pi K$ -7 значение *E* предельно восстановленного раствора катализатора варьирует от 0.515 до 0.519 В. Восстановленный раствор $Fe_{0,1}\Gamma\Pi K$ -7, как и $Fe_{0,2}\Gamma\Pi K$ -7, после 4-го и 5-го циклов выделяет заметное количество металлического паллалия.

Наконец, был испытан катализатор на основе $Cr_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7. Оказалось, что при введении 0.2 молей Сг на моль ГПК-7 значение E = 1.081 В, т.е. по сравнению с катионами никеля и железа значение E в присутствии хрома снижается в меньшей степени (от стандартного значения 1.090 В). Раствор $Cr_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7 стоял 3 дня и остался гомогенным. Затем он был испытан в 5 циклах бутиленовой реакции (табл. 4, рис. 4).
ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

№ цикла	<i>E</i> ₀ , B	τ _{бут} , мин	V _{бут} , мл (<i>Δm</i>)	<i>W</i> _{бут} средн. за 10 мин, мл∕мин	E _{bocct} , B	τ _{кисл} , мин	<i>Е</i> _{окисл} , В	Примечания
1	1.081	42	342.5 (5.62)	17.6	0.520	20	0.988	До опыта раствор гомогенный. После опыта не отмечено Pd _{мет}
2	0.988	22	269.4 (4.40)	29.8	0.518	20	0.962	»
3	0.962	18	235.3 (3.85)	21.3	0.514	20	0.963	До опыта был незначительный светлый осадок. После опыта есть Рd _{мет}
4	0.963	25	235.2 (3.82)	15.0	0.518	30**	0.976	До опыта был незначительный светлый осадок. Следы Pd в восст. растворе
5	0.976	30	243.2 (3.98)	11.6	0.520	20	0.960	В исходном растворе – легкая муть. После опыта есть Pd _{мет}

Таблица 4. Испытание катализатора $Cr_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7 в 5 циклах окисления *н*- C_4H_8 в МЭК*

* Условия: $V_{\text{кат}} = 20 \text{ мл}$; [Pd] = $6 \times 10^{-3} \text{ M}$, [Pc] = $9 \times 10^{-3} \text{ M}$; $T_{\text{бут}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кисл}} = 190^{\circ}\text{C}$.

** Время кислородной реакции увеличено с 20 до 30 мин.

На первом цикле активность в бутиленовой реакции раствора $Cr_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7 совпадает с активностью $\Gamma\Pi K$ -7 без катионов, на втором цикле она резко возрастает, а затем от цикла к циклу постепенно падает. Значение *E* предельно восстановленного раствора катализатора на основе $Cr_{0.2}\Gamma\Pi K$ -7 находится в интервале 0.514—0.520 В.

Увеличение времени регенерации этого катализатора с 20 до 30 мин не стабилизирует его активность в реакции (I), поскольку за 30 мин он не окисляется достаточно глубоко (до $E_{\text{окисл}} > 0.98$ В). С 3-го цикла отмечено выделение Pd_{мет} из восстановленного катализатора (табл. 4).

Анализируя данные по поведению 4-х разных растворов катализаторов на основе кислых солей переходных металлов, можно заключить, что стабильность палладия в растворе катализатора $Cr_{0,2}\Gamma\Pi K$ -7 ниже, чем в стандартном растворе, однако его устойчивость в растворе $Fe_{0,2}\Gamma\Pi K$ -7 еще хуже, чем в Cr-содержащем катализаторе.

Таким образом, проведенное исследование доказало, что появление в гомогенном катализаторе синтеза МЭК катионов переходных металлов, являющихся продуктами коррозии спецсталей, заметно *ухудшает стабильность катализатора* Pd(II) + ГПК-7. В нем накапливаются железосодержащие осадки; предположительно это гидроксид железа(III) и ванадат железа(III) – FeVO₄. Наряду с провоцированием осадкообразования катионы переходных металлов снижают стабильность Pd(0) в восстановленном катализаторе, так как конкурируют с палладием за координационное место в молекуле фталоцианинового лиганда Pc и вытесняют его из комплекса

Pd⁰Pc. Это приводит к образованию фазы Pd_{мет} и постепенному снижению концентрации палладия в растворе катализатора.

Дополнительная проверка стабильности палладия в *стандартном* растворе катализатора на основе свободной ГПК-7 (без дополнительного введения катионов Ме) в 5 циклах реакции окисления бутилена в МЭК показала, что этот катализатор сохраняет гомогенность. Металлический палладий из восстановленных растворов не выделяется (табл. 5, рис. 5), поэтому его активность в реакции (I) постоянна. Предельно восстановленный катализатор на основе свободной ГПК-7 имеет значения $E_{восст}$ в интервале 0.508–0.511 В.

Следует отметить, что при снижении времени реакции (II) для стандартного катализатора с 30 до 20 мин (табл. 5) заметно снижается $E_{\text{окисл}}$. Поэтому заключаем, что регенерацию катализатора нужно проводить не менее 30 мин. Кроме того, в стандартном растворе на 1–2 циклах возможно образование весьма незначительного осадка (вероятно, V₂O₅), масса которого впоследствии не возрастает (его не отфильтровывали).

Полученные данные о влиянии продуктов коррозии спецсталей (катионов переходных металлов) на свойства и устойчивость гомогенного катализатора Pd(II) + ГПК-7 ($H_{10}P_3Mo_{18}V_7O_{84}$) двухстадийного окисления *н*-бутилена кислородом в МЭК позволили сделать ряд важных выводов. Во-первых, раствор ГПК-7 как компонент катализатора был все-таки недостаточно стабилен в окисленной форме катализатора (при 190°С после кислородной реакции): в ходе многоцикловых испытаний наблюдалось постепенное накопление ванадийсодержащих осадков. Во-вторых,

№ цикла	<i>Е</i> ₀ , В	t _{бут} , мин	V _{бут} , мл (Δ <i>m</i>)	<i>W</i> _{бут} средн. за 10 мин, мл/мин	$E_{\text{восст}}, \mathbf{B}$	τ _{кисл} , мин	Е _{окисл} , В	Примечания
1	1.090	52	353.2 (5.70)	17.2	0.508	30	1.000	Осадков нет
2	1.000	47	279.3 (4.49)	18.6	0.511	30	1.002	»
3	1.002	46	276.3 (4.44)	18.3	0.509	30	0.973	»
4	0.973	33	251.0 (4.10)	20.3	0.510	20*	0.963	До опыта была легкая муть. После реакции (I) Pd _{мет} нет
5	0.963	38	259.5 (4.21)	20.9	0.510	30	0.984	В исходном растворе легкая муть. Pd _{мет} не выделяется

Таблица 5. Испытание катализатора на основе ГПК-7 (без дополнительных катионов металлов) в 5 циклах окисления *н*-С₄Н₈ в МЭК*

* Условия: $V_{\text{кат}} = 20 \text{ мл}$; [Pd] = $6 \times 10^{-3} \text{ M}$, [Pc] = $9 \times 10^{-3} \text{ M}$; $T_{\text{бут}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кисл}} = 190^{\circ}\text{C}$. ** Время кислородной реакции уменьшено с 30 до 20 мин.

палладиевый компонент катализатора – комплекс Pd⁰ с фталоцианиновым лигандом (Pd⁰Pc) – был неустойчив в растворе полностью восстановленного катализатора при температурах 60-100°С. В этом случае после реакции (I) и на стадии отпарки МЭК наблюдалось появление палладиевого "зеркала".

Подтверждено (табл. 5 и рис. 5), что нестабильность катализатора всегда проявлялась только в присутствии продуктов коррозии Ме в предельно допустимых концентрациях. Она выражалась в систематическом снижении активностей катализатора в бутиленовой и кислородной реакциях и выпадении осадков. Так, из окисленной формы катализатора при 190°С выпадали осадки, уносившие из раствора Ме-ионы и часть ванадия, однако эти осадки никогда не содержали палладия. Из раствора же полностью восстановленной формы катализатора постепенно выпадал только палладий, тогда как продукты коррозии Ме и ГПК-7 были вполне устойчивы и не выделяли осадков из восстановленных растворов во всем диапазоне температур 20-190°С.

Здесь будет к месту упомянуть исследования термостойкости катализаторов, выполненные нами при изучении коррозии спецсталей в растворах ГПК-х [16]. Если катионы Ni²⁺ не изменяют термостойкость катализаторов, то катионы Cr³⁺ и особенно Fe³⁺ (при [Fe³⁺] > 0.025 М) значительно ухудшают ее. Катионы Cr³⁺ и Fe³⁺ инициируют образование осадков, в основном из соединений ванадия. Эти осадки не растворяются в катализаторе в процессе циклической работы и поэтому ведут к снижению его производительности, поскольку именно атомы ванадия в растворах ГПК-х претерпевают редокс-превращения: $V(V) \rightarrow V(IV) \rightarrow V(V)$. В результате встает необходимость периодической фильтрации катализатора на основе ГПК-х и коррекции его состава добавлением потерянной части ванадия.

В отдельных опытах без введения в раствор катионов Ме было показано, что 2-4-часовая выдержка стандартного катализатора Pd(II) + ГПК-7 при 190°С приводит к осадкообразованию. Это обусловлено тем, что исходный раствор катализатора уже содержал Fe³⁺-ионы (~0.05 М), внесенные с V₂O₅ х. ч. в процессе синтеза раствора ГПК-7 по методике [12], поэтому при длительной высокотемпературной выдержке даже при малых концентрациях катионов Fe³⁺ нестабильность катализатора проявлялась.

Для многочасовых коррозионных исследований использовали полностью окисленный 0.25 М раствор ГПК-7, имеющий очень низкие значения рН ~ -0.25 и высокое значение E = 1.090 В. Этот раствор, обладающий максимальной коррозионной активностью, сильнее всего дестабилизировал образец стали 12X18H10T, наиболее сильно подвергавшийся коррозии и поставлявший в раствор катионы Fe³⁺ [16].

Совокупность данных по активности катализатора синтеза МЭК на основе раствора ГПК-7 в реакциях (I) и (II), а также по коррозии образцов спецсталей [16] привела к заключению, что состав указанного катализатора не является оптимальным.

Таблица 6. Зависимость плотности (ρ) 0.25 M растворов Ni_{0.2}H_{9.4}P₃Mo₁₈V₇O₈₄ от степени восстановления (*m*) при разных температурах

Степень	Плотность ρ , г/см ³							
восстанов-		температура, °С						
ления т	50	60	70	80	90			
0.35*	1.682	1.675	1.668	1.662	1.659			
0.35	1.685	1.680	1.673	1.666	1.663			
2.12	1.689	1.686	1.675	1.669	1.665			
4.22	1.691	1.688	1.676	1.671	1.666			
6.10	1.692	1.689	1.678	1.672	1.667			

* Для стандартного катализатора без катионов Ме.

Таблица 7. Зависимость плотности (ρ) растворов 0.25 М Fe_{0.2}H_{9.4}P₃Mo₁₈V₇O₈₄ от степени восстановления (*m*) при разных температурах

Степень	Плотность ρ , г/см ³							
восстанов-		температура, °С						
ления т	50	60	70	80	90			
0.35*	1.682	1.675	1.668	1.662	1.659			
0.35	1.686	1.681	1.674	1.668	1.663			
2.12	1.690	1.686	1.677	1.672	1.666			
4.22	1.692	1.690	1.678	1.674	1.667			
6.10	1.694	1.691	1.679	1.675	1.668			

* Для стандартного катализатора без катионов Ме.

Таблица 8. Зависимость плотности (ρ) растворов 0.25 М Сг_{0.2}H_{9.4}P₃Mo₁₈V₇O₈₄ от степени восстановления (*m*) при разных температурах

Степень	Плотность ρ , г/см ³						
восстанов-	температура, °С						
ления т	50	60	70	80	90		
0.35*	1.682	1.675	1.668	1.662	1.659		
0.35	1.685	1.680	1.673	1.666	1.662		
2.12	1.690	1.685	1.676	1.670	1.665		
4.22	1.692	1.688	1.678	1.673	1.667		
6.10	1.693	1.690	1.679	1.674	1.667		

* Для стандартного катализатора без катионов Ме.

Изменение физико-химических свойств катализаторов с разным содержанием продуктов коррозии

Для оценки всестороннего влияния продуктов коррозии Ме на состояние катализатора синтеза МЭК необходимо было оценить изменения его физико-химических свойств в присутствии кати-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

онов переходных металлов. С этой целью по методикам, детально описанным в работах [14, 17], для трех образцов катализаторов на основе ГПК-7 с разными катионами Ме были исследованы изменения плотности и вязкости раствора ГПК-7 (определяющего компонента катализатора) в окисленном и восстановленном состоянии при разных температурах и разных степенях восстановления ГПК-7 ($m = [V(IV)]_{\Sigma}/[\GammaПК-7]$). Среди исследованных были катализаторы на основе Ni_{0.2}H_{9.6}P₃Mo₁₈V₇O₈₄, Fe_{0.2}H_{9.4}P₃Mo₁₈V₇O₈₄ и Cr_{0.3}H_{9.4}P₃Mo₁₈V₇O₈₄.

Результаты измерений (табл. 6–8) показали, что при введении в стандартный раствор катализатора катионов Ni⁺², Fe⁺³ и Cr⁺³ в концентрациях 5 × 10⁻² М плотность растворов существенным образом не изменяется. В присутствии всех этих катионов значение ρ лишь несущественно возрастает по сравнению со стандартным раствором.

Для этих же трех растворов с катионами перехолных металлов была измерена вязкость (табл. 9). Зависимости η от температуры для трех окисленных (m = 0.35) и восстановленных (m = 6.1) растворов, а также для стандартного раствора катализатора без катионов при тех же степенях восстановления представлены на рис. 6. Видно, что вязкость растворов с продуктами коррозии спецсталей несколько более заметно (по сравнению с плотностью) возрастает относительно вязкости раствора свободной ГПК-7. При этом природа катиона принципиально не оказывает воздействие на величину η, влияет только концентрация продуктов коррозии — катионов переходных металлов. Но это влияние существенным назвать нельзя, поскольку изменения η не превышают 7-8%.

Анализ полученных данных позволил сделать вывод о том, что продукты коррозии спецсталей весьма мало изменяют основные физико-химические свойства катализатора Pd(II) + $\Gamma\Pi$ K-7, поэтому их действием на эти свойства в ходе длительных циклических испытаний катализатора по реакциям (I) + (II) можно пренебречь. Однако этого не скажешь об устойчивости катализаторов.

Анализ совокупности результатов исследования устойчивости, активности в реакциях (I) и (II) и термостойкости катализатора Pd(II) + ГПК-7 позволил заключить, что в окисленной форме раствор на основе ГПК-7 недостаточно стабилен в присутствии предельно допустимых (<0.1 М) концентраций Ме – продуктов коррозии спецсталей. Источником катионов переходных металлов является арматура опытно-промышленной установки синтеза МЭК. Следовательно, для получения высокотехнологичного катализатора МЭК-процесса необходимо было *оптимизировать* финальный состав ГПК-х. Катализатор должен сохранять гомогенность и высокую окисли-

	Вязкость η, сПз									
Степень	температура, °С									
ления т	50			60			90			
	Ni	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	
0.35*	1.7935	1.7935	1.7935	1.3836	1.3836	1.3836	0.7879	0.7879	0.7879	
0.35	1.9402	1.9715	1.9290	1.4970	1.5231	1.4810	0.8510	0.8757	0.8339	
6.10	2.4004	2.4451	2.3718	1.8573	1.9008	1.8490	1.0542	1.0704	1.0415	

Таблица 9. Зависимость вязкости (η) 0.25 М растворов $Me_{0.2}H_{9.6}P_3Mo_{18}V_7O_{84}$ (Me = Ni, Fe, Cr) от температуры при разных степенях восстановления (*m*)

* Для стандартного катализатора без катионов Ме.

тельную емкость в присутствии ПД концентраций переходных металлов в ходе опытных работ.

Экспериментальным путем было установлено, что устойчивость раствора ГПК-х можно повысить только изменением его состава в направлении увеличения содержания фосфора. В результате вместо стандартного раствора на основе ГПК-7 ($H_{10}P_3Mo_{18}V_7O_{84}$) был предложен новый раствор на основе ГПК-7' оптимизированного состава ($H_{11}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$).

Новый катализатор Pd(II) + ГПК-7' был достаточно стабилен в области ПД концентраций ионов Ме как в окисленной форме (до 190° C), так и в восстановленной (при 60–100°С). Однако при концентрациях продуктов коррозии, превышающих ПД (т.е. [Me] > 0.1 М), осадки в растворе катализатора все-таки могли появляться. В таких случаях в ходе циклических испытаний из окисленного раствора катализатора (после регенерации) осадки удаляли фильтрованием, определяли их массу и элементный состав. Установлено, что в осадок обычно уходила основная масса продуктов коррозии Ме и небольшая часть ванадия в виде смешанных оксидов. Если потеря ванадия превышала 8-10% от его содержания в растворе ГПК-7', то проводили коррекцию состава катализатора по ванадию. В результате отфильтровывание осалков позволяло очистить катализатор от основной массы продуктов коррозии Ме в том случае, когда их концентрации были больше предельно допустимых. Это значительно облегчало прокачивание раствора катализатора по замкнутому циклу опытно-промышленной установки [18].

Задача обеспечения устойчивости палладия в восстановленной форме нового катализатора в присутствии катионов Ме была решена путем компенсации потерь фталоцианинового лиганда Рс, который уносился из раствора с осадками, вызванными продуктами коррозии, а также постепенно выгорал во время экспозиции в окислительной среде при высокой температуре (кислородная реакция при 180–190°С).

В опытах по контролю активности нового катализатора в бутиленовой реакции убыль Рс в растворе проявлялась в резком возрастании скорости реакции (I), по завершении которой палладий частично осаждался в виде черного налета на стенках реактора. Выпавший Pd легко возвращался в раствор при контакте с окисленной формой ГПК-7'. После добавления Рс палладий стабилизировался в растворе и не выпадал из восстановленного катализатора, пока в нем присутствовал Рс. Описанный метод возвращения палладия из фазы Pd_{мет} в раствор был использован при отработке технологии МЭК-процесса на опытно-промышленной установке, когда периодически (при необходимости) отключали подачу бутилена и циркулировали окисленный раствор катализатора (с высоким Еокисл) в замкнутом цикле опытной установки. В ходе такой процедуры Рd_{мет} окислялся ГПкислотой и переходил со стенок аппаратуры в раствор катализатора, возвращая его активность к исходному значению [18].

В итоге проведенные исследования показали, что при изменении состава гомогенного катализатора синтеза МЭК с Pd(II) + ГПК-7 на Pd(II) + + ГПК-7' удалось резко уменьшить его чувствительность к присутствию продуктов коррозии Ме. В результате, по нашей оценке, скорость образования осадков была снижена примерно в 300-350 раз. Их возникновение в малых количествах возможно лишь при длительной эксплуатации катализатора (в течение нескольких месяцев). Именно катализатор оптимизированного состава на основе раствора ГПК-7' или его кислой натриевой соли (Na_{1.2}ГПК-7') был запатентован нами в качестве гомогенного двухкомпонентного катализатора МЭК-процесса [20, 21].

Было подтверждено, что окислительная емкость катализатора Pd(II) + $\Gamma\Pi$ K-7' четко пропорциональна концентрации V(V) в растворе, т.е. степени восстановления *m*. Базовые зависимости *E* и pH от *m* для оптимизированного катализатора на основе $\Gamma\Pi$ K-7' и его кислой натриевой соли



Рис. 7. Зависимости *E* (кривые *1*–*3*) и pH (кривые *I*–*3*) от *m* для 0.25 M растворов катализаторов, содержащих: $H_{10}P_3Mo_{18}V_7O_{84}$ (*1*, *I*'), $H_{11}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$ (*2*, *2*') и $Na_{1.2}H_{9.8}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$ (*3*, *3*').

состава Na_{1.2}ГПК-7' в сравнении со стандартным раствором ГПК-7 представлены на рис. 7.

Видно, что значения *E* растворов ГПК-7 и ГПК-7' практически не различаются, в то время как *E* раствора Na_{1.2}ГПК-7' при тех же самых значениях *m* заметно ниже. Тем не менее, этот вариант катализатора интересен тем, что время кислородной реакции, скорость которой существенно возрастает при снижении кислотности раствора ГПК-x [13], в присутствии Na_{1.2}ГПК-7' может быть уменьшено. Катализатор этого состава сохраняет свою активность в бутиленовой реакции не менее 15 циклов [20, 21].

Из проведенных исследований сделан и еще один важный вывод. Он заключается в том, устойчивость палладия в растворах Pd(II) + ГПК-7' в ходе многоцикловых испытаний можно обеспечить и без введения фталоцианинового лиганда Рс. Для этого необходимо работать строго в области выше минимально допустимых концентраций V(V) в растворе. В этом случае значение $E_{(\Gamma\Pi K-7')H_{m}\Gamma\Pi K-7')}$ будет оставаться выше значения $E_{(Pd^{2+}/Pd_{wer})}$, что обеспечит быструю передачу электронов с Pd⁰ на ГПК-7' и предотвратит его агрегацию в виде фазы Pd_{мет}. Точные значения редокс-потенциалов этих систем назвать трудно. Однако, по нашей экспериментальной оценке, область устойчивости восстановленного палладия находится в интервале 0 > m > 5.6 - 5.7 для степени восстановления ГПК-7', что ограничивает снизу значение Е_{восст} раствора

ГПК-*х*, который должен оставаться заведомо >0.77 В. То есть, если раствор Pd(II) + ГПК-7' не будет перевосстанавливаться во время реакции (I), то можно с высокой долей вероятности обеспечить стабильность палладия в гомогенном катализаторе и без стабилизатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, комплексное исследование влияния продуктов коррозии аппаратуры (катионов переходных металлов) на физико-химические и каталитические свойства, а также на термостойкость гомогенного двухкомпонентного катализатора $Pd(II) + \Gamma\Pi K - x$, разработанного для двухстадийного процесса окисления н-бутилена в метилэтилкетон кислородом, позволило провести эффективную оптимизацию катализатора МЭК-процесса, в результате которой был создан катализатор $Pd(II) + \Gamma\Pi K - 7'$. В присутствии этого катализатора скорость образования осадков, вызванных продуктами коррозии аппаратуры из спецсталей, удалось снизить более чем в 300 раз, и именно на нем были проведены опытно-промышленные испытания МЭК-процесса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект № АААА-А21-121011390007-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kozhevnikov I.V., Matveev K.I. // Appl. Catal. 1983.
 V. 5. № 2. P. 135.
- 2. *Okuhara T., Mizuno N., Misono M.* // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 222. № 1. P. 63.
- 3. *Kozhevnikov I.V.* Catalysis by Polyoxometalates. Chichester: John Wiley, 2002. 202 p.
- López X., Carbó J.J., Bo C., Poblet J.M. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7537.
- Zhou Yu, Guo Z., Hou W., Wang Q., Wang J. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 4324.
- Wang S.S., Yang G.Yu. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 4893.
- Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Chem. Select. 2016. V. 1. P. 2113.
- 8. *Duca G.* Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Fundamentals and Applications. Springer (Springer Series in Chemical Physics), 2012. 480 p.
- 9. Alharbi K., Alharbi W., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 2067.

- 10. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 469.
- 11. Жижина Е.Г., Гогин Л.Л., Родикова Ю.А., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 2. С. 135.
- Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Rodikova Yu.A., Gogin L.L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 22. P. 3618.
- 13. *Zhizhina E.G., Odyakov V.F.* // Int. J. Chem. Kinet. 2014. V. 46. № 9. P. 567.
- 14. *Zhizhina E.G., Odyakov V.F.* // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 358. № 2. P. 254.
- 15. *Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. //* Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 1.
- 16. *Zhizhina E.G., Odyakov V.F.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. V. 98. № 1. P. 51.
- 17. *Жижина Е.Г., Одяков В.Ф.* // Катализ в промышленности. 2010. № 2. С. 14.

- Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2014. № 3. С. 32.
- Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Матвеев К.И., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2015. № 1. С. 19.
- 20. Патент 2230612 РФ. Б. И. 2004. № 17. С. 389.
- 21. Патент 2275960 РФ. Б. И. 2006. № 13. С. 334.
- Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 5. С. 795.
- Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 319. P. 91.
- 24. Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Matveev K.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 2007. V. 91. № 2. P. 325.

Homogeneous Catalysts for Redox Processes Based on Heteropolyacids Solutions. IV. Tests of the Catalyst for the Synthesis of Methyl Ethyl Ketone in the Presence of Corrosion Products of Equipment (Metal Cations)

E. G. Zhizhina¹ and L. L. Gogin^{1, *}

¹Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia *e-mail: gogin@catalysis.ru

The effect of corrosion products of equipment (transition metal cations) on the physicochemical and catalytic properties of a homogeneous Pd(II) + HPA-x catalyst developed for the two-stage oxidation of *n*-butene to methyl ethyl ketone (MEK) with oxygen is studied. The thermal stability of the catalyst solution based on HPA-*x* (Mo–V–P heteropolyacid with *x* vanadium atoms) in the presence of transition metal cations is estimated. The composition of the two-component catalyst recommended for pilot tests of the MEK process has been optimized.

$$CH_3CH_2CH=CH_2 + 0.5O_2 \xrightarrow{Cat} CH_3CH_2COCH_3$$

Cat – Pd^{II} + Me_xHPA-7; Me – Ni, Fe, Cr; x = 0.1-0.2; HPA-7 – H₁₀P₃Mo₁₈V₇O₈

Keywords: heteropoly acids, homogeneous catalysis, oxidation of butylenes, methyl ethyl ketone

УДК 542.973:546.93'56:543.422.8

УЛЬТРАМЕЛКИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Ir–Cu ТИПА ЯДРО–ОБОЛОЧКА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ТЕКСТИЛЬНОГО КРАСИТЕЛЯ, КОНГО КРАСНОГО, ИОНАМИ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА(III): КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД¹

© 2021 г. Рооја^{а, *}, Anjali Goel^{a, **}

^aDepartment of Chemistry, KGC, Gurukul Kangri University, Haridwar, Uttrakhand, 249407 India

*e-mail: barmanpooja 18@gmail.com **e-mail: anjaligoel10@gmail.com Поступила в редакцию 17.12.2020 г. После доработки 18.03.2021 г. Принята к публикации 22.04.2021 г.

Подробно изучены биметаллические наночастицы (БМНЧ) – актуальный объект в области исследования материалов для катализа. Сообщается об универсальном катализаторе реакций окисления органических веществ – биметаллических наночастицах типа ядро—оболочка (CS)@Ir–Cu. БМНЧ (CS)@Ir–Cu с соотношением Ir : Cu = 1 : 1 синтезированы методом модифицированного восстановления полиола из раствора трихлорида иридия и хлорида меди в этиленгликоле как восстановителе и стабилизированы с использованием поверхностно-активного вещества поливинилпирролидона. Синтезированые (CS)@БМНЧ охарактеризованы различными аналитическими методами. Спектры в УФ и видимой области и рентгеноструктурный анализ подтверждают образование солей-предшественников металлов в наночастицах. Данные рентгеновской дифракции также свидетельствуют о ГЦК-структуре наночастиц и их аморфной природе. Распределение частиц по размерам определено с помощью ПЭМ и РФА, а морфология поверхности – методам сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-CЭM). Элементный состав полученных частиц проанализирован методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС). Данные ПЭМ и ЭРС подтверждают, что полученные частицы имеют структуру ядро—оболочка (CS) с оболочкой из Ir(0) на ядре из Cu(0) (Ir–Cu БМНЧ). Синтезированные БМНЧ (CS)@Ir–Cu испытаны в качестве катализатора окисления красителя Конго красный ионами гексацианоферрата (III) в водно-щелочной среде. Найдено, что каталитические характеристики БМНЧ (CS)@Ir–Cu лучше, чем характеристики наночастиц Ir или Cu.



Графический реферат

Ключевые слова: ядро-оболочка, биметаллические наночастицы Ir-Cu (БМНЧ), окислительная деструкция, Конго красный, гексационоферрат(III)

DOI: 10.31857/S0453881121050051

A Highly Ultrafine Core—Shell Ir—Cu Bimetallic Nanoparticles and Their Application in Catalytic Oxidation of Textile Dye, Congo Red, by Hexacyanoferrate(III) Ions: a Kinetic Approach

Pooja^{1, *} and Anjali Goel^{1, **}

¹Department of Chemistry, KGC, Gurukul Kangri University, Haridwar, Uttrakhand, 249407 India

*e-mail: barmanpooja18@gmail.com

**e-mail: anjaligoel10@gmail.com

Bimetallic nanoparticles (BMNPs), a pioneer class of material research for catalysis, were intensively explored. We report a versatile catalyst, core—shell (CS)@Ir—Cu bimetallic nanoparticles for organic oxidation reactions. (CS)@Ir—Cu BMNPs of Ir—Cu with a 1 : 1 ratio were synthesized by modified polyol reduction method from the solution of iridium trichloride and copper chloride in ethylene glycol (EG) as reducing agent and stabilized using polyvinylpyrrolidone surfactant (PVP). The synthesized (CS)@BMNPs were characterized using various analytical techniques. UV-Vis spectra and XRD analysis confirmed the formation of metallic precursor salts in nanoparticles. XRD also confirmed a FCC structure of the nanoparticles and their amorphous nature. Particle size distribution was determined by TEM and XRD; surface morphology was studied by FE-SEM techniques. Elemental composition of resultant particles was analyzed by EDX technique. Data from TEM and EDX confirmed that the resultant particles have a core—shell (CS) structure with Ir(0) shell on Cu(0) core (Ir—Cu BMNPs). As synthesized(CS)@Ir—Cu BMNPs were explored as catalyst for the oxidation of Congo red dye by HCF(III) ion in an aqueous alkaline medium. In terms of catalytic performance, the (CS)@Ir—Cu BMNPs are better catalyst as compared with Ir as well as Cu nanoparticles.



Keywords: core-Shell, Ir-Cu bimetallic nanoparticles (BMNPs), oxidative degradation, Congo red (CR), HCF(III)

¹ Полная версия будет опубликована в "Kinetics and Catalysis" 2021.Т.62.№5.

УДК 544.478,544.476,544.431

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ТИТАНСИЛИКАЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ TS-1. ВЫДВИЖЕНИЕ И ДИСКРИМИНАЦИЯ ГИПОТЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ

© 2021 г. Ж. Ю. Пастухова^{а, *}, В. В. Левитин^а, Е. А. Кацман^а, Л. Г. Брук^а

^аИнститут тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия *e-mail: pastuhova@mirea.ru Поступила в редакцию 01.04.2021 г. После доработки 19.05.2021 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

В присутствии титансодержащего цеолитного катализатора TS-1 изучена кинетика процесса эпоксидирования аллилового спирта пероксидом водорода. Выдвинуты гипотетические механизмы разной степени сложности с последующей их дискриминацией. Результаты кинетического исследования позволяют в первом приближении заключить следующее: необходимым условием адекватного описания кинетических зависимостей процесса эпоксидирования является учет торможения скорости процесса образующимся продуктом (глицидолом). Установлено, что как механизм типа Или–Ридила, так и механизм Ленгмюра–Хиншельвуда с активацией аллилового спирта и пероксида водорода на разных центрах катализатора позволяют описать кинетические закономерности в пределах погрешности эксперимента. Для дальнейшей дискриминации необходимо дополнительное исследование.

$$OH + H_2O_2$$
 $\xrightarrow{\text{TS-1}}$ $OH + H_2O_2$

Ключевые слова: эпоксидирование, алкены, титансиликалит TS-1, аллиловый спирт, пероксид водорода, глицидол

DOI: 10.31857/S045388112105004X

введение

Эпоксиды — многотоннажные промежуточные продукты органического синтеза, содержащие оксирановый цикл, получают из алкенов реакцией эпоксидирования кислородом (оксид этилена) и надкислотами, органическими пероксидами и пероксидом водорода (оксид пропилена, глицидол, эпихлоргидрин и др.) [1–4]:



Сокращения и обозначения: АС – аллиловый спирт; ПВ – пероксид водрода; ГД – глицидол; МС – метиловый спирт.

Среди множества катализаторов эпоксидирования алкенов пероксидом водорода наиболее перспективными являются титансиликалиты — цеолиты, содержащие до 3 мас. % TiO_2 в узлах кристаллической решетки (вместо оксида кремния) или в местах дефектов в этой решетке (см. ниже) [5]. Один из самых эффективных силикалитов титана — TS-1 — является материалом, полученным замещением кремния в определенных узлах кристаллической решетки силикалита-1 [6] на титан [7]. TS-1 принадлежит к структурному типу MFI согласно номенклатуре ИЮПАК [8, 9] и имеет трехмерную систему пор, состоящую из двух типов пересекающихся каналов (линейных и синусоидальных) с диаметром около 0.55 нм.

За три десятилетия, прошедшие после открытия титансиликалитов, было показано, что они обладают широким спектром каталитических свойств в реакциях окисления различных субстратов водным раствором пероксида водорода [7, 10]. Эпоксидирование алкенов, катализируемое TS-1 в мягких условиях и с высокими показателями, является одним из наиболее практически интересных процессов получения эпоксидов [11–15].

За время, прошедшее со времени открытия TS-1, инструментальными и теоретическими методами изучена структура этого материала, координационное окружение титана(IV) и изменение этого окружения при взаимодействии с водой, спиртами, пероксидом водорода и другими молекулами, присутствующими в реакционных системах [16-20]. Методами рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES, EXAFS) было показано, что каталитическая активность TS-1 связана с наличием титана в нескольких тетраэдрических позициях в узлах кристаллической решетки вместо кремния [16, 17]. Ранее в качестве активных центров предлагали титанильные группы, дефекты в кристаллической решетке, мономерные и димерные соединения титана, находящиеся на ребрах или образующих мостики в каналах цеолитов [21-27]. Причины этой путаницы связаны, по мнению S. Bordiga и сотр. [7], с трудностями получения образцов TS-1, не содержащих "нерешеточного" титана. Наличие титана, не включенного в кристаллическую решетку типа MFI, ведет к понижению удельной каталитической активности и к ошибкам в интерпретации данных, получаемых с помощью инструментальных методов исследования. Проблема усугубляется еще относительно небольшим количеством титана, которое можно ввести в кристаллическую решетку титансиликалита – менее 3% в расчете на TiO₂ или до соотношения [Ti]/[Ti + Si] ≤ 0.025 [28, 29].

Силикалит-1, синтезированный согласно оригинальному патенту на TS-1 [5], (но без использования TiO₂ в качестве одного из реагентов), представляет собой материал со множеством дефектов в кристаллической решетке типа MFI. В местах дефектов образуются так называемые "гидроксидные гнезда", играющие важную роль в увеличении адсорбционной способности материала:

$$[\equiv Si(-O-Si\equiv)_4] + H_2O \rightarrow$$

 $\rightarrow [(\equiv SiOH) + HOSi(-O-Si\equiv)_3].$

Дефекты образуются в определенных четырех из двенадцати независимых позиций орторомбической кристаллической решетки силикалита-1 (T₆, T₇, T₁₀, T₁₁), три последние из которых являются смежными между собой [30, 31]. Эти дефекты имеют важное значение в синтезе титансиликалитов. Атомы титана при приготовлении TS-1 оказываются именно в местах дефектов кристаллической решетки MFI, указанных выше. То есть, введение диоксида титана в число исходных реагентов приводит к уменьшению количества дефектов в кристаллической решетке получаемого материала. Чем больше вводится титана в виде TiO₂, тем меньше остается дефектов. С ограниченным количеством мест, которые может занять титан, связана максимально возможная доля TiO₂ в TS-1 – около 3 мас. % [32–34].

Основная часть титана в дегидратированном TS-1 находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода. Однако даже в этом случае имеется возможность повышения координационного числа за счет донорно-акцепторного взаимодействия титана с лигандами соседних атомов кремния, например, с гидроксильными группами. В связи с этим координационные числа, определяемые экспериментально методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS), обычно лежат между 4 и 5 [35-40]. На основе обобщения данных, полученных методами $У\Phi$ -DRS, EXAFS, ¹H и ²⁹Si-ЯМР-спектроскопии, предполагают наличие двух форм координационного окружения титана: закрытой и открытой (схема 1) [37].



Схема 1. "Закрытая" форма комплекса Ti(OSi)₄ (I) и деформированная "открытая" форма комплексов Ti(OSi)₄(OH) (II).

В еще более широких пределах, до октаэдрического, может изменяться координационное окружение титана в присутствии воды, спиртов и других потенциальных лигандов (схема 2) [18, 19, 41].



Схема 2. Изменение координационного окружения атомов Ti(IV) в структуре катализатора TS-1 от тетраэдрического до октаэдрического вследствие взаимодействия с сильными лигандами.

Взаимодействие водного раствора пероксида водорода (по данным XANES, EXAFS) с TS-1 может приводить к образованию нескольких структур: монодентатной (η^1) и бидентатной (η^2) гидропероксидных групп, координированных титаном, а также пероксидного лиганда (схема 3) [42–47].



Схема 3. Структуры, образующиеся при взаимодействии активного центра силикалита TS-1 с водным раствором пероксида водорода: концевой гидропероксид (η¹) (III); "боковой" гидропероксид (η²) (IV); пероксидная группа(η²) (V).

Перечисленные группы могут быть активны в окислении органических соединений и, в частности, в эпоксидировании алкенов.

Существенную роль в ходе реакции эпоксидирования играет растворитель. Лучший раствори-

тель — это смесь метанола и воды [48, 49]. Предполагают, что вода и метанол способствуют координации пероксида водорода титаном активных центров TS-1 и его аналогов с образованием циклических интермедиатов стабилизацией пероксидных или гидропероксидных производных [15, 18, 19, 49]. Вопрос о том, какой именно интермедиат, образующийся из пероксида водорода и активного центра катализатора, является главным источником кислорода, входящего в эпоксидное соединение, остается открытым.

Наиболее популярным механизмом активации алкенов в реакциях эпоксидирования пероксидом водорода, катализируемых соединениями переходных металлов, считают взаимодействие его с "электрофильным" кислородом пероксидной или гидропероксидной группы, связанной с переходным металлом. По сути, этот механизм аналогичен механизму эпоксидирования алкенов надкислотами, предложенному П.Д. Бартлетом (Bartlett P.D.) в 1950 г. и также включающему взаимодействие алкена с электрофильным кислородом надкислоты (схема 4) [50].



Схема 4. Схема механизма эпоксидирования алкенов надкислотами.

Не вдаваясь в обсуждение обоснованности этой гипотезы для случая эпоксидирования надкислотами, необходимо отметить отсутствие серьезного обоснования ее реальности при катализе соединениями переходных металлов эпоксидирования алкенов пероксидом водорода. Электрофильный характер кислорода пероксидной или гидропероксидной группы, координированной переходным металлам, не имеет четкого подтверждения [51]. По крайней мере, кислород в этих группах не более электрофилен, чем металл, с ко-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

торым они связаны. Кроме того, переходное состояние реакции эпоксидирования (схема 4) имеет бициклическую структуру, что, как показал анализ, проведенный О.Н. Тёмкиным с сотр. [52, 53], очень маловероятно. Тем не менее, этот механизм использовали и используют для интерпретации данных, полученных для процессов эпоксидирования различных алкенов пероксидом водорода при катализе соединениями переходных металлов, например, [15, 54, 55]. Приведем схему механизма эпоксидирования алкенов с участием TS-1, предложенную в работе [15]. На основе экспериментальных данных о влиянии природы растворителя, кислот и оснований, данных об относительной реакционной способности алкенов различной структуры авторы [15] пришли к выводу, что наиболее вероятный механизм включает стадию образования интермедиата (VI) и его превращения во взаимодействии с алкеном в эпоксид (схема 5). Обсуждение проведено на качественном уровне [15].



Схема 5. Механизм эпоксидирования алкенов с участием TS-1 [15].

Альтернативный механизм эпоксидирования, в частности, катализируемого соединениями молибдена (VI) и олова (IV), предложен Н. Мимоуном (H. Mimoun) с сотр. [51, 56–60]. Ими было установлено, что комплекс MoO₅(HMPA) (где HMPA – гексаметилфосфортриамид) при комнатной температуре катализирует эпоксидирование алкенов. На основании кинетических данных ЯМР-мониторинга реакции *in situ* предложен следующий механизм (схема 6) [58]. Кинетические данные позднее были воспроизведены японской группой [59]. Пероксидная природа входящего в состав оксида алкена атома кислорода подтверждена результатами изотопных исследований [41].



Схема 6. Механизм эпоксидирования алкенов, предложенный Мимоуном и сотр. [51, 56-60].

В числе немногочисленных кинетических исследований необходимо отметить работу [61], в которой проводится дискриминация трех механизмов эпоксидирования пропилена на катализаторе TS-1 (Z – активный центр катализатора, P – оксид пропилена) (схема 7).

1.
$$Z + ROH \rightleftharpoons Z \cdot ROH$$

 $Z \cdot ROH + H_2O_2 \rightleftharpoons Z \cdot ROH \cdot H_2O_2$
 $Z \cdot ROH \cdot H_2O_2 + C_3H_6 \rightarrow Z \cdot ROH \cdot P + H_2O$
 $Z \cdot ROH \cdot P \rightleftharpoons Z \cdot ROH + P$
2. $Z + ROH \rightleftharpoons Z \cdot ROH$
 $Z \cdot ROH + C_3H_6 \rightleftharpoons Z \cdot ROH \cdot C_3H_6$
 $Z \cdot ROH \cdot C_3H_6 + H_2O_2 \rightarrow Z \cdot ROH \cdot P + H_2O$
 $Z \cdot ROH \cdot P \rightleftharpoons Z \cdot ROH + P$
3. $Z + ROH \rightleftharpoons Z \cdot ROH$

3. $Z + ROH \rightleftharpoons Z \cdot ROH$ $Z \cdot ROH + H_2O_2 \rightleftharpoons Z \cdot ROH \cdot H_2O_2$ $Z \cdot ROH + C_3H_6 \rightleftharpoons Z \cdot ROH \cdot C_3H_6$ $Z \cdot ROH \cdot H_2O_2 + Z \cdot ROH \cdot C_3H_6 \rightarrow Z \cdot ROH \cdot P + Z \cdot ROH + H_2O$ $Z \cdot ROH \cdot P \rightleftharpoons Z \cdot ROH + P$

Схема 7. Три механизма эпоксидирования пропилена на катализаторе TS-1 [60].

В качестве лимитирующих во всех трех механизмах приняты стадии образования эпоксида. координированного активным центром. Обратимая сталия лесорбшии пролукта позволяет описать наблюдающееся в эксперименте торможение скорости эпоксидирования при увеличении концентрации продукта. На основе статистических критериев наиболее вероятным авторы считают механизм, включающий адсорбцию пероксида водорода и образование продукта при атаке пропилена на кислород пероксидной группы из объема (механизм Или-Ридила). Необходимо отметить, что по приведенной в указанной статье информации трудно судить о качестве описания экспериментальных данных, величины коэффициентов корреляции невелики (для лучшего механизма -0.92), а сравнение расчетных и экспериментальных данных отсутствует. Кроме того, рассмотренные гипотезы явно не исчерпывают число возможных механизмов.

В последнее десятилетие появилось несколько публикаций, посвященных изучению кинетики эпоксидирования алкенов пероксидом водорода с использованием титансиликалитов, но они имеют прикладную направленность и проблему механизма практически не затрагивают [62, 63]. Кинетическое исследование эпоксидирования аллилового спирта пероксидом водорода на TS-1 было проведено нашей группой, но оно носило предварительный характер [64].

Таким образом, гипотетические механизмы эпоксидирования алкенов пероксидом водорода упрощенно можно разделить на две группы:

 механизмы без предварительной координации алкена активным центром катализатора;

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

2. механизмы с предварительной координацией алкена и образованием промежуточного металлоорганического соединения.

Среди рассмотренных нами исследований практически отсутствуют системные кинетические работы, направленные на изучение механизма. Цель настоящего исследования — попытаться получить информацию о механизме участия алкена в процессе его эпоксидирования пероксидом водорода на катализаторе TS-1 на основе рассмотрения достаточно широкого множества гипотетических механизмов и проведения их дискриминации с использованием результатов целенаправленного кинетического эксперимента [65, 66].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпоксидирование аллилового спирта водным раствором пероксида водорода в среде метанола с использованием TS-1 проводили на лабораторной установке периодического действия в изотермическом режиме при интенсивном перемешивании суспензии мелкодисперсного катализатора (размер частиц — 300 нм), обеспечивающим протекание процесса в кинетической области. Лабораторная установка представляет собой термостатированный стеклянный реактор с рубашкой и обратным холодильником. Постоянную температуру в реакторе поддерживали с помощью термостата.

В термостатированный при нужной температуре реактор (20–40°С) вносили заранее приготовленный раствор расчетного количества аллилового спирта в необходимом объеме метанола, навеску порошка катализатора TS-1 (размер частиц – 200–300 нм), включали перемешивание и вводили шприцем нужное количество водного раствора пероксида водорода. Момент ввода пероксида водорода принимали за начало эксперимента. В ходе опыта отбирали пробы раствора для определения концентраций пероксида водорода (иодометрическим титрованием) и аллилового спирта, глицидола и побочных продуктов – методом газовой хроматографии на ("Цвет", Россия), детектор – катарометр, стеклянная насадочная колонка (3 м × 3 мм), заполненная фазой 3% OV-17 на хроматоне-*super*, газ-носитель – гелий, изотермический режим разделения при 160°C, стандарт – этилбензоат.

Обработку кинетических данных проводили с применением пакета программ "Кинетика" [67]. Для каждого гипотетического механизма записывали соответствующую ему систему дифференциальных уравнений (закон действия масс для каждой элементарной стадии) в специальном модуле программы. Экспериментальные данные вводили в расчетный файл. Решали обратную задачу для нахождения набора констант скорости для данного механизма. С использованием полученного набора констант решали прямую кинетическую задачу для получения расчетных значений текущих концентраций всех веществ и интермедиатов данного механизма.

Для решения обратной кинетической задачи в пакете программ "Кинетика" методом конфигураций оптимизируется целевая функция (1) подбором значений неизвестных параметров (например, констант скорости), при этом для численного решения системы дифференциальных уравнений на каждой итерации применяется алгоритм Гира.

$$U(k_{1},k_{2},...,k_{i}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{y_{\Im_{i}} - y_{p_{i}}}{\sigma_{i}}\right)^{2}}{N}},$$
 (1)

где y_{y_i} — экспериментальное значение отклика, y_{p_i} — рассчитанное по модели значение отклика, σ_i — стандартная погрешность измерения отклика y_{y_i} , N — общее число измеренных значений откликов, p — число варьируемых параметров (констант скорости) для данной модели.

Адекватность моделей оценивали по двум группам критериев:

1. статистические показатели (коэффициент корреляции, стандартное отклонение);

 визуальная оценка степени приближения расчетных значений концентраций и экспериментальных точек на полученных зависимостях "концентрация-время".

Формулы для расчета стандартного отклонения (2), коэффициента корреляции (3) и скорректированного коэффициента детерминации (4) представлены ниже:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{y_{\Im_i} - y_{p_i}}{\sigma_i}\right)^2}{N - p}},$$
(2)

$$R^{2} = 1 - \frac{\sum_{i}^{N} (y_{y_{i}} - y_{p_{i}})^{2}}{\sum_{i=1}^{N} (y_{y_{i}} - y_{y_{i}})^{2}},$$
(3)

$$R_{\rm adj}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N - 1}{N - p},$$
(4)

$$\overline{y}_{9} = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_{9_i}}{N},$$
(5)

S — стандартная ошибка, R — коэффициент корреляции, $R_{\rm adj}^2$ — скорректированный коэффициент детерминации, \overline{y}_9 — среднее значение все откликов.

Предварительный эксперимент

Специальной серией опытов с изменением интенсивности перемешивания было показано, что в выбранных условиях процесс протекает в кинетической области. Дополнительным свидетельством отсутствия диффузионных ограничений является линейная зависимость начальной скорости образования глицидола (ГД) от содержания катализатора.

Синтез и идентификация побочных продуктов

Из литературных данных известно, что наиболее вероятными продуктами эпоксидирования аллилового спирта в указанных выше условиях являются: моноалкилглицериловые эфиры (2метокси-1,2-пропандиол (VIII); 3-метокси-1,2пропандиол (VII)) и глицерин (IX).

Получение эфиров осуществлялось путем раскрытия оксиранового кольца глицидола в присутствии спирта, который выступает в качестве растворителя при катализе кислотой Льюиса (Al(OTf)₃) (схема 8) [68].



Схема 8. Каталитическое раскрытие кольца глицидола в присутствии спирта.

По известной методике был проведен синтез и идентификация моноалкилглицериловых эфиров [68].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение температурной зависимости

Для оценки влияния температуры в рассматриваемом процессе был проведен ряд экспериментов в температурном диапазоне 20–60°С. Начальная скорость эпоксидирования аллилового спирта увеличивается с ростом температуры (рис. 1 и 2). Дальнейшие исследования проводили при 40°С и содержании катализатора 13.5 г/л.

Выдвижение гипотез о механизме эпоксидирования

Гипотетические механизмы эпоксидирования аллилового спирта пероксидом водорода формулировали на основе имеющейся информации и данных предварительного эксперимента. Множество гипотетических механизмов должно



Рис. 1. Изменение концентрации глицидола в ходе опыта при различных температурах.



Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования глицидола от температуры.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

включать все возможные варианты до определенной степени сложности.

Гипотезы 1-7 включают различные последовательности стадий взаимодействия реагентов с активным центром катализатора (X_0) и интермедиатами процесса, заканчивающиеся необратимыми стадиями образования глицидола, в том числе механизмы типа Или-Ридила (Гипотезы 1-3) и типа Лэнгмюра-Хиншельвуда (Гипотезы 4-7) в са-

Гипотетические механизмы.

.

$$1 \quad X_{0} + \Pi B \xleftarrow{k_{1}}{k_{-1}} X_{1}$$

$$2 \quad X_{1} + AC \xrightarrow{k_{2}} \Gamma \Pi + H_{2}O + X_{0}$$

$$Funomesa \ 3$$

$$1 \quad X_{0} + \Pi B \xleftarrow{k_{1}}{k_{-1}} X_{1}$$

$$2 \quad X_{0} + AC \xleftarrow{k_{2}}{k_{-2}} X_{2}$$

$$3 \quad X_{1} + AC \xrightarrow{k_{3}} \Gamma \Pi + H_{2}O + X_{0}$$

$$4 \quad X_{2} + \Pi B \xrightarrow{k_{4}} \Gamma \Pi + H_{2}O + X_{0}$$

$$Funomesa \ 5$$

$$1 \quad X_0 + AC \xrightarrow[k_{-1}]{k_1} X_2$$
$$2 \quad X_2 + \Pi B \xrightarrow[k_{-2}]{k_{-2}} X_3$$

3
$$X_3 \xrightarrow{k_3} \Gamma \Pi + H_2 O + X_0$$

Гипотеза 7

$$1 \quad X_{0} + \Pi B \xleftarrow{k_{1}}{k_{-1}} X_{1}$$

$$2 \quad X_{0} + AC \xleftarrow{k_{2}}{k_{-2}} X_{2}$$

$$3 \quad X_{1} + X_{2} \xrightarrow{k_{3}} \Gamma \square + H_{2}O + 2X_{0}$$
Funomesa 9

$$1 \quad X_{0} + AC \xleftarrow{k_{1}}{k_{-1}} X_{2}$$

$$2 \quad X_{2} + \Pi B \xrightarrow{k_{2}} H_{2}O + X_{4}$$

3
$$X_4 \xrightarrow{k_3} \Gamma \Pi + X_0$$

Гипотеза 11

$$1 \quad \mathbf{X}_0 + \Pi \mathbf{B} \xleftarrow{k_1}{\underset{k_{-1}}{\longleftarrow}} \mathbf{X}_1$$

мом простом варианте. В связи с наличием предварительных данных о возможности торможения скорости процесса образующимся эпоксидом в *Гипотезы 8–14* был включен дополнительный промежуточный продукт (X_4), содержащий активный центр катализатора с координированным глицидолом (ГД). Из X_4 по обратимой стадии образуется эпоксид и свободный активный центр катализатора.

Гипотеза 2

$$1 \quad X_{0} + AC \xleftarrow{k_{1}}{k_{-1}} X_{2}$$

$$2 \quad X_{2} + \Pi B \xrightarrow{k_{2}} \Gamma \Pi + H_{2}O + X_{0}$$
Funomesa 4
$$1 \quad X_{0} + \Pi B \xleftarrow{k_{1}}{k_{-1}} X_{1}$$

$$2 \quad X_{1} + AC \xleftarrow{k_{2}}{k_{-2}} X_{3}$$

$$3 \quad X_{3} \xrightarrow{k_{3}} \Gamma \Pi + H_{2}O + X_{0}$$

Ŀ

$$1 \quad X_{0} + \Pi B \xleftarrow{k_{1}}{k_{-1}} X_{1}$$

$$2 \quad X_{0} + AC \xleftarrow{k_{2}}{k_{-2}} X_{2}$$

$$3 \quad X_{1} + AC \xleftarrow{k_{3}}{k_{-3}} X_{3}$$

$$4 \quad X_{2} + \Pi B \xleftarrow{k_{4}}{k_{-4}} X_{3}$$

$$5 \quad X_{3} \xrightarrow{k_{5}} \Gamma \square + H_{2}O + X_{0}$$

$$Funomesa 8$$

$$1 \quad X_{0} + \Pi B \xleftarrow{k_{1}}{k_{-1}} X_{1}$$

$$2 \quad X_{1} + AC \xrightarrow{k_{2}} H_{2}O + X_{4}$$

$$3 \quad X_{4} \xleftarrow{k_{3}}{k_{-3}} \Gamma \square + X_{0}$$

$$Funomesa 10$$

$$1 \quad X_{0} + \Pi B \xleftarrow{k_{1}}{k_{-1}} X_{1}$$

$$2 \quad X_{0} + AC \xleftarrow{k_{2}}{k_{-2}} X_{2}$$

$$3 \quad X_{1} + AC \xrightarrow{k_{3}} H_{2}O + X_{4}$$

$$4 \quad X_{2} + \Pi B \xrightarrow{k_{4}} H_{2}O + X_{4}$$

$$5 \quad X_{4} \xleftarrow{k_{5}}{k_{-5}} \Gamma \square + X_{0}$$

$$Funomesa 12$$

$$1 \quad X_{0} + AC \xleftarrow{k_{1}}{k_{-1}} X_{2}$$

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

2
$$X_1 + AC \xleftarrow{k_2}{k_{-2}} X_3$$

3 $X_3 \xrightarrow{k_3} H_2O + X_4$
4 $X_4 \xleftarrow{k_4}{k_{-4}} \Gamma \Pi + X_0$
Funomesa 13

 $X_0 + \Pi B \xleftarrow{k_1}{k_{-1}} X_1$ $X_0 + AC \xleftarrow{k_2}{k_{-2}} X_2$ $X_1 + AC \xleftarrow{k_3}{k_{-3}} X_3$ $X_2 + \Pi B \xleftarrow{k_4}{k_{-4}} X_3$ $X_3 \xrightarrow{k_5} H_2O + X_4$ $X_4 \xleftarrow{k_6} \Gamma \Pi + X_0$

Дискриминация гипотез

Эксперимент. Для дискриминации гипотетических механизмов методом однофакторного эксперимента были изучены кинетические закономерности эпоксидирования аллилового спирта при варьировании начальных концентраций аллилового спирта, пероксида водорода, глицидола, воды и метанола. Последний использовали в качестве растворителя. При варьировании концентраций реагентов и глицидола общий объем поддерживали постоянным за счет изменения используемого объема метанола. Пероксид водорода в реактор вводили в виде 30% водного раствора. В связи с этим параллельно с изменением концентрации пероксида водорода изменялась концентрация воды. Для проверки влияния воды, введенной вместе с пероксидом водорода, был изучен эффект от частичной замены метанола на воду, при прочих равных условиях, на кинетические характеристики эпоксидирования аллилового спирта.

Температуру процесса поддерживали 40°С, а количество катализатора и объем реакционной смеси были постоянными и составляли 0.102 г (13.5 г/л) и 7.50 мл соответственно. Варьирование переменных факторов проводили случайным образом, чтобы исключить систематическую погрешность.

Для изучения влияния концентрации аллилового спирта на кинетику процесса была проведена серия опытов при постоянной начальной концентрации пероксида водорода — 3.0 моль/л — (и начальной концентрации воды, вносимой с водным раствором пероксида водорода — 10.9 моль/л), а также с варьируемой начальной концентрацией аллилового спирта в пределах от 1 до 6 моль/л

2	$X_2 + \Pi B \xleftarrow[k_2]{k_2} X_3$
3	$X_3 \xrightarrow{k_3} H_2O + X_4$
4	$X_4 \xrightarrow[k_{-4}]{k_4} \Gamma \Pi + X_0$
	Гипотеза 14
1	$X_0 + \Pi B \xleftarrow{k_1}{\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\longleftarrow}}} X_1$
2	$X_0 + AC \xleftarrow{k_2}{k_{-2}} X_2$
3	$\mathbf{x} + \mathbf{x} = k_{1} + \mathbf{x} + \mathbf{u} + \mathbf{x}$

4
$$X_4 \xrightarrow{k_4} \Gamma \Pi + X_0$$

(концентрация метанола при этом изменялась от 15.9 до 7.50 моль/л соответственно). Из полученных зависимостей следует, что изменение начальной концентрации аллилового спирта в пределах 1—4 моль/л приводит к росту начальной скорости реакции. Дальнейшее увеличение концентрации аллилового спирта в пределах 4— 6 моль/л не оказывает значительного влияния на скорость реакции. Таким образом, из проведенной серии экспериментов следует, что при высоких концентрациях аллилового спирта скорость эпоксидирования почти не зависит от его концентрации.

В следующей серии опытов изменяли начальную концентрацию пероксида водорода при постоянной начальной концентрации аллилового спирта – 6.0 моль/л – и варьируемой начальной концентрации пероксида водорода в пределах от 0.5 до 3.0 моль/л (и начальной концентрации воды, вносимой вместе с водным раствором пероксида водорода от 1.85 до 10.9 моль/л соответственно; концентрация метанола при этом менялась от 15.9 до 12.9 моль/л соответственно). Из полученных данных следует, что повышение концентрации пероксида водорода от 0.5 до 2 моль/л приводит к росту начальной скорости реакции. Дальнейшее увеличение концентрации H₂O₂ в пределах 2-3 моль/л не оказывает значительного воздействия на скорость реакции. Таким образом, из проведенной серии экспериментов следует, что при высоких концентрациях пероксида водорода скорость эпоксидирования мало изменяется с концентрацией пероксида водорода.

Для изучения количественного влияния концентрации глицидола на кинетику изучаемого процесса была проведена серия опытов при постоянных начальных концентрациях аллилового спир-



Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентрации аллилового спирта и глицидола в ходе опыта при варьировании начальной концентрации воды.



Рис. 4. Кинетические кривые изменения концентрации пероксида водорода в ходе опыта при варьировании начальной концентрации воды.

Таблица 1. Результаты статистической обработки кинетических данных в соответствии с *Гипотезами 1–14* (лучшие приближения)

Модель	р	<i>S</i> , %	R
1	3	23.60	0.904
2	3	23.58	0.904
3	6	23.14	0.936
4	5	23.61	0.943
5	5	23.58	0.943
6	10	22.69	0.947
7	5	23.61	0.924
8	5	11.53	0.972
9	5	12.55	0.976
10	8	12.07	0.981
11	7	12.27	0.972
12	7	12.55	0.976
13	12	20.52	0.981
14	7	11.35	0.982

Таблица 2. Лучшие расчетные значения констант скорости для модели 8

Константа	Лучшее приближение
k_1	1.195×10^{6}
k_{-1}	6.276×10^{5}
k_2	6.747×10^4
k_3	4.586×10^{4}
<i>k</i> ₋₃	9.969×10^{9}

Таблица 3. Лучшие расчетные значения констант скорости для модели 14

Константа	Лучшее приближение
k_1	2.370×10^{1}
k_{-1}	3.756×10^{2}
k_2	1.186×10^{2}
k_{-2}	5.076×10^{4}
k_3	1.926×10^{7}
k_4	2.799×10^{1}
k_{-4}	4.249×10^{1}

та — 6 моль/л — и пероксида водорода — 3.0 моль/л (и начальной концентрацией воды, вносимой с водным раствором перекиси — 10.9 моль/л) и варьируемой начальной концентрацией глицидола в пределах от 0 до 1.2 моль/л (концентрация метанола при этом изменялась от 7.5 до 5.5 моль/л соответственно). Из полученных зависимостей следует, что повышение начальной концентрации глицидола в пределах 0.0—1.2 моль/л при постоянных прочих условиях приводит к снижению скорости реакции. Из этого следует, что образующийся продукт вызывает торможение скорости процесса.

Замедление роста скорости процесса с увеличением концентраций реагентов и торможение скорости эпоксидирования с возрастанием концентрации эпоксида вероятно вызвано связыванием в разной степени активных центров пероксидом водорода, аллиловым спиртом и глицидолом.

Для изучения количественного влияния концентрации воды на кинетику изучаемого процесса была проведена серия опытов при постоянных начальных концентрациях аллилового спирта — 1.5 моль/л — и пероксида водорода — 1.5 моль/л с варьированием начальной концентрации воды в пределах от 5.4 до 21.6 моль/л (концентрация метанола при этом изменялась от 18.3 до 11.1 моль/л соответственно). Кинетические кривые расходования аллилового спирта и пероксида водорода и образования глицидола представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

Из приведенных зависимостей следует, что одновременное изменение начальной концентрации воды в пределах 5.4–21.6 моль/л и метанола в пределах 18.3–11.1 моль/л при постоянных концентрациях реагентов не вызывает заметного изменения скорости реакции. Таким образом, из проведенной серии экспериментов следует, что в пределах использованных начальных концентраций, вода не оказывает значительного влияния на кинетику процесса и среди возможных механизмов эпоксидирования аллилового спирта пероксидом водорода на силикалите титана, возможно, следует рассматривать механизмы, не включающие стадии гидратации активных центров катализатора.

Обработка кинетических данных. На первом этапе расчетов в пакете программ "Кинетика" было получено степенное уравнение (6) для скорости образования глицидола:

$$W = kC_{\rm Kar} C_{\rm AC}^{0.69} C_{\Pi B}^{0.79} C_{\Gamma \Pi}^{-1}, \tag{6}$$

где W — скорость образования глицидола; k — наблюдаемая константа скорости; $C_{\text{кат}}$ — содержание катализатора в растворе, моль/л; C_{AC} , $C_{\text{ПВ}}$, $C_{\Gamma \Pi}$ — концентрации аллилового спирта, пероксида водорода, глицидола, соответственно, моль/л.

Численные значения порядков по концентрациям аллилового спирта и пероксида водорода согласуются с литературными данными и косвенно свидетельствуют об адсорбции (координации) реагентов на активных центрах катализатора, а показатель степени для глицидола, равный –1, свидетельствует о сильном торможении реакции продуктом.



Рис. 5. Соответствие рассчитанных по модели δ и экспериментальных концентраций аллилового спирта AC (a), пероксида водорода ПВ (б) и глицидола ГД (в) для всех проведенных экспериментов.

Результаты расчетов по моделям, соответствующим *Гипотезам* **1–14**, представлены в табл. 1. Полученные значения констант скорости и графики соответствия экспериментальных и расчетных концентраций аллилового спирта, пероксида водорода и глицидола приведены на рис. 5 и 6.

Из приведенных результатов следует, что лучше остальных описывают экспериментальные данные гипотетические механизмы 8 и 14 (табл. 2, 3). Им соответствуют минимальная величина стандартной ошибки, находящаяся в пределах погрешности эксперимента $\pm 12\%$, и высокие значения коэффициента детерминации (корреляции). С более детальными данными Гипотез 8 и 14 можно ознакомиться ниже (табл.4, 5).

Рассмотренные гипотезы и соответствующие им модели не учитывают образование побочных продуктов. И, хотя селективность эпоксидирования аллилового спирта в изучаемом процессе достаточно велика, тем не менее, примерно 10% реагентов в конечном итоге расходуется на образование побочных продуктов. Специальными опытами было показано, что в вышеуказанных условиях в присутствии катализатора пероксид водорода не разлагается на кислород и воду, а аллиловый спирт не олигомеризуется в значимых количествах (концентрации реагентов остаются неизменными в пределах точности аналитических методик в отсутствие второго реагента). В ходе эпоксидирования зафиксировано образование глицерина и двух изомерных монометило-



Рис. 6. Соответствие рассчитанных по модели 14 и экспериментальных концентраций аллилового спирта (а), пероксида водорода (б) и глицидола (в) для всех проведенных экспериментов.

1.0

 $C_{\Gamma \Pi \text{ эксп}}$, моль/л

1.5

0.5

вых эфиров глицерина (см. раздел Экспериментальная часть). Эфиры были получены встречным синтезом, выделены с помощью колоночной хроматографии, идентифицированы методом ЯМР и использованы для калибровки хроматографа. Это позволило получить количественные данные о кинетике их образования и учесть их при проверке гипотез, включающих стадии образования эфиров и глицерина при взаимодействии

0.2

0

2.5

2.0

1.5

1.0

0.5

метанола и воды, соответственно, с глицидолом, координированным активным центром катализатора. Результаты этого исследования представлены ниже (рис. 7 и 8). При обработке данных предполагали, что концентрация метанола изменяется незначительно и не влияет на скорость процесса. Концентрация воды также остается постоянной из-за незначительного количества образующегося глицерина.

Константа	Лучшее приближение
k_1	3.519×10^{4}
k_{-1}	2.784×10^{1}
k_2	1.772×10^{1}
k_3	1.364×10^{5}
<i>k</i> ₋₃	4.537×10^4
k_4	2.442×10^{2}
k_5	1.884×10^{3}
k_{-5}	2.948×10^{8}
k_6	1.825×10^{2}
k_7	9.228×10^{-1}
k_{-7}	5.882×10^{5}

Таблица 4. Лучшие расчетные значения констант скорости для модели *8* с учетом побочных продуктов*

Примечание. Общий процент отклонений расчетных значений концентраций веществ от экспериментальных по всем опытам — 8.59%.

Таблица 5.	Лучшие	расчетные	значения	констант	ско-
рости для м	иодели 1	4 с учетом г	тобочных	продуктов	3

Константа	Лучшее приближение
k_1	5.152×10^{3}
k_{-1}	4.728×10^{0}
k_2	4.999×10^{8}
k_{-2}	4.910×10^{7}
k_3	3.398×10^{5}
k_4	1.519×10^{4}
k_{-4}	7.570×10^{3}
k_5	2.813×10^{1}
k_6	1.688×10^{4}
k_{-6}	4.812×10^{8}
k_7	2.039×10^{1}
k_8	5.761×10^{-1}
k_{-8}	4.754×10^{4}

Примечание. Общий процент отклонений расчетных значений концентраций веществ от экспериментальных по всем опытам — 8.35%.



Рис. 7. Соответствие рассчитанных по модели *8* с учетом образования побочных продуктов и экспериментальных концентраций аллилового спирта (а), пероксида водорода (б) и глицидола (в) для всех проведенных экспериментов.



Рис. 8. Соответствие рассчитанных по модели *14* с учетом образования побочных продуктов и экспериментальных концентраций аллилового спирта (а), пероксида водорода (б) и глицидола (в) для всех проведенных экспериментов.

Гипотеза 8 (с учетом стадий образования побочных продуктов)

1
$$X_0 + \Pi B \xleftarrow{k_1}{k_{-1}} X_1$$

2 $X_1 + AC \xrightarrow{k_2} H_2O + X_4$

3
$$X_4 \xrightarrow{k_3} \Gamma \Pi + X_0$$

4 MC +
$$X_4 \xrightarrow{k_4} X_5$$

Гипотеза **14** (с учетом стадий образования побочных продуктов)

1
$$X_0 + \Pi B \xrightarrow{k_1 \atop k_{-1}} X_1$$

2 $X_0 + AC \xrightarrow{k_2 \atop x_2} X_2$

$$X_0 + AC \xrightarrow[k_{-2}]{k_{-2}} X_2$$

3
$$X_1 + X_2 \xrightarrow{k_3} X_4 + H_2O + X_0$$

4
$$X_4 \xleftarrow{k_4}{ } \Gamma \Pi + X_0$$

5
$$X_5 \xleftarrow{k_5} (\Im \phi_1 + \Im \phi_2) + X_0$$

$$6 \qquad H_2O + X_4 \xrightarrow{k_6} X_6$$

.

$$7 \qquad X_6 \xleftarrow{k_7}{} \Gamma \amalg + X_0$$

Приведенные данные свидетельствуют об улучшении качества описания кинетических данных при учете кинетики образования побочных продуктов примерно одинаково для двух альтернативных гипотез. Такое улучшение, по крайней мере частично, может быть связано с увеличением количества определяемых (варьируемых) параметров моделей. Этот вариант обработки также не позволяет отдать предпочтение ни одному из рассматриваемых механизмов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного кинетического исследования дают возможность в первом приближении заключить следующее: необходимым условием адекватного описания кинетических зависимостей процесса эпоксидирования является учет торможения скорости процесса образующимся продуктом (глицидолом). Константа равновесия координации глицидола активным центром (адсорбции) по данным оценивания констант скоростей для гипотетического механизма 14 равна 1.52 л/моль.

$$K_{\rm p} = k_{-4}/k_4 = 4.249/2.799 = 1.52$$
 л/моль.

Аналогичным образом рассчитанные для того же механизма константы равновесия для пероксида водорода и аллилового спирта составляют 0.063 и 2.34×10^{-3} л/моль соответственно. Последняя величина незначительна по сравнению с предыдущими. Комплекс аллилового двумя спирта с титаном активного центра существенно менее устойчив, чем экспериментально зафиксированные комплексы пероксида водорода. С этим обстоятельством связана трудность кинетической дискриминации гипотетических механизмов эпоксидирования. Механизм 8, не включающий стадии адсорбции аллилового спирта, позволяет описать кинетические данные почти так же хорошо, как механизм 14, данную стадию включающий. Для решения практических задач оптимизации условий процесса, расчета оборудования и т.д. модель, соответствующая механизму 8, предпочтительна, поскольку она проще (еще проще степенное уравнение). Но с точки зрения физикохимии процесса механизм 14 гораздо бо-

5 MC +
$$X_4 \xrightarrow{k_5} X_5$$

6 $X_5 \xleftarrow{k_6} (\Im \phi_1 + \Im \phi_2) + X_0$
7 H₂O + $X_4 \xrightarrow{k_7} X_6$

k.

* 7

8 $X_6 \xrightarrow{k_8} \Gamma \amalg + X_0$

лее правдоподобен. Его реализация на активных центрах титансиликалита TS-1 возможна, поскольку, как указывалось во введении, три из четырех активных центра TS-1 являются смежными и допускают взаимодействие адсорбированных (координированных) на них субстратов между собой. Это предположение нуждается, конечно, в проверке и подтверждении теоретическими и экспериментальными методами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sheldon R.A. // J. Mol. Catal. 1980. V. 7. P. 107.
- 2. Strukul G. Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant. Dortrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. 283 p.
- 3. Химическая энциклопедия / Под ред. Зефирова Н.С., Кулова Н.Н. М.: Большая российская энциклопедия. 1995. Т. 4. С. 105.
- 4. Химическая энциклопедия / Под ред. Зефирова Н.С., Кулова Н.Н. М.: Большая российская энциклопедия. 1995. Т. 5. С. 990.
- 5. Taramasso M., Perego G., Notari B. US Pat. № 4410501, 1983.
- 6. Flaningen E.M., Bennett J.M., Grose R.W., Cohen J.P., Patton R.L., Kirchner R.M., Smith J.V. // Nature. 1978. V. 271. P. 512.
- 7. Bordiga S., Bonino F., Damin A., Lamberti C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 4854.
- 8. Szostak R.M. Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification. N.Y.: Van Nostrand Reinhold, 1998. 491 p.
- 9. Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher C. Atlas of Zeolite Framework Types. London: Elsevier, 1992. 200 p.
- 10. Есипович А.Л., Белоусов А.С., Канаков Е.А., Миронова В.Ю., Рогожин А.Е., Данов С.М., Воротынцев А.В., Макаров Д.А. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. C. 66.
- 11. Notary B. // Adv. Catal. 1996. V. 41. P. 253.
- 12. Clerici M.G., Bellussi G., Romano U. // J. Catal. 1991. V. 129. P. 159.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 **№** 5 2021

566

- Mantegazza M.A., Leofanti G., Petrini G., Padovan M., Zecchina A., Bordiga S. // Stad. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 82. P. 541.
- 14. Lane B.S., Burgess K. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 2457.
- 15. Clerici M.G., Ingallina P. // J. Catal. 1993. V. 140. P. 71.
- Bordiga S., Coluccia S., Lamberti C., Marchese L., Zecchina A., Boscherini F., Buffa F., Genoni F., Leofanti G., Petrini G., Vlaic G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 4125.
- Bordiga S., Boscherini F., Coluccia S., Genoni F., Lamberti C., Leofanti G., Marchese L., Buffa F., Petrini G., Vlaic G., Zecchina A. // Catal. Lett. 1994. V. 26. P. 195.
- 18. *Ricchiardi G., de Man A., Sauer J. //* Phys Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 2195.
- Corma A., Esteve P., Martinez A. // J. Catal. 1996. V. 161. P. 11.
- 20. Guo Q., Sun K., Feng Z., Li G., Guo M., Fan F., Li C. // Chem. Eur. J. 2012. № 18. P. 13854.
- 21. Huybrechts D.R., Debruycker L., Jacobs R.A. // Nature. 1990. V. 345. P. 240.
- 22. Huybrechts D.R., Vaesen I., Li H.X., Jacobs R.A. // Catal. Lett. 1991. V. 8. P. 237.
- 23. Deo G., Turek A.M., Wachs I.E., Huybrechts D.R., Jacobs R.A. // Zeolites. 1993. V. 13. P. 365.
- Behrens P., Felsche J., Vetter S., Schulzekloff G., Jaeger N.I., Niemann W.J. // Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. P. 678.
- Trong On T., Bittar A., Sayari A., Kaliaguine S., Bonneviot L. // Catal. Lett. 1992. V. 16. P. 85.
- Trong On T., Bonneviot L., Bittar A., Sayari A., Kaliaguine S. // J. Mol. Catal. 1992. V. 74. P. 233.
- 27. Ito T., Kanai H., Nakai T., Imamura S. // React. Kinet. Catal. Lett. 1994. V. 52. P. 421.
- Perego G., Bellussi G., Corno C., Taramasso M., Buonuomo F., Esposito A. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1987. V. 28. P. 129.
- Millini R., Massara E.P., Perego G., Bellussi G. // J. Catal. 1992. V. 137. P. 497.
- Artioli G., Lamberti C., Marra G.L. // Acta Crytallogr. Sect B: Struct. Sci. 2000. V. 56. P. 2.
- Bordiga S., Roggero I., Ugliengo P., Zecchina A., Bolis V., Artioli G., Buzzoni R., Marra G.L., Rivetti F., Spano G., Lamberti S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 3921.
- Lamberti C., Bordiga S., Zecchina A., Artioli G., Marra G.L., Spano G. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 2204.
- Hijar C.A., Jacubinas R.M., Eckert J., Henson N.J., Hay P.J., Ott K.C. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 12157.
- Henry P.F., Weller M.T., Wilson C.C. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 7452.
- Lamberti C., Bordiga S., Arduino D., Zecchina A., Geobaldo F., Spano G., Genoni F., Petrini G., Carati A., Villain F, Vlaic G. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 6382.
- Lamberti C., Turnes G., Bordiga S., Arduino D., Zecchina A., Vlaic G. // Jpn. J. Appl. Phys. Part I. 1999. V. 38. P. 55.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

- Bordiga S., Damin A., Bonino F., Lamberti C. Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis. Heidelberg: Springer–Verlag GmbH. 2005. V. 16. P. 37.
- Pei S., Zajas G.W., Kaduk J.A., Faber J., Boyanov B.I., Duck D., Fazzini D., Morrison T.I., Yang D.S. // Catal. Lett. 1993. V. 21. P. 333.
- Trong On D., Noc L.Le., Bonneviot L. // Chem. Commun. 1996. P. 299.
- 40. *Neurock M., Manzer L.E.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1996. P. 1133.
- 41. *Talsi E.P., Babushkin D.E.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1996. V. 106. P. 179.
- Bordiga S., Damin A., Bonino F., Zecchina A., Spano G., Rivetti F., Bolis V., Lamberti C. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 9892.
- Prestipino C., Bonino F., Nanot U., Damin A., Tasso A., Clerici M.G., Bordiga S., D'Acapito F., Zecchina A., Lamberti C. // Chem. Phys. Chem. 2004. V. 5. P. 1799.
- Bordiga S., Damin A., Bonino F., Ricchiardi G., Lamberti C., Zecchina A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 4734.
- Bordiga S., Damin A., Bonino F., Ricchiardi G., Zecchina A., Tagliapietra R., Lamberti C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 4390.
- Zecchina A., Bordiga S., Spoto G., Damin A., Berlier G., Bonino F., Prestipino C., Lamberti C. // Top. Catal. 2002. V. 21. P. 67.
- 47. Chen L.Y., Chuah G.K., Jaenicke S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1998. V. 132. P. 281.
- 48. *Liu X., Wang X., Guo X., Li G. //* Catal. Today. 2004. V. 93–95. P. 505.
- 49. Arca V., Boscoletto A.B., Fracasso N., Meda L., Ranghino G. // J. Mol. Catal. 2006. V. 243. P. 264.
- 50. Bartlett P.D. // Rec. Chem. Prog. 1957. V. 18. P. 111.
- Mimoun H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982. V. 21. P. 734.
- 52. *Temkin O.N., Zeigarnik A.V., Bonchev D.G.* Chem. Reaction Networks. A Graph-Theoretical Approach. Boca Raton. Fl. CRC Press, 1996. P. 286.
- Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: ИКЦ "Академкнига", 2008. С. 918.
- 54. Guo Q., Sun K., Feng Z., Li G., Guo M., Fan F., Li C. // Chem. Eur. J. 2012. № 18. № 43. P. 13854.
- Salavati H., Teimouri A. // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. P. 7829.
- Mimoun H., de Roch S., Sajus L. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1969. P. 1481.
- Le Carpentier J.M., Mitschler A., Weiss R. // Acta Crystallogr. 1972. B. 28. S. 1288.
- Mimoun H., de Roch S., Sajus L. // Tetrahedron. 1970. V. 26. P. 37.
- Arakawa H., Moro-Oka Y., Nozaki A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974. V. 47. P. 2958.
- Sharpless K.B., Townsend J.M., Williams D.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 295.
- 61. *Liang, X., Mi Zh., Wu Y., Wang L., Xing E. //* React. Kinet. Catal. Lett. 2003. V. 80. № 2. P. 207.

- 62. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Овчарова А.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 4(120). С. 39.
- 63. Данов С.М., Краснов В.Л., Сулимов А.В., Овчарова А.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1841.
- 64. Пастухова Ж.Ю., Насыбулин Ф.Д., Сулимов А.В., Флид В.Р., Брук Л.Г. // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 4. С. 26.
- 65. *Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 445.
- 66. Брук Л.Г., Устюгов А.В., Кацман Е.А., Исхакова Л.Д., Ошанина И.В., Ткаченко О.П., Кустов Л.М., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. №2. С. 196.
- 67. *Кацман Е.А., Беренблюм А.С.* Учебно-методическое пособие. М.: ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2010.
- Noc L.Le., Trong On D., Solomykina S., Echchahed B., Bel F., dit Moulin C., Bonneviot L. // Stud. Surf Sci. Catal. 1996. V. 101. P. 611.

Kinetics and Mechanism of Allyl Alcohol Epoxidation with Hydrogen Peroxide on Titansilicalite Catalyst TS-1. Promotion and Discrimination of Hypothetical Mechanisms

Zh. Yu. Pastukhova^{1, *}, V. V. Levitin¹, E. A. Katsman¹, and L. G. Bruk¹

¹Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies RTU MIREA, Vernadsky pr. 86, Moscow, 119571 Russia *e-mail: pastuhova@mirea.ru

In the presence of a titanium-containing zeolite catalyst TS-1, the kinetics of the epoxidation of allyl alcohol with hydrogen peroxide has been studied. The hypothetical mechanisms of varying degrees of complexity were proposed, followed by their discrimination. The results of the kinetic study allow to conclude the following: a necessary condition for an adequate description of the kinetic dependences of the epoxidation process is taking into account the inhibition of the process rate by the resulting product (glycidol). It has been established that both the Ely–Riedil-type mechanism and the Langmuir–Hinshelwood mechanism with the activation of allyl alcohol and hydrogen peroxide at different catalyst centers make it possible to describe the kinetic regularities within the experimental error. Further research is needed to further discriminate.

$$\longrightarrow$$
 OH + H₂O₂ $\xrightarrow{\text{TS-1}}$ $\xrightarrow{\text{OH}}$ + H₂O

Keywords: epoxidation, alkene, titansilicalite catalyst TS-1, allyl alcohol, hydrogen peroxide, glycidol

УДК 541.128.5:541.18.02

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ДОБАВКИ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА В СОСТАВ НОСИТЕЛЯ Pt/TiO₂-катализатора в реакции окисления со

© 2021 г. А. А. Шутилов^{а, *}, Г. А. Зенковец^а

^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

> *e-mail: alshut@catalysis.ru Поступила в редакцию 29.12.2020 г. После доработки 11.05.2021 г.

> Принята к публикации 19.05.2021 г.

Исследовано влияние добавок оксида железа на формирование микроструктуры, электронное состояние платины и каталитические свойства нанесенных катализаторов 1 вес. % Pt/(Fe₂O₃-TiO₂) в реакции окисления CO. При одинаковом содержании платины полученный катализатор характеризуется более высокой активностью по сравнению с катализатором 1 вес. % Pt/TiO₂. Установлено, что при введении оксида железа в количестве до 10 вес. % формируется твердый раствор ионов железа в диоксиде титана со структурой анатаза. Нанесение платины приводит к уменьшению размера частиц и увеличению содержания платины в состоянии Pt^{δ^+}. Определен оптимальный химический состав катализатора, обеспечивающий наиболее высокую активность в исследуемой реакции.



Ключевые слова: TiO_2 , Fe_2O_3 , твердый раствор, электронное состояние Pt, низкотемпературное окисление CO

DOI: 10.31857/S0453881121050117

введение

Катализаторы Pt/TiO₂ проявляют достаточно высокую активность в реакции низкотемпературного окисления CO, для очистки воздуха, для очистки H₂-содержащих смесей, использующихся в топливных элементах [1, 2] и фотокаталитического окисления вредных органических веществ [3–5].

Для увеличения активности Pt/TiO_2 -катализаторы модифицируют оксидами переходных элементов, среди которых оксид железа является одним из наиболее эффективных. Показано, что активность катализаторов в значительной степени зависит от количества введенного железа и метода его нанесения [6].

Известно, что каталитические свойства нанесенных платиновых катализаторов определяются размером частиц и электронным состоянием платины, распределением ее по поверхности [7–11]. В работе [6] PtFe/TiO₂-катализаторы, содержащие 1 вес. % Pt при мольном соотношении Fe : Pt = = 0.2-1, были приготовлены пропиткой TiO₂ по влагоемкости растворами ацетилацетонатов платины и железа. Показано, что при добавлении железа до соотношения Fe : Pt = 0.2 активность катализатора в реакции окисления CO повышается, а при дальнейшем возрастании концентрации железа снижается.

Как было продемонстрировано в [12], в катализаторах PtFe/TiO₂, содержащих 1 вес. % Pt и 0.03-0.55 вес. % Fe и полученных пропиткой TiO₂ водными растворами азотнокислой платины и железа, активность сначала увеличивается с ростом содержания железа до 0.28 вес. %, а затем при дальнейшем его повышении до 0.55 вес. % Fe снижается.

В реакции CO-PROX, наибольшей активностью характеризуются катализаторы $Pt/(MO_x)/TiO_2$, где (M = Fe, Co), в которых Pt наносится на диоксид титана, предварительно модифицированный Fe или Co [2]. Было показано, что во всех PtFe/TiO₂-катализаторах между атомами Pt и Fe (или Co) не происходит образования химической связи и формирования биметаллических частиц Pt-Fe. Авторы полагают, что в данном случае имеет место синергетический эффект: частицы оксида железа в высокодисперсном состоянии локализуются между частицами Pt и TiO₂, создавая места для адсорбции и активации молекулярного O₂, и промотируют реокисление Pt. В работах [6, 13, 14] было обнаружено, что химическая природа носителя оказывает большое влияния на формирование активного компонента катализатора. Методом EXAFS установлено образование биметаллических Pt–Fe-частиц в нанесенных катализаторах PtFe/SiO₂, в то время как в нанесенных PtFe/Al₂O₃ и PtFe/TiO₂ они не образуются.

Целью настоящей работы является исследование влияния модифицирования нанесенных Pt/TiO₂-катализаторов добавками оксида железа на формирование их структуры и каталитические свойства в реакции окисления CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении катализаторов 1 вес. % Pt/TiO₂ и 1 вес. % Рt/(1-10 вес. % Fe₂O₃-99-90 вес. % TiO₂) сначала были приготовлены образцы носителей TiO₂ и TiO₂, допированного оксидом железа, в количестве 1-10 вес. %. В качестве исходного соединения титана использовали ксерогель TiO₂ (анатаз), синтезированный по промышленной сернокислотной технологии. Как было показано ранее [5, 15], ксерогель состоит из крупных агрегатов (80-100 нм) рыхло упакованных высокодисперсных частиц с размером 3-6 нм. Диоксид титана в виде фракции 0.25-0.5 мм пропитывали по влагоемкости водным раствором азотнокислого железа с последующей сушкой на воздухе и прокаливанием в муфельной печи при температуре 500°С в течение 4 ч. Затем полученные носители пропитывали по влагоемкости водным раствором азотнокислой платины, сушили на воздухе и снова прокаливали в муфельной печи при 500°С 2 ч.

Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре D8 ("Bruker", Германия) с монохроматизированным Cu K_{α} -излучением. Съемки рентгенограмм осуществляли в режиме сканирования в области $2\theta = 15^{\circ}-90^{\circ}$ с шагом 0.05° и временем накопления в каждой точке 5 с. Размер кристаллических частиц анатаза оценивали по размеру областей когерентного рассеяния ($D_{\text{окр}}$), рассчитанных по формуле Селякова-Шерера, с использованием дифракционного пика 2.0.0. [16]. Параметры кристаллической решетки TiO₂ (анатаза) уточняли с помощью программы "Поликристалл" по положениям максимумов 3–7 дифракционных пиков [17].

Состояние железа в образцах диоксида титана исследовали методом мессбауэровской спектроскопии. Спектры получали на спектрометре NZ-640 ("Tata Hűtőtechnika", Венгрия), работающем в режиме постоянных ускорений с реверсом скорости, в режиме движущегося источника излучения Со в матрице металлического родия. Химические сдвиги приведены относительно α-Fe.

Сокращения и обозначения: CO-PROX – предпочтительное окисление окиси углерода; $D_{\rm okp}$ – область когерентного рассеяния; ПЭМ-ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; $S_{\rm yg}$ – удельная поверхность; $E_{\rm CB}$ – энергия связи электрона.

Спектры регистрировали при комнатной температуре.

Изучение образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) выполняли на микроскопе JEM 2010 ("Jeol", Япония), при ускоряющем напряжении 200 кВ и разрешении по решетке 1.4 Å.

Удельную поверхность образцов (S_{yg}) определяли методом БЭТ [18] по термодесорбции аргона с применением прибора СОРБИ-М ("МЕТА", Россия).

Термический анализ образцов проводили на анализаторе STA 449C Jupiter ("NETZSCH", Germany). Образец нагревали на воздухе со скоростью 10°C/мин.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на спектрометре SPECS ("SPECS Gmbh", Германия) с использованием излучения Al K_{α} ($h\nu = 1486.6$ эВ, 205 Вт). Шкала энергий связи (Есв) была откалибрована по пикам Аи4f_{7/2} (84.0 эВ) и Си2p_{3/2} (932.67 эВ). Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали с помощью метода внутреннего стандарта, которым служила линия С1*s* ($E_{cB} = 284.8$ эВ), соответствующая поверхностным углеводородным соединениям. Все спектры регистрировали при энергии пропускания анализатора 20 эВ с шагом 0.1 эВ. Разложение фотоэлектронных пиков Pt4f на отдельные спектральные компоненты проводили с помощью программы XPS Peak 4.1 [19] с вычитанием фона по методу Ширли [20]. Контуры пиков аппроксимировали функциями Гаусса и Лоренца, при этом константа спин-орбитального расщепления составляла 3.35 эВ, соотношение интенсивностей пиков $Pt4f_{5/2}/Pt4f_{7/2}$ принимали как 3/4, ширина линий на половине высоты была равна 1.9-2.1 эВ.

Исследование каталитических свойств образцов в реакции окисления оксида углерода осуществляли на проточно-циркуляционной установке BI-CATr(оху) (Россия) [21] при постепенном повышении и последующем снижении температуры реакционной смеси. Основными частями блока реактора являются вертикально расположенный трубчатый металлический реактор и циркуляционный насос, соединенные в проточно-циркуляционный контур. Реактор состоит из двух частей - корпуса и съемного стакана. Образец катализатора в виде фракции 0.25-0.5 мм фиксировали на сборке, включающей металлическую решетку и фильтр. Температуру реакции измеряли термопарой, подведенной снизу к слою катализатора. Сигнал с термопары передавался на автоматическую цифровую плату, интегрированную в блок управления установки. Температуру реакции меняли в ручном режиме с шагом $1.7^{\circ}C$ (погрешность не более $0.2^{\circ}C$).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

Испытания проводили при следующем составе реакционной смеси: 1 об. % CO, 10 об. % O₂, остальное — азот. Скорость подачи реакционной смеси составляла 4.46×10^{-3} моль/мин, навеска катализатора — 0.375 г, скорость циркуляции реакционной смеси — 1000 л/ч, кратность циркуляции — 167, что достаточно для установления в реакторе режима идеального смешения, т.е. достижения термической и концентрационной безградиентности в слое катализатора [22].

Состав реакционной смеси до и после реакции анализировали на встроенном в установку хроматографе MSR (ООО "СИБМИКРОРЕАКТОР", Россия), оснащенном разделительной колонкой ($300 \times 3 \times 2$ мм), заполненной углем марки СКТ, и термокаталитическим детектором. Концентрацию СО₂ определяли с помощью газоанализатора ТЕСТ-1 (ООО "БОНЕР", Россия).

Активность катализаторов характеризовали по конверсии СО в зависимости от температуры и скорости его превращения (W, моль_{СО} $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ мин⁻¹). Скорость реакции рассчитывали при температуре 35°С, при которой конверсия СО не превышает 30%, по формуле:

$$W = \frac{V(C_0 - C)}{m}$$

где V — скорость подачи реакционной смеси (моль/мин), m — навеска катализатора (г), C_0 — концентрация СО в исходной реакционной смеси (об. доли), C — концентрация СО в реакционной смеси при 35°С (об. доли).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены данные термического анализа образца 7 вес. % Fe₂O₃-93 вес. % TiO₂, из которых можно видеть его формирование при термообработке. На кривой ДТА в области температур 118-128°С регистрируется эндоэффект, сопровождающийся потерей веса на кривой ТГ, обусловленный дегидратацией. В области температур 250-350°С зафиксированы эндоэффекты, сопровождающиеся потерей веса и обусловленные, по-видимому, разложением железа азотнокислого и его взаимодействием с диоксидом титана. В области температур 420-700°С никаких термоэффектов не обнаружено и изменения массы образца не происходит. Можно полагать, что при вышеуказанном способе приготовления формирование фазового состава образца завершается при 420°С, и при дальнейшем повышении температуры вплоть до 700°С его фазовый состав не меняется.

На рентгенограммах образцов носителей $(1-10 \text{ вес. }\% \text{ Fe}_2\text{O}_3-99-90 \text{ вес. }\% \text{ TiO}_2)$, прокаленных при 500°С, регистрируется только фаза анатаза; никаких примесей других окристаллизован-



Рис. 1. Термограмма образца носителя состава 7 вес. % Fe₂O₃-93 вес. % TiO₂.

ных фаз не наблюдается (рис. 2). При этом в указанных образцах размер D_{окр} анатаза уменьшается по сравнению с немодифицированным ТіО₂ от 20 до 10-11 нм, а параметры кристаллической решетки анатаза (а и с) несколько возрастают при введении достаточно большого количества оксида железа (табл. 1). На основании полученных данных можно полагать, что при введении оксида железа формируется твердый раствор ионов железа, стабилизированных в решетке анатаза. Сравнительно небольшое изменение параметров решетки обусловлено тем, что радиусы ионов Fe³⁺ и Ti⁴⁺ близки и составляют соответственно 0.67 и 0.64 Å. Отметим, что при прокаливании при температуре 700°С во всех образцах, допированных оксидом железа, также регистрируется анатаз (рис. 3), что свидетельствует о высокой термостабильности образцов и согласуется с данными термического анализа. Использование в качестве исходного соединения титана ксерогеля высокодисперсных частиц анатаза с дефектной структурой, объединенных в крупные пористые агрегаты [23–25], позволяет получать твердые растворы ионов железа в TiO_2 (анатаз) с высоким содержанием оксида железа. В ходе синтеза пористые агрегаты равномерно заполняются водным раствором железа азотнокислого, и на последующих стадиях сушки и термообработки происходит спекание кристаллитов анатаза с одновременной стабилизацией в их структуре ионов железа.

На рис. 4 представлен РФЭ-спектр TiO₂ и спектры железо-титановых образцов 5 вес. % Fe₂O₃-95 вес. % TiO₂ и 10 вес. % Fe₂O₃-90 вес. % TiO₂, прокаленных при 500°С. Видно, что значения энергии связи пиков Ti2 $p_{3/2}$ в этих образцах одинаковы (458.8 эВ), и соответствуют состоянию Ti⁴⁺ в TiO₂ [19].

Мессбауэровские спектры образцов 5 вес. % Fe_2O_3-95 вес. % TiO_2 и 10 вес. % Fe_2O_3-90 вес. %

Таблица 1. Структурные параметры образцов TiO₂ (анатаза), модифицированного оксидом железа, прокаленных при температуре 500°C

Измеряемый параметр	Химический состав, вес. %			
	TiO ₂	7% Fe ₂ O ₃ –93% TiO ₂	10% Fe ₂ O ₃ -90% TiO ₂	
<i>D</i> _{окр анатаза} , нм	16	11	10	
Параметры решетки фазы	a = b = 3.786 c = 9.518	a = b = 3.795 c = 9.530	a = b = 3.794 c = 9.524	
aHala3a, A	c = 9.318	c = 9.550	c = 9.324	



Рис. 2. Рентгенограммы образцов носителей, прокаленных при температуре 500°С: *1* – 3 вес. % Fe₂O₃–97 вес. % TiO₂; *2* – 5 вес. % Fe₂O₃–95 вес. % TiO₂; *3* – 7 вес. % Fe₂O₃–93 вес. % TiO₂; *4* – 10 вес. % Fe₂O₃–90 вес. % TiO₂.



Рис. 3. Рентгенограммы образца носителя 7 вес. % Fe₂O₃-93 вес. % TiO₂, прокаленного при температуре: 500 (1) и 700°С (2).

TiO₂, прокаленных при 500°С, показаны на рис. 5. Спектры разложены на два симметричных дублета (D1 и D2), параметры которых приведены в (табл. 2). Полученные значения величин изомерных сдвигов всех дублетов соответствуют высокоспиновому состоянию Fe³⁺. При этом состояний, относящихся к Fe²⁺, и состояний с магнитным расщеплением, которые могли бы быть отнесены к магнитоупорядоченным оксидам железа, в спектрах не наблюдается [26]. Согласно данным [27] можно предположить, что дублет D1, характеризующийся меньшими величинами квадрупольного расщепления Qs == 0.65 и Qs = 0.62 мм/с и изомерными сдвигами Is = 0.394 и Is = 0.369 мм/с, для образцов, содержащих 5 и 10 вес. % Fe₂O₃ соответственно, может быть связан с образованием твердого раствора замещения, в котором ионы Fe³⁺ замещают ионы



Рис. 4. РФЭ-спектры области Ti2*p*_{3/2} для образцов, прокаленных при 500°С: *1* – TiO₂; *2* – 5 вес. % Fe₂O₃–95 вес. % TiO₂; *3* – 10 вес. % Fe₂O₃–90 вес. % TiO₂.

Ti⁴⁺, находящиеся в несколько искаженном октаэдрическом кислородном окружении [Fe³⁺ O₆].

Второй дублет D2 характеризуется большими величинами квадрупольного расщепления Qs == 1.25 и Qs = 1.15 мм/с и изомерными сдвигами Is = 0.363 и Is = 0.354 мм/с соответственно для образцов, содержащих 5 и 10 вес. % Fe₂O₃. Этот дублет может быть также отнесен к ионам Fe³⁺, которые замещает ионы Ti⁴⁺ в структуре анатаза, но имеют кислородную вакансию в ближайшем своем окружении [Fe³⁺O₅V_o]. С увеличением содержания оксида железа в TiO₂ от 5 до 10 вес. % доля данного состояния возрастает.

Следовательно, при допировании диоксида титана оксидом железа формируется твердый раствор со структурой анатаза, в котором ионы титана находятся в состоянии Ti⁴⁺ в узельных позициях решетки анатаза в несколько искаженном октаэдрическом кислородном окружении. Ионы железа в состоянии Fe³⁺ частично замещают ионы Ti⁴⁺ в октаэдрическом и пятикоординированном кислородном окружении.

По данным РФА в катализаторах 1 вес. % $Pt/(1-10 \text{ вес. }\% \text{ Fe}_2O_3-99-10 \text{ вес. }\% \text{ TiO}_2)$ после прокаливания при температуре 500°С регистрируется анатаз с размером $D_{\text{окр}}$ 10–11 нм. На электронно-микроскопическом снимке (рис. 6) наблюдаются однородные по размеру частицы платины (1.8–2.0 нм), распределенные достаточно равномерно по поверхности носителя. Оценка параметров кристаллической решетки частиц платины не выявила явного их изменения относительно стандартных значений металлической

Таблица 2. Параметры Мессбауэровских спектров образцов 5 вес. % Fe₂O₃-95 вес. % TiO₂ и 10 вес. % Fe₂O₃-90 вес. % TiO₂

Образец, вес. %	<i>Is</i> , мм/с	<i>Qs</i> , мм/с	<i>G</i> , мм/с	Состояние железа	<i>S</i> , отн. %
5% Fe ₂ O ₃ -95% TiO ₂	0.394	0.62	0.47	[Fe ³⁺ O ₆], D1	50
	0.363	1.25	0.59	$[Fe^{3+}O_5V_o], D2$	50
10% Fe ₂ O ₃ -90% TiO ₂	0.369	0.65	0.38	$[Fe^{3+}O_6], D1$	38
	0.354	1.15	0.60	[Fe ³⁺ O ₅ V _o], D2	62

Примечание. *Is* – изомерный сдвиг, *Qs* – квадрупольное расщепление, *G* – ширина линии, *S* – содержание соответствующего состояния.



Рис. 5. Мессбауэровские спектры образцов 5 вес. % Fe₂O₃-95 вес. % TiO₂ (а) и 10 вес. % Fe₂O₃-90 вес. % TiO₂ (б), про-каленных при 500°С.

платины, в то время как в катализаторе 1 вес. % Pt/TiO_2 этот показатель равен 1.5–5 нм [12]. Отметим, что после термообработки катализаторов при 500°C их удельная поверхность составляет около 100 м²/г.

На рис. 7 для катализатора 1 вес. % Pt/(5 вес. % Fe_2O_3-95 вес. % TiO_2) исходного и после работы в реакционной смеси приведено разложение $P\Phi$ Э-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

спектров в области Pt4*f* на индивидуальные дублеты с параметрами спин-орбитального расщепления и интенсивностями компонент. Аналогичные разложения также были выполнены и для остальных катализаторов. В спектрах можно четко обозначить два основных состояния платины с $E_{cB}(Pt4f)$: дублет в области $E_{cB}(Pt4f_{7/2}) = 71.2$ эВ, соответствующий Pt⁰, и дублет в области



Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок катализатора 1 вес. % $Pt/(7 \text{ вес. } % \text{ Fe}_2O_3-93 \text{ вес. } % \text{ TiO}_2)$, прокаленного при 500°С.



Рис. 7. РФЭ-спектры Pt4*f* с их разложением на индивидуальные дублеты для катализатора 1 вес. % Pt/(5 вес. % Fe₂O₃-95 вес. % TiO₂) исходного (*1*) и после реакции (*2*).

 $E_{\rm cB}({\rm Pt4}f_{7/2}) = 72.2$ эВ, соответствующий ${\rm Pt}^{\delta^+}$. В табл. 3 дана количественная оценка состояний платины с $E_{\rm cB}({\rm Pt4}f_{7/2})$ в исследованных образцах, из которой следует, что при одинаковом содержании платины ее электронное состояние в катализаторе изменяется в зависимости от количества введенного оксида железа. Так, в катализаторе ${\rm Pt/TiO}_2$ основным является состояние ${\rm Pt}^0$. При повышении содержания оксида железа до 7 вес. % регистрируется постепенное увеличение доли

платины Pt^{δ^+} . Однако дальнейшее введение оксида железа до 10 вес. % приводит к снижению количества Pt^{δ^+} . После работы катализатора в реакционной смеси доля Pt^{δ^+} возрастает по сравнению с исходным катализатором.

В табл. 4 приведены результаты исследования каталитических свойств образцов в реакции окислении СО. Катализаторы, в состав которых входит оксид железа, демонстрируют более высокую активность по сравнению с катализатором

N⁰	Катализатор, вес. %	$E_{cB}(Pt4f_{7/2}), \Im B$	Содержание, %	$Pt^{\delta+}/Pt^0$
1	1% Pt/TiO ₂ , исходный	71.1	69.6	0.44
		72.1	30.4	
2	1% Pt/(5% Fe ₂ O ₃ -95% TiO ₂), исходный	71.2	62.5	0.60
		72.2	37.5	
3	1% Pt/(5% Fe ₂ O ₃ -95% TiO ₂), после реакции	71.2	47.6	1.1
		72.2	52.4	
3	1% Pt/(7% Fe ₂ O ₃ -95% TiO ₂), исходный	71.2	42.5	1.35
		72.2	57.5	
4	1% Pt/(10% Fe ₂ O ₃ -90% TiO ₂), исходный	71.1	50.5	0.98
		72.1	49.5	

Таблица 3. Состояния платины с $E_{cB}(Pt4f_{7/2})$ и их содержание в катализаторах, прокаленных при температуре 500°С, по данным РФЭС

Таблица 4. Каталитические свойства образцов Pt/TiO_2 и $Pt/(Fe_2O_3-TiO_2)$ с различным содержанием железа в реакции окисления СО

Состав катализатора, вес. %	$T^1_{x=50\%}$, °C	$T_{x=50\%}^{2}, ^{\circ}\mathrm{C}$	$W \times 10^3,$ моль _{СО} $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ мин ⁻¹
1% Pt/TiO ₂	127	109	0
1% Pt/(1% Fe ₂ O ₃ -99% TiO ₂)	57	46	1.1
1% Pt/(3.5% Fe ₂ O ₃ -96.5% TiO ₂)	49	47	1.78
1% Pt/(5% Fe ₂ O ₃ -95% TiO ₂)	47	46	2.07
1% Pt/(7% Fe ₂ O ₃ -93% TiO ₂)	38	37	3.57
1% Pt/(10% Fe ₂ O ₃ -90% TiO ₂)	70	53	1.19

Примечание. $T_{x=50\%}^{1}$, $T_{x=50\%}^{2}$ – температура 50% конверсии СО при нагревании и охлаждении реакционной смеси соответственно, W – скорость реакции, рассчитанная при температуре 35°С.

1 вес. % Pt/TiO₂. Заметим, что для всех исследуемых образцов регистрируется явление гистерезиса. В сопоставимых условиях реакционной среды для катализатора 1 вес. % Pt/TiO₂ температура 50% конверсии СО составляет 127°С при измерении по кривой нагрева и 109°С – по кривой охлаждения. В катализаторе 1 вес. % Pt/(7 вес. % Fe₂O₃-93 вес. % TiO₂) температура 50% конверсии СО снижается до 38°С по кривой нагрева и до 37°С по кривой охлаждения. При дальнейшем повышении концентрации оксида железа до 10 вес. % наблюдается снижение активности катализатора (рис. 8) – температура 50% конверсии СО составляет 70°С по кривой нагрева и 53°С по кривой охлажления. Оценка скорости реакции при температуре 35°С (когда конверсия СО не превышает 30%) для всех катализаторов показывает рост этого показателя при увеличении концентрации оксида железа в катализаторе до оптимального со-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

держания 7 вес. %, а при дальнейшем его увеличении до 10 вес. % скорость реакции снижается.

Как видно из данных табл. 4 и рис. 8, при возрастании содержания оксида железа в катализаторе от 1 до 7 вес. % ширина петли гистерезиса уменьшается, а при дальнейшем повышении до 10 вес. % снова увеличивается. На основании данных исследования катализаторов методом мессбауэровской спектроскопии можно предположить, что снижение активности катализатора с ростом количества оксида железа больше оптимального может быть обусловлено сокрашением содержания кислорода в поверхностном слое за счет повышения концентрации кислородных вакансий. Уменьшение концентрации поверхностного кислорода при введении в катализатор оксида железа (более оптимального) может приводить к возрастанию прочности связи поверхностного кислорода и снижению подвижности решеточно-



Рис. 8. Зависимость конверсии CO от температуры в реакции окисления CO при нагреве (*1*, *2*, *3*, *4*) и охлаждении реакционной смеси (*1*, *2*, *3*, *4*) для катализаторов: *1*, *1* – 1 вес. % Pt/TiO₂; *2*, *2* – 1 вес. % Pt/(5 вес. % Fe₂O₃–95 вес. % TiO₂); *3*, *3* – 1 вес. % Pt/(7 вес. % Fe₂O₃–93 вес. % TiO₂), *4*, *4* – 1 вес. % Pt/(10 вес. % Fe₂O₃–90 вес. % TiO₂).

го кислорода, в результате каталитическая активность будет падать. Однако в настоящее время о природе активного состояния данного типа катализаторов в литературе нет однозначного мнения. Например, понижение активности диоксида титана наблюдалось в реакции фотокаталитического разложения метилоранжа при увеличении содержания оксида железа [27, 28]. В другом случае, например [29], наличие кислородных вакансий в катализаторе, представляющим собой диоксид титана, допированный оксидом цинка, приводило к увеличению активности в реакции фотокаталитического окисления СО. Поэтому эти предположения требуют дальнейшего исследования.

В литературе существуют две основные точки зрения, объясняющие явление гистерезиса. Считается, что под действием реакционной среды происходит изменение состояния катализатора, например, увеличение концентрации $Pt^{\delta+}$, которое затем длительное время сохраняется и при его охлаждении, обеспечивая высокую активность при понижении температуры [30]. По другой версии, температурный гистерезис имеет скорее физическую природу [31] и обязан своим происхождением локальному перегреву активных центров катализатора в результате выделения избыточного количества тепла в экзотермической реакции, что в нашем случае при использовании низкоконцентрированной смеси (1% СО) представляется маловероятным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе синтезированы нанесенные катализаторы 1 вес. %

 $Pt/(Fe_2O_3-TiO_2)$, которые характеризуются более высокой активностью в реакции окисления СО по сравнению с образцом 1 вес. % Pt/TiO2. Катализаторы приготовлены нанесением раствора азотнокислой платины на специально приготовленный носитель TiO₂, допированный оксидом железа в количестве 1-10 вес. %, с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе при температуре 500°С. Носитель представляет собой твердый раствор ионов Fe^{3+} в TiO_2 со структурой анатаза, в котором ионы Fe³⁺, частично замещая ионы Ti⁴⁺, стабилизируются как в октаэдрическом, так и пятикоординированном кислородном окружении с образованием кислородной вакансии в его ближайшем окружении. С увеличением содержания оксида железа в носителе от 1 до 7 вес. % каталитическая активность возрастает. Дальнейшее повышение до 10 вес. % (больше оптимального) приводит к снижению активности, что, предположительно. может быть обусловлено значительным уменьшением содержания кислорода в поверхностном слое вследствие роста концентрации кислородных вакансий.

При нанесении платины в катализаторе $Pt/(Fe_2O_3-TiO_2)$ формируются частицы размером 1.8-2 нм, которые равномерно распределяются по поверхности носителя, в то время как в образце 1 вес. % Pt/TiO_2 частицы платины имеют больший размер – 1.5-5 нм. Следовательно, при введении добавок оксида железа, как можно полагать, происходит изменение взаимодействия платины с носителем, что приводит к изменению
электронного состояния платины (увеличение доли $Pt^{\delta+}$) и росту каталитической активности. При этом между атомами Pt и Fe не наблюдается образования интерметаллической связи. По-видимому, синергетический эффект добавки оксида железа в оптимальных количествах оказывает основное влияние на физико-химические взаимодействия платины с носителем, что способствует повышению каталитической активности катализаторов Pt/(Fe₂O₃-TiO₂) в реакции окисления CO.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.А. Петрову за исследование катализаторов методом мессбауэровской спектроскопии, И.П. Просвирину за изучение катализаторов методом РФЭС и И.Ю. Пахарукову за испытания каталитической активности.

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).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bamwenda G.R., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M. // Catal. Lett. 1997. V. 44. P. 88.
- Navas-Cardenas C., Benito N., Wolf E.E., Gracia F. // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 576. P. 11.
- Yang J., Li D., Zhang Z., Li Q., Wang H. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2000. V. 137. P. 197.
- Blake N.R., Griffin G.L. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 5697.
- Kryukova G.N., Zenkovets G.A., Shutilov A.A., Wilde M., Gunter K., Fassler D., Richter K. // Appl. Catal. B: Env. 2007. V. 71. № 3–4. P. 169.
- Einaga H., Urahama N., Tou A., Neraoka Y. // Catal. Lett. 2014. V. 144. P. 1653.
- 7. Harris P.J.F. // Int. Mater. Rev. 1995. V. 40. P. 97.
- Abbet S., Heiz U., Yakkimen H., Landman U. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 5950.
- 9. Heiz U., Sanches A., Abbet S., Schneider W.-D. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 3214.
- 10. *Бухтияров В.И.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 6. С. 596.
- 11. *Dulub O., Hebenstreit W., Diebold U. //* Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 16. P. 3646.

- Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Олейник А.А., Пахаруков И.Ю., Просвирин И.П. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 6. С. 800.
- 13. Woo H.S., Fleisch T.H., Foley H.C., Uchiyama S., Delgass W.N. // Catal. Lett. 1990. V. 4. P. 93.
- 14. Lin L-W, Kou V, Zou M., Yan Z. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 1789.
- 15. Зенковец Г.А., Гаврилов В.Ю., Шутилов А.А., Цыбуля С.В. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 5. С. 790.
- 16. *Guinier A*. Theorie et Technique de la Radiocristallographie. Paris: Dunot, 1956. 604 p.
- 17. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. // ЖСХ. 1996. Т. 37. № 2. С. 379.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
- Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / Eds. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E. and Bomben K.D. Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corp. 1992.
- 20. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709.
- Пахаруков И.Ю. Исследование особенностей кинетики гетерогенных каталитических реакций проточно-циркуляционным методом с усовершенствованной постановкой эксперимента. Дис. ... к. х. н. Новосибирск, 2009.
- 22. Боресков Г.К. Катализ. Изд. "НАУКА", Новосибирск. 1971. 266 с.
- 23. Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Цыбуля С.В., Гаврилов В.Ю., Крюкова Г.Н. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 3. С. 424.
- 24. Гаврилов В.Ю., Зенковец Г.А. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 2. С. 357.
- Зенковец Г.А., Цыбуля С.В., Бургина Е.Б., Крюкова Г.Н. // Кинетика и катализ. Т. 40. № 4. С. 623.
- Ahouari H., Rousse G., Rodriguez-Carvajal J., Sougrati M.-T., Saubanere M., Courty M., Recham N., Taarscon J.-M. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 5. P. 1631.
- 27. Korolenko M.V., Fabritchnyi P.B., Afanasov M.I. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 383.
- Korolenko M.V., Fabritchnyi P.B., Afanasov M.I., Labrugère C. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 718.
- 29. Барсуков Д.В., Субботина И.Р. // Изв. Акад. наук. Серия химич. 2018. № 2. Р. 0243.
- 30. *Гудков Б.С., Субботин А.Н., Якерсон В.И.* // Природа. 2001. № 6. С. 24.
- 31. Субботин А.Н., Гудков Б.С., Воробьева М.П., Голосман Е.З., Якерсон В.И., Кустов Л.М. // Катализ в промышленности. 2005. № 3. С. 52.

The Synergetic Effect of Iron Oxide Addition in the Structure of Supported Pt/TiO₂ Catalyst for CO Oxidation

A. A. Shutilov^{1, *} and G. A. Zenkovets¹

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev ave. 5, Novosibirsk, 630090 Russia *e-mail: alshut@catalysis.ru

The effect of iron oxide additives on the formation of the microstructure, the electronic state of platinum, and the catalytic properties of supported 1 wt % $Pt/(Fe_2O_3-TiO_2)$ catalysts in CO oxidation was studied. With the same platinum content, the modified by Fe_2O_3 catalyst is characterized by a higher activity compared to a catalyst of 1 wt % Pt/TiO_2 . It was found that the introduction of iron oxide in an amount of up to 10 wt %, a solid solution of iron ions in titanium dioxide with anatase structure is formed. The deposition of platinum leads to a decrease in the particle size and an increase in the content of platinum in the $Pt^{\delta+}$ state. The optimal chemical composition of the catalyst, providing the highest activity in the studied reaction, has been determined.



Keywords: TiO₂, Fe₂O₃, solid solution, electronic state of Pt, low-temperature CO oxidation

УДК 542.973:547.262:547.264:546.824-31

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ Ni/TiO₂-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ Конденсации этанола гербе: влияние второго металлического компонента

© 2021 г. Shuaiqi Li^a, Xiaoxu Han^a, Hualiang An^{a, *}, Xinqiang Zhao^{a, **}, Yanji Wang^a

^a Hebei Provincial Key Lab of Green Chemical Technology and High Efficient Energy Saving, National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation in Chemical Process Integration and Resources Utilization, School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin, 300000 China

> *e-mail: anhl@hebut.edu.cn **e-mail: zhaoxq@hebut.edu.cn Поступила в редакцию 20.02.2021 г. После доработки 10.04.2021 г. Принята к публикации 19.04.2021 г.

Конденсация этанола Гербе – это зеленый процесс получения н-бутанола. Разработка высокоэффективных твердых катализаторов для него по-прежнему является узким местом в реализации реакции. В настоящей работе методом совместной пропитки приготовлена серия многофункциональных катализаторов Ni-X/TiO₂ (X = Ru, Pt, Ir, Au, Cu, Mn, Co, Fe) с целью улучшения их каталитических характеристик, в особенности стабильности. Обнаружено, что введение второго металлического компонента изменяет кислотность и основность катализатора Ni/TiO₂. Количество кислотных центров влияет на конверсию этанола, в то время как количество основных центров – на селективность по *н*-бутанолу. Среди катализаторов Ni-X/TiO₂ наилучшими каталитическими характеристиками обладает Ni-Cu/TiO₂. Исследована зависимость каталитических характеристик Ni-Cu/TiO₂ от условий его приготовления. Найдены следующие оптимальные условия: массовое соотношение Ni/Cu = 59 : 1, загрузка Ni–Cu – 12.5 мас. %, температура прокаливания – 450° С, время прокаливания -2 ч, температура восстановления -400° С и время восстановления -4 ч. В условиях реакции при загрузке 10 мас. % катализатора, температуре реакции 210°С и времени реакции 10 ч конверсия этанола и селективность по н-бутанолу составляли 47.9 и 44.4% соответственно. Катализатор Ni-Cu/TiO₂ значительно стабильнее Ni/TiO₂ за счет взаимодействия Ni c Cu. Каталитическая активность Ni-Cu/TiO₂ существенно не снижалась после проведения трех каталитических циклов.

Ключевые слова: этанол, *н*-бутанол, реакция Гербе, катализатор Ni–Cu/TiO₂, стабильность **DOI:** 10.31857/S0453881121050026

ВВЕДЕНИЕ

Уменьшение запасов сырой нефти и рост загрязнения окружающей среды побуждают научные круги и промышленность уделять больше внимания производству жидкого биотоплива. Биоэтанол часто добавляют в бензин, исходя из двух вышеупомянутых проблем. В отличие от этанола плотность энергии и теплота испарения *н*-бутанола близки к таковым бензина, и его можно

смешивать в любых пропорциях с бензином без необходимости замены двигателя автомобиля. По этой причине н-бутанол называют "усовершенствованным биотопливом" с хорошими экологическими преимуществами [1]. Традиционное промышленное производство н-бутанола основано на процессах карбонилирования при низком давлении и биологической ферментации, недостатком которых являются жесткие условия реакции и низкая производительность. Напротив, синтез *н*-бутанола конденсацией этанола Гербе (КЭГ) характеризуется короткой технологической схемой, чистым процессом реакции и низкими производственными затратами [2]. Кроме того, ряд производных, включая сложные и простые эфиры, имеют большую прикладную ценность и могут применяться в самых разных отрас-

Сокращения и обозначения: КЭГ — конденсация этанола Гербе; ИСП — индуктивно-связанная плазма; NH₃-TПД — термопрограммированная десорбция NH₃, щелочности (CO₂-TПД — термопрограммированная десорбция CO₂; H_2 -TПР — термопрограммированная десорбция CO₂; H_2 -TПР — термопрограммированная реакция H₂; БЭТ — метод Брунауэра—Эммета—Теллера; ВЈН — метод Вагrett— Joyner—Halenda; ЕО — этанол; ВО — *н*-бутанол; ЕВ — 2-этилбутанол; НО — 1-гексанол; ЕН — 2-этил-1-гексанол; *X* — конверсия; *Y* — выход; *S* — селективность.

лях промышленности, включая нефтехимию, сельское хозяйство, медицину и косметику [3, 4].

Реакция КЭГ осуществляется в три этапа: дегидрирование этанола в ацетальдегид, альдольная самоконденсация ацетальдегида в 2-кротоновый альдегид и гидрирование 2-кротонового альдегида в *н*-бутанол [5]. Таким образом, катализаторы КЭГ должны обладать способностью катализировать реакции дегидрирования-гидрирования и альдольной конденсации, то есть они должны быть многофункциональными катализаторами. В работе [6] использовали $M-CeO_2/AC$ (M = Cu, Fe, Co, Ni, Pd) для катализа КЭГ и обнаружили, что Pd-CeO₂/AC был наиболее эффективным. Кроме того, добавление Pd улучшало стабильность катализатора за счет уменьшения накопления углерода на поверхности катализатора. Чистяков и др. [7] изучали реакцию самоконденсации этанола на катализаторе Au–Ni/Al₂O₃. Было показано, что добавление небольшого количества Ni способствует диспергированию металлического Au. Синергетический эффект Au-Ni может ингибировать спекание зерен Аи и улучшать стабильность катализатора. В работе [8] сравнивали характеристики Ni-, Cu- и Ni-Cu-катализаторов на носителе гидротальците (НТ) в КЭГ и нашли, что Ni-Cu/HT обладает самой высокой каталитической активностью и стабильностью. В [8] предположили, что превосходные характеристики Ni-Cu/HT обусловлены однородным распределением Ni-Cu, образованием сплава Ni-Cu и меньшим, чем в катализаторах Ni/HT и Cu/HT, количеством кислотных центров. Авторы настоящей работы оценили каталитические характеристики катализатора Ni/TiO₂ в КЭГ [9]. Селективность по спиртам С₄-С₈ достигала почти 70% (41.4% н-бутанола) при почти 50% конверсии этанола при 210°С за 10 ч. Однако при повторном использовании катализатора Ni/TiO₂ конверсия этанола снижалась с 49.2 до 36.2%, а селективность по н-бутанолу уже в третьем цикле уменьшалась с 41.7 до 36.8%. Анализ катализатора методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ІСР) до и после использования показал, что катализатор Ni/TiO₂ дезактивировался из-за потери Ni в ходе реакции.

В настоящей работе серия многофункциональных катализаторов Ni–X/TiO₂ (X = Ru, Pt, Ir, Au, Cu, Mn, Co, Fe) была приготовлена методом совместной пропитки с целью улучшения каталитических характеристик, а также возможности их повторного использования. Проанализировано влияние второго металлического компонента на каталитические свойства Ni/TiO₂. После скрининга образец Ni–Cu/TiO₂ был выбран для исследования зависимости его каталитических характеристик от условий приготовления, а затем определена стабильность работы Ni–Cu/TiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов Ni-X/TiO₂

В качестве примера рассмотрим приготовление катализатора Ni–Cu/TiO₂. Прекурсор TiO₂ синтезировали золь–гель-методом с бутилтитанатом в качестве источника титана. TiO₂ получали прокаливанием прекурсора при 450°C в течение 1 ч [10]. Катализатор Ni–Cu/TiO₂ готовили методом совместной пропитки. Полученное твердое вещество прокаливали в муфельной печи при 450°C в течение 2 ч и восстанавливали при 400°C в течение 4 ч в смеси водорода и азота с объемным соотношением $V_{N_2}: V_{H_2} = 60: 40$ [9]. Другие катализаторы Ni–X/TiO₂ синтезировали аналогичным способом.

Характеризация катализаторов

Удельную поверхность, объем пор и диаметр пор образцов измеряли на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP2020M + C ("Micromeritics", США). Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ, а объем и диаметр пор образцов – методом ВЈН. Фазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D/max-2500 ("Rigaku", Япония). Содержание металлов в образцах анализировали с помощью атомно-эмиссионного спектрометра Optima 7300V ("PerkinElmer", США) с индуктивно связанной плазмой. Определение кислотности (NH₃-ТПД), щелочности (СО₂-ТПД) и восстановительной способности (Н2-ТПР) образцов выполняли на приборе для химической адсорбции AutoChem II-2920 ("Micromeritics", США). Энергию связи электронов каждого элемента на поверхности катализатора измеряли на фотоэлектронном спектрометре Axis Ultra DLD ("Kratos", Великобритания) и калибровали по стандартному значению $E_{CB}(C1s) = 284.6$ эВ. Конкретные операции по определению характеристик катализатора описаны в наших предыдущих работах [10, 11].

Методика проведения реакции КЭГ

Реакцию КЭГ проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 100 мл, футерованном тефлоном. Типичная методика работы описана в предыдущей публикации [9]. Жидкие продукты (конденсируемые компоненты) анализировали количественно с помощью газового хроматографа GC-2018 ("Shimazu", Япония), оборудованного пламенно-ионизационным детектором (ПИД), работающим при 280°С. Компонентный состав рассчитывали количественно методом внутреннего стандарта (внутренний стандарт – толуол). Газовые продукты количественно анализировали на том же газовом хроматографе, оборудованном детектором по теплопроводности, при 150°С. Для количественного расчета использовали метод внешнего стандарта.

Конверсию этанола, выход и селективность по *н*-бутанолу находили следующим образом:

$$X_{\rm EO} = \frac{W_{\rm EO}^0 - W_{\rm EO}}{W_{\rm EO}^0},$$
$$Y_{\rm BO} = \frac{W_{\rm BO}}{W_{\rm EO}^0 \times 0.804},$$
$$S_{\rm BO} = \frac{Y_{\rm BO}}{X_{\rm EO}},$$

где $W_{\rm BO}$ – количество образовавшегося *н*-бутанола (г), $W_{\rm EO}$ – количество оставшегося этанола (г), $W_{\rm EO}^0$ – количество загруженного этанола (г); X – конверсия, Y – выход и S – селективность; 0.804 – моль образовавшегося *н*-бутанола на моль

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

превращенного этанола.

Скрининг второго металлического компонента

Катализаторы Ni $-X/TiO_2$ (X = Ru, Pt, Ir, Au, Си, Мп, Со или Fe) с массовым соотношением Ni: X = 39 : 1 и содержанием Ni-X равным 12.0 мас. % были приготовлены прокаливанием при 450°С в течение 2 ч с последующим восстановлением при 400°С в течение 4 ч в атмосфере $V_{\rm H_2}: V_{\rm N_2} = 40: 60.$ Характеристики катализаторов Ni-X/TiO₂ в КЭГ иллюстрирует рис. 1. Конверсия этанола на катализаторах Ni-X/TiO₂ с благородным металлом (Ru, Pt, Ir, Au) выше, чем на катализаторах с неблагородным металлом (Cu, Mn, Со, Fe). Однако селективность по *н*-бутанолу и суммарная по спиртам в присутствии Ni-Pt/TiO₂, Ni-Ir/TiO₂, Ni-Au/TiO₂, Ni-Co/TiO₂, Ni-Fe/TiO₂ и $Ni-Mn/TiO_2$ ниже, чем на катализаторе Ni/TiO_2 . Автогенное давление в автоклаве было соответственно 4.2, 4.9, 4.2, 4.0 и 4.1 МПа, что больше, чем давление 3.6 МПа над катализатором Ni/TiO₂. Данные указывают на то, что добавление этих шести металлов не только улучшает характеристики гидрирования, но также способствует разрыву связи С–С, что приводит к образованию большего количества побочных газообразных продуктов. В присутствии катализатора, полученного совместной пропиткой Ni и Cu, селективность по н-бутанолу и общая селективность по всем спиртам была самой высокой, поэтому в качестве второго металла был выбран Си.

Чтобы проанализировать влияние второго металлического компонента на каталитические характеристики Ni/TiO₂, образцы Ni–X/TiO₂ были исследованы методами CO₂-TПД и NH₃-TПД

(рис. SI-1, дополнительные материалы). Данные по кислотно-основным центрам приведены в табл. 1. Сильные кислотные центры обнаружены в катализаторах Ni-Ru/TiO₂, Ni-Pt/TiO₂, Ni-Ir/TiO₂ и Ni–Au/TiO₂, кислотные центры средней силы – в Ni-Ru/TiO2 и Ni-Au/TiO2, а слабые кислотные центры – только в образце Ni-Pt/TiO₂. Отметим, что в других катализаторах присутствуют лишь кислотные центры средней силы. В образцах Ni-Cu/TiO₂ и Ni-Ru/TiO₂ имеются слабые, средне сильные и сильные основные центры. В катализаторах Ni-Co/TiO₂ и Ni-Ir/TiO₂ найдены только слабые осно́вные центры. В других катализаторах существуют как сильные, так и средние основные центры. Петролини (Petrolini) и др. [12] добавляли Си в MgAlO, и CaAlO_x для катализа КЭГ. Было обнаружено, что кислотные центры могут активировать этанол, в то время как основные центры больше способствуют образованию н-бутанола, а синергический катализ на кислотно-осно́вных центрах благоприятствует КЭГ. В настоящей работе катализатор Ni-Pt/TiO₂ с наибольшим количеством кислотных центров обеспечил самую высокую конверсию этанола, в присутствии Ni-Co/TiO₂ и Ni-Fe/TiO₂ с близким количеством кислотных центров значения конверсии этанола были тоже близки. Общее количество кислотных центров в катализаторах Ni–Pt/TiO₂, Ni–Ir/TiO₂, Ni– Ru/TiO₂, Ni–Au/TiO₂, Ni–Co/TiO₂ и Ni–Fe/TiO₂ больше, чем в Ni/TiO₂ (234.4 мкмоль Γ^{-1}), и конверсия этанола на этих образцах была относительно высокой. Таким образом, мы полагаем, что количество кислотных центров в основном влияет на конверсию этанола. Катализаторы Ni-Ru/TiO₂ и Ni-Cu/TiO₂ с большим количеством осно́вных центров характеризуются более высокой селективностью по *н*-бутанолу, в то время как Ni-Pt/TiO₂, Ni-Ir/TiO₂, Ni-Au/TiO₂, Ni-Mn/TiO₂, Ni-Co/TiO₂ и Ni-Fe/TiO₂ с меньшим числом осно́вных центров, чем в Ni/TiO₂ (185.5 мкмоль r^{-1}), демонстрируют относительно более низкую селективность по н-бутанолу, чем катализатор Ni/TiO₂. Катализаторы Ni-Pt/TiO₂, Ni-Au/TiO₂ и Ni-Fe/TiO₂ с одинаковым количеством основных центров обладают одинаковой селективностью по н-бутанолу. Следовательно, можно полагать, что количество щелочных центров влияет на

Влияние условий приготовления на каталитические свойства Ni–Cu/TiO₂

селективность по н-бутанолу.

Исследовано влияние условий приготовления (массовое соотношение Ni/Cu, загрузка Ni–Cu, температура прокаливания, время прокаливания, температура восстановления и время восстанов-



Рис. 1. Характеристики катализаторов Ni–X/TiO₂ в КЭГ. Условия реакции: $m_{\text{кат}}$: $m_{\text{этанол}} = 1$: 10, $T = 210^{\circ}$ C, t = 10 ч.

ления) на каталитические характеристики катализатора Ni–Cu/TiO₂ (табл. 2). По мере сокращения массового отношения Ni/Cu конверсия этанола снижалась, но селективность по *н*-бутанолу возрастала, тогда как выход *н*-бутанола сначала падал, а затем стабилизировался. При увеличении содержания Ni–Cu конверсия этанола сначала была стабильной, а затем уменьшалась, селективность по *н*-бутанолу увеличивалась, а выход *н*-бутанола сначала рос, а затем снижался. С повышением температуры прокаливания конверсия этанола возрастала, в то время как селективность по *н*-бутанолу, выход *н*-бутанола и селективность по общему количеству спиртов сначала увеличивались, а затем уменьшалась. Влияние температуры прокаливания на селек-

Катализатор	Кол-во	кислотных і	центров, мкм	юль г $^{-1}$	Кол-во осно́вных центров, мкмоль г ⁻¹					
	слабые (150–200°С)	средние (200-300°С)	сильные (300–450°С)	всего кислотных центров	слабые (150–200°С)	средние (200–300°С)	сильные (300-450°С)	всего осно́вных центров		
Ni-Ru/TiO ₂	_	156.2	86.6	242.8	69.2	66.7	62.2	198.1		
Ni-Pt/TiO ₂	170.5	_	84.3	254.8	_	104.6	74.4	179.0		
Ni–Ir/TiO ₂	_	_	247.1	247.1	142.6	_	_	142.6		
Ni-Au/TiO ₂	_	208.9	31.7	240.6	_	105.7	74.1	179.8		
Ni-Cu/TiO ₂	_	191.6	_	191.6	80.0	74.1	49.1	203.2		
Ni-Mn/TiO ₂	_	203.3	_	203.3	_	92.9	31.1	124.0		
Ni–Co/TiO ₂	_	235.9	_	235.9	157.8	_	_	157.8		
Ni-Fe/TiO ₂	_	235.1	_	235.1	—	123.2	57.0	180.2		

Таблица 1. Кислотные и основные свойства катализаторов Ni-X/TiO₂

Прочерки означают, что соответствующие кислотные/основные центры в катализаторе отсутствуют.

		Все спирты	70.1	70.3	73.8	71.1	71.0	66.0	6.69	70.7	66.4	68.7	67.2	68.8	67.5	67.1	68.8	68.5	- конверсия;
		EH	3.8	3.3	4.1	3.5	3.0	2.9	3.0	2.9	3.5	3.2	4.3	3.5	2.9	3.0	2.8	2.9	-гексанол; Х-
	<i>S</i> , %	ОН	7.2	7.0	7.0	6.2	5.6	6.5	6.6	6.6	7.0	6.5	6.5	6.7	6.6	6.4	6.3	6.4	Н — 2-этил-1-
		EB	16.0	16.3	18.0	14.9	15.8	15.1	15.9	16.6	15.8	15.6	16.6	16.3	16.3	14.2	15.4	15.3	-гексанол; ЕІ
		BO	43.1	43.7	44.7	46.5	46.6	41.5	44.4	44.6	40.1	43.4	39.8	42.3	41.7	43.5	44.3	43.9	анол; НО – 1
Vi-Cu/TiO ₂		$Y_{ m BO}, \%$	21.9	21.5	17.5	16.9	17.0	20.6	21.3	20.9	19.1	21.2	18.6	20.4	20.9	16.9	19.8	19.1	8 — 2-этилбут
геристики №		$X_{ m EO},\%$	50.9	50.0	39.0	37.4	37.0	49.6	47.9	46.9	47.7	48.8	46.7	48.2	50.0	38.8	44.6	43.5	н-бутанол; Еl
ские характ	Время восстанов- ления, ч		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	5	танол; ВО-
а каталитиче	Темпера- тура	иура восстанов ления, °С	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	350	450	400	400	= 10 ч. ЕО – э
товления на	Время	прокали- вания, ч	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	3	2	2	2	2	$T = 210^{\circ}\text{C}; t =$
ювий приго	Темпера- тура	тура прокалива ния, °С	450	450	450	450	450	450	450	450	400	500	450	450	450	450	450	450	\mathcal{T} \mathcal{T} \mathcal{T} \mathcal{T} \mathcal{T} \mathcal{T} \mathcal{T} \mathcal{T} \mathcal{T}
злияние усл	Загрузка	металла, мас. %	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	11.5	12.5	13.0	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	сции: <i>т</i> _{кат} : <i>т</i> – селективно
Таблица 2. I	iC . iN	Mac. : Mac.	119:1	59:1	39:1	29:1	19:1	59:1	59:1	59:1	59:1	59:1	59:1	59:1	59:1	59:1	59:1	59:1	Условия реак Y- выход; S

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ Ni/TiO2-КАТАЛИЗАТОРОВ

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

585

Ni : Cu/мас. : мас.	Энергия связи электронов, эВ										
		Ni	2+		Ni ⁰	Cu ²⁺	Cu ⁺	Cu ⁰			
119:1	855.1	860.5	872.4	879.2	852.0	942.7	_	933.3	952.7		
59:1	854.8	860.5	872.8	879.2	851.8	_	939.3	933.5	952.7		
39:1	854.8	860.3	872.6	879.3	851.6	941.7	—	933.8	952.8		
29:1	855.0	860.0	872.8	878.8	851.4	942.0	_	934.1	952.9		
19:1	854.7	860.2	872.2	878.8	851.0	942.3	_	934.2	952.9		

Таблица 3. Энергия связи электронов никеля и меди в катализаторах Ni–Cu/TiO₂ с различным массовым соотношением Ni/Cu

Прочерки означают, что состояния с соответствующими энергиями связи отсутствуют.

тивность н-бутанола в целом было незначительным. При увеличении продолжительности прокаливания конверсия этанола, селективность по *н*-бутанолу, выход *н*-бутанола и селективность по всем спиртам сначала возрастали, а затем снижались. При повышении температуры восстановления конверсия этанола падала, в то время как селективность по н-бутанолу, выход н-бутанола и селективность по всем спиртам сначала росла, а затем уменьшались. Что касается побочных продуктов, то селективность по 2-этилбутанолу снижалась, в то время как селективность по н-гексанолу и 2-этилгексанолу сильно не изменялась. По мере увеличения времени восстановления конверсия этанола, селективность по н-бутанолу, выход н-бутанола и селективность по всем спиртам сначала повышалась, а затем снижалась. В результате для приготовления Ni-Cu/TiO₂ были приняты следующие условия: массовое соотношение Ni/Cu = 59 : 1, загрузка Ni–Cu – 12.5 мас. %, температура прокаливания — 450°С, время прокаливания – 2 ч, температура восстановления – 400° С, время восстановления — 4 ч.

На рис. SI-2 (дополнительные материалы) показаны рентгенограммы образцов Ni–Cu/TiO₂ с различным массовым соотношением Ni/Cu. Как видно из рис. SI-2a, дифракционные пики анатаза TiO₂ отчетливо видны при $2\theta = 26.0^{\circ}$, 37.8°, 48.1°, 52.4° и 62.1°, а дифракционные пики рутилового TiO₂ обнаружены не были. Кроме того, дифракционные пики Ni появляются при $2\theta = 44.5^{\circ}$ и 51.0°. Дифракционный пик Си не найден из-за малого содержания элемента. Как видно из рис. SI-26, положение и интенсивность дифракционного пика Ni ($2\theta = 44.5^{\circ}$) практически не изменяется для катализаторов с различным массовым соотношением Ni/Cu и соответствует стандартной карте PDF (04-0850) металлического Ni. Это указывает на то, что Ni и Cu не образуют фазу сплава.

Проведен РФЭС-анализ катализаторов Ni–Cu/TiO₂ с различным массовым соотношением

Ni/Cu (рис. SI-3, дополнительные материалы). Данные об энергии связи электронов каждого вида в катализаторах Ni-Cu/TiO₂ представлены в табл. 3. Согласно литературным источникам [13–15] энергии связи электронов $Ni^0 2p_{3/2}$ и $Ni^0 2p_{1/2}$ составляют 852.4 и 869.4 эВ, энергии связи Ni²⁺2p_{3/2} и Ni²⁺2p_{1/2} - 853.8 эВ и 879.2 эВ. Энергии связи Си⁰2*p*_{3/2} и Си⁰2*p*_{1/2} равны 939.4 и 942.3 эВ соответственно. Пики с центрами при 852.0, 851.8, 851.6, 851.4 и 851.0 эВ были отнесены к характеристическому пику $Ni^0 2p_{3/2}$, в то время как другие пики в спектрах РФЭС $Ni2p - \kappa$ характеристическому пику Ni²⁺ (табл. 3). Появление характеристического пика Ni²⁺ указывает на присутствие NiO. Однако при рентгеноструктурном анализе NiO обнаружен не был. Поэтому мы предположили, что NiO образовался в результате окисления поверхности Ni при контакте с кислородом воздуха в процессе анализа. Пики при 933.3, 933.5, 933.8, 934.1 и 934.2 эВ отнесены к характеристическому пику Cu⁰2*p*^{3/2}, а пики при 952.7, 952.8 и 952.9 эВ – к характеристическому пику Cu⁰2p_{1/2}. Пик при 939.3 эВ соответствует характеристическому пику Си⁺2*p*_{3/2}, а пики при 941.7, 942.0 и 942.3 эВ – характеристическому пику Cu²⁺2p_{3/2}. Таким образом, с увеличением массового отношения Ni/Cu энергия связи металлического Ni смещается в сторону меньших энергий связи на 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 и 1.3 эВ, в то время как энергия связи металлической Си сдвигается в сторону больших энергий связи на 0.4, 0.6, 0.9, 1.2 и 1.3 эВ по сравнению с литературными данными об энергии связи электронов Ni⁰2 $p_{3/2}$ и Cu⁰2 $p_{3/2}$. Это подтверждает наличие взаимодействия Ni и Cu, т.е. изменение энергии связи электронов Ni и Cu. C повышение массового отношения Ni/Cu взаимодействие между Ni и Cu усиливается.

Текстурные свойства катализаторов Ni–Cu/TiO₂ с различным содержанием Ni–Cu представлены в табл. SI-1 (дополнительные материалы). При уве-



Рис. 2. Профили H₂-TПД образцов Ni/TiO₂ (a), Cu/TiO₂ (б) и Ni–Cu/TiO₂ (в).

личении загрузки Ni–Cu от 11.5 до 12.5 мас. % удельная поверхность и объем пор катализаторов возрастала, а диаметр пор уменьшался. Когда за-грузка Ni–Cu составляла 12.5 и 13.0 мас. %, струк-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

тура образцов и их каталитические характеристики были похожи.

На рис. SI-4 (дополнительные материалы) показаны рентгенограммы образцов Ni-Cu/TiO₂, прокаленные при разной температуре. Как видно из этого рисунка. дифракционные пики анатаза TiO₂ отчетливо видны при $2\theta = 26.0^{\circ}$, 37.8° , 48.1° , 52.4°, 62.1° и 77.3°, но дифракционные пики рутила ТіО₂ не обнаружены. Это указывает на то, что повышение температуры прокаливания от 400 до 500°С мало влияет на кристаллическую форму ТіО₂. Обнаружены дифракционные пики Ni при $2\theta = 44.5^{\circ}$ и 51.0°. Интенсивность дифракционного пика Ni постепенно возрастала с ростом температуры прокаливания в диапазоне 400-450°C, что указывает на слияние и постепенное увеличение зерен Ni. При повышении температуры прокаливания $>450^{\circ}$ C дифракционные пики TiO₂ и Ni cyщественно не менялись.

Текстурные свойства катализаторов Ni–Cu/TiO₂, прокаленных в течение разного времени, приведены в табл. SI-2 (дополнительные материалы). С увеличением времени прокаливания удельная поверхность и объем пор катализаторов сначала повышались, а затем снижались, а диаметр пор сначала уменьшался, а затем увеличивался. Это указывает на то, что частицы Ni и Cu равномерно распределены при оптимальном времени прокаливания, но слишком длительное прокаливание приводит к постепенному накоплению и росту зерен Ni. Таким образом, поры блокируются, и эффективность дегидрирования/гидрирования снижается.

На рис. 2 показан профиль Н₂-ТПД образцов Ni-Cu/TiO₂, восстановленных при различной температуре. Как видно из рис. 2a, для Ni/TiO₂ наблюдались три различимых пика восстановления вблизи 268.9, 275.3 и 382.8°С. Пики низкотемпературного восстановления вблизи 268.9 и 275.3°С соответствуют восстановлению свободного NiO, а пик высокотемпературного восстановления около 382.8°С - восстановлению NiO, взаимодействующего с TiO₂ [16]. В профиле Cu/TiO₂ присутствуют три различимых пика восстановления вблизи 128.2, 141.7 и 206.5°С (рис. 26). Пики ниже 200°С относятся к восстановлению дискретного и высокодисперсного CuO, тогда как пик восстановления около 206.5°С характеризует восстановление небольших объемных частиц CuO [17]. Как видно из рис. 2в, в случае Ni-Cu/TiO₂ можно различить четыре пика восстановления вблизи 178.8, 252.1, 275.8 и 365.5°С. Пик вблизи 178.8°С соответствует восстановлению дискретного и высокодисперсного CuO, пик вблизи 252.1°С - восстановлению больших объемных частиц CuO, пик вблизи 275.8°С – восстановлению NiO в свободном состоянии и пик



Рис. 3. Повторное использование катализатора Ni–Cu/TiO₂. Условия реакции: $m_{\text{кат}}$: $m_{\text{этанол}}$ = 1 : 10, T = 210°C, t = 10 ч.

вблизи 365.5°С — восстановлению NiO, взаимодействующему с TiO₂. Присутствие металлической Cu увеличивает восстанавливаемость частиц Ni из-за того, что на металлической меди молекула водорода способна диссоциировать на атомы, которые могут перетекать на поверхность соседнего NiO, что способствует снижению температуры восстановления NiO в Ni–Cu/TiO₂ [18].

Текстурные свойства катализаторов Ni–Cu/TiO₂ восстановленные в течение разного времени, приведены в табл. SI-3 (дополнительные материалы). При повышении времени восстановления удельная поверхность и объем пор катализатора сначала увеличивались, а затем уменьшались, а диаметр пор возрастал. Удельная поверхность и каталитическая активность катализатора достигали максимальных значений при времени восстановления 4 ч. При более длительном восстановлении (5 ч) удельная поверхность катализатора сокращалась, а доля крупных пор возрастала, что приводило к значительному увеличению среднего размера пор.

Повторное использование катализатора Ni–Cu/TiO₂

Исследована эффективность Ni–Cu/TiO₂ в реакции КЭГ (табл. SI-4, дополнительные материалы). Селективность по *н*-бутанолу достигала 44.4% при конверсии этанола 47.9% при загрузке катализатора 10 мас. %, температуре реакции 210°С и времени реакции 10 ч. По сравнению с катализатором Ni/TiO₂ конверсия этанола снизилась с 49.2 до 47.9%, но селективность по h-бутанолу повысилась с 41.7 до 44.4%, а выход hбутанола остался почти неизменным, что свидетельствует об увеличении полезности сырья.

После завершения реакции катализатор Ni-Cu/TiO₂ отделяли и трижды промывали безводным этанолом. Затем восстановленный катализатор сушили при 100°С и окончательно восстанавливали в течение 4 ч при 400°С в смеси водорода и азота с объемным соотношением $V_{\rm H_2}: V_{\rm N_2} = 40: 60.$ Регенерированный катализатор Ni-Cu/TiO2 повторно использовали в КЭГ в следующих условиях реакции: массовая доля катализатора – 10%, температура реакции – 210°C, время реакции – 10 ч (рис. 3). При повторном применении катализатора характеристики его постепенно ухудшались, но в меньшей степени, чем в случае Ni/TiO₂. После трех каталитических циклов конверсия этанола снизилась с 47.9 до 42.0% (на 5.9%), а селективность по *н*-бутанолу – с 44.4 до 42.4% (на 2%). После трех циклов работы катализатора Ni/TiO₂ конверсия этанола упала с 49.2 до 36.2% (на 13%), а селективность по *н*-бутанолу – с 41.7 до 36.8% (на 4.9%). Таким образом, стабильность при многократном использовании Ni-Cu/TiO₂ была значительно улучшена по сравнению таковой для Ni/TiO2. Отметим, что после 5 циклов работы катализатора Ni–Cu/TiO₂ конверсия этанола снизилась с 47.9 до 41.7% (на 6.2%), а селективность по *н*-бутанолу – с 44.4% до 37.6% (на 6.8%). Результаты анализа методом ІСР,

приведенные в табл. SI-5 (дополнительные материалы), показали, что содержание металлического Ni в катализаторе Ni–Cu/TiO₂ после 4-кратного использования снизилось с 12.3 до 11.1% (на 1.2%), а в катализаторе Ni/TiO₂ после третьего каталитического цикла уменьшилось с 12.0 до 9.8% (на 2.2%). Это указывает на то, что взаимодействие Cu с Ni может эффективно препятствовать потере металлического Ni и улучшать возможность многократного использования катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, среди биметаллических образцов Ni–X/TiO₂ (X = Ru, Pt, Ir, Au, Cu, Mn, Co или Fe) катализатор Ni–Cu/TiO₂ показал наилучшие каталитические характеристики. Результаты CO₂-TПД и NH₃-TПД указывают на то, что добавление второго металлического компонента изменяет кислотность и щелочность Ni/TiO₂. Количество кислотных центров влияет на конверсию этанола, а количество щелочных центров – на селективность по *н*-бутанолу.

Приняты следующие условия приготовления $Ni-Cu/TiO_2$: массовое соотношение Ni/Cu = 59: 1, содержание Ni-Cu - 12.5 мас. %, температура прокаливания – 450°С, время прокаливания – 2 ч, температура восстановления – 400°С и время восстановления – 4 ч.

Селективность по *н*-бутанолу достигала 44.4% при конверсии этанола 47.9% при загрузке катализатора 10 мас. %, температуре реакции 210°С и времени реакции 10 ч. Благодаря взаимодействию Cu с Ni стабильность катализатора Ni–Cu/TiO₂ при многократном использовании была значительно выше, чем таковая для Ni/TiO₂.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация включает профили NH_3 -TПД и CO_2 -TПД для катализаторов $Ni-M/TiO_2$, рентгенограммы образцов $Ni-Cu/TiO_2$ с различным массовым соотношением Ni/Cu, $P\Phi$ ЭС-спектры Ni2p и Cu2p образцов $Ni-Cu/TiO_2$ с различным массовым соотношением Ni/Cu, текстурные свойства катализаторов $Ni-Cu/TiO_2$ с разной загрузкой металлов, дифрактограммы образцов $Ni-Cu/TiO_2$, прокаленных при разной температуре, текстурные свойства катализаторов $Ni-Cu/TiO_2$, прокаленных в течение различного времени, текстурные свойства катализаторов $Ni-Cu/TiO_2$, прокаленных в течение различного времени, текстурные свойства катализаторов $Ni-Cu/TiO_2$, восстановленных в течение разного времени, каталитические свойства $Ni-Cu/TiO_2$ в процессе КЭГ и ICP-анализ содержания Ni и Cu в $Ni-Cu/TiO_2$ до и после реакции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Национальным фондом естественных наук Китая (грант № 21978066 и № 21476058), ключевой программой Фонда естественных наук провинции Хэбэй (В2020202048), Программой фундаментальных исследований провинции Хэбэй для Фонда естественных наук и ключевым проектом фундаментальных исследований (18964308D) и Фондом естественных наук провинции Хэбэй (В2018202220).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chatterjee A., Hu X., Lam L.Y. // Catal. Today. 2018. V. 314. P. 137.
- Benito P., Vaccari A., Antonetti C., Licursi D., Schiarioli N., Rodriguez-Castellon E., Galletti A., Maria R. // J. Clean. Prod. 2019. V. 209. P. 1614.
- Jiang D., Wu X., Mao J., Ni J., Li X. // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 13749.
- Manojveer S., Salahi S., Wendt O.F., Johnson M.T. // J. Org. Chem. 2018. V. 83. P. 10864.
- Quesadaa J., Arreola-Sáncheza R., Faba L., Diaz E., Renteria-Tapia V.M., Ordonez S. // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 551. P. 23.
- Wu X., Fang G., Liang Z., Leng W., Xu K., Jiang D., Ni J., Li X. // Catal. Commun. 2017. V. 100. P. 15.
- 7. Chistyakov A.V., Zharova P.A., Nikolaev S.A., Tsodikov M.V. // Catal. Today. 2017. V. 279. P. 124.
- Zaccheria F., Scotti N., Ravasio N. // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 1526.
- 9. Li S.Q., Zhu X.H., An H.L., Zhao X.Q., Wang Y.J. // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 8669.
- Zhao L.L., Wang Y., An H.L., Zhao X.Q. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 12326.
- 11. Zhao L.L., An H.L., Zhao X.Q., Wang Y.J. // ACS. Catal. 2017. V. 7. P. 4451.
- Petrolini D.D., Eagan N., Ball M.R., Burt S.P., Hermans I., Huber G.W., Dumesic J.A., Martins L. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 2032.
- Legrand J., Gota S., Guittet M.J., Petit C. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 4131.
- Velu S., Suzuki K., Vijayaraj M., Barman S., Gopinath C.S. // Appl. Catal. B: Environ. 2005. V. 55. P. 287.
- Ghodselahi T., Vesaghi M.A., Shafiekhani A., Baghizadeh A., Lameii M. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. P. 2730.
- Lazaro M.J., Echegoyen Y., Alegre C., Suelves L., Moliner R., Palacios J.M. // Int. J. Hydrogen. Energ. 2008. V. 33. P. 3320.
- Roselin L.S., Chiu H.W. // J. Saudi Chem. Soc. 2018. V. 22. P. 692.
- 18. Shen Y., Lua A.C. // RSC. Adv. 2014. V. 4. P. 42159.

Improving the Catalytic Stability of Ni/TiO₂ for Ethanol Guerbet Condensation: Influence of Second Metal Component

Shuaiqi Li¹, Xiaoxu Han¹, Hualiang An^{1, *}, Xinqiang Zhao^{1, **}, and Yanji Wang¹

¹Hebei Provincial Key Lab of Green Chemical Technology and High Efficient Energy Saving, National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation in Chemical Process Integration and Resources Utilization, School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin, 300000 China

*e-mail: anhl@hebut.edu.cn

**e-mail: zhaoxq@hebut.edu.cn

Ethanol Guerbet condensation (EGC) is a green process for preparing *n*-butanol and the development of highly effective solid catalysts is still the bottleneck of this reaction. In this work, a series of multifunctional catalysts Ni–X/TiO₂ (X = Ru, Pt, Ir, Au, Cu, Mn, Co, Fe) were prepared by a co-impregnation method in order to improve the catalytic performance, especially the stability. It was found that the addition of the second metal component changed the acidity and alkalinity of Ni/TiO₂ catalyst. What is more, acid site number affected ethanol conversion while alkali site number affected *n*-butanol selectivity. Among the Ni–X/TiO₂ catalysts, Ni–Cu/TiO₂ showed the best catalytic performance. The effects of preparation conditions on the catalytic performance of Ni–Cu/TiO₂ were investigated and the results showed that the suitable preparation conditions were as follows: a Ni/Cu mass ratio of 59 : 1, a Ni–Cu loading of 12.5 wt %, a calcination temperature of 450°C, a calcination time of 2 h, a reduction temperature of 400°C, and a reduction time of 4 h. At a 10 wt % of catalyst loading, a reaction temperature of 210°C and a reaction time of 10 h, the ethanol conversion and the selectivity of *n*-butanol were 47.9 and 44.4%, respectively. Moreover, the stability of Ni–Cu/TiO₂ catalyst: the catalytic activity of Ni–Cu/TiO₂ did not decline significantly for reuse in three cycles.

Keywords: ethanol, n-butanol, Guerbet reaction, Ni-Cu/TiO₂ catalyst, stability

УДК 544.421;544.478.13

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ Rh₁In₁

© 2021 г. А. В. Рассолов^а, Г. А. Иванов^а, Г. О. Брагина^а, Г. Н. Баева^а,

H. C. Смирнова^a, A. B. Казаков^a, H. Я. Усачев^a, A. Ю. Стахеев^a, * ^aΦГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия *e-mail: st@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 01.04.2021 г. После доработки 18.05.2021 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

Каталитические характеристики биметаллического RhIn/SiO₂ катализатора изучены в жидкофазном гидрировании нитробензола (HБ). Образование интерметаллических Rh₁In₁ наночастиц установлено методом рентгенофазового анализа и подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Показано, что в сравнении с монометаллическим Rh/SiO₂ реакция гидрирования HБ на RhIn катализаторе протекает с более высокой скоростью и более высокой селективностью. На интерметаллическом образце, в отличие от монометаллического, практически не происходит образования побочных продуктов, а также не протекает реакций гидрирования бензольного кольца. Предполагается, что более высокая селективность RhIn/SiO₂ может быть связана как с изменением электронного состояния атомов Rh, так и с геометрией активного центра.



Ключевые слова: высокоселективный катализатор, нитробензол, жидкофазное гидрирование, родий, индий, интерметаллиды, структура катализатора **DOI:** 10.31857/S0453881121050075

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое гидрирование нитробензола (НБ) является важным химико-технологическим

процессом получения анилина, используемого в качестве полупродукта в синтезе полиуретанов, резины, фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов [1].

Сокращения и обозначения: НБ – нитробензол; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; п. п. – полоса поглощения.

Суммарно, реакцию этого процесса можно представить как:

 $C_6H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$

Промышленное гидрирование нитробензола осуществляется как в газовой, так и в жидкой фазах. Процесс газофазного гидрирования нитробензола обычно ведут с использованием Ni- или Си-содержащих катализаторов при парциальном давлении водорода 1-5 атм и температуре 250-300°С [2, 3]. Жидкофазное гидрирование нитробензола проводят в присутствии Pt-, Pd-, Ni-содержащих катализаторов при температуре 50-100°C и давлении 10-50 атм как в среде различных растворителей, так и в их отсутствии [4], а также как на нанесенных, так и на ненанесенных [5, 6] катализаторах. Селективность по целевому продукту обычно составляет 75-95%, и повышение этого показателя для каталитических систем, используемых в вышеуказанном процессе, является весьма актуальной задачей.

В последние годы все больше работ посвящается изучению катализаторов на основе родия, благодаря их высокой активности и селективности в реакциях гидрирования нитробензола и его производных. Так, в работах [7–9] были изучены характеристики катализатора Rh/SiO_2 с разной массовой долей активного металла, а также различным размером наночастиц и пористостью носителя в гидрировании 4-нитроацетофенона, а в работе [10] было исследовано влияние носителя на свойства Rh-катализатора в гидрировании динитробензола.

Однако проблема повышения селективности катализаторов до сих пор не решена окончательно, поскольку проведение гидрирования нитробензола на большинстве используемых в настоящее время катализаторов приводит не только к восстановлению нитрогруппы, но и к протеканию ряда побочных процессов, связанных с дальнейшим восстановлением продуктов реакции. В результате этих реакций могут образовываться как продукты гидрирования ароматического кольца или аминогруппы, например: циклогексиламин, циклогексанон, циклогексанол, бензол, так и вторичные амины, такие как дициклогексиламин или N-циклогексиланилин [11].

Перспективным способом увеличения селективности катализаторов является применение интерметаллических композиций [12, 13]. Например, в исследовании [14] рассмотрен широкий спектр интерметаллических катализаторов, обладающих высокой селективностью и активностью в гидрировании ряда производных нитробензола. Такие структуры позволяют достичь значительно большей селективности в образовании аминосоединений в сравнении с монометаллическими аналогами. Весьма перспективным представляется катализатор на основе интерметаллида RhIn. В работе [15] была продемонстрирована его высокая селективность в гидрировании нитрогруппы до аминогруппы в нитростироле.

Тем не менее, практически отсутствуют исследования, посвященные изучению свойств интерметаллических катализаторов на основе родия в реакциях восстановления незамещенного нитробензола. Поэтому в настоящей работе мы изучили каталитические характеристики родий-индиевого интерметаллида с атомным соотношением металлов 1 : 1, нанесенного на оксид кремния, в реакции восстановления незамещенного нитробензола молекулярным водородом. В качестве катализатора сравнения был использован монометаллический Rh/SiO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы RhIn/SiO₂(С-80) готовили методом совместной пропитки по влагоемкости. Носитель SiO₂ (Силохром С-80, удельная площадь поверхности $S_{\rm BET} = 70 - 100 \text{ м}^2/\Gamma$), предварительно прокаленный в токе воздуха при 550°С, был пропитан раствором, содержащим смесь нитратов родия и индия и высушен на воздухе при комнатной температуре. Полученные образцы восстанавливали в токе 5% Н₂/Аг ("Линде Газ Рус") при 550°С в течение 2 ч (скорость подъема температуры от комнатной до $550^{\circ}C - 4^{\circ}C/мин$), после чего охлаждали в токе 5% H_2/Ar до 200°C, затем в токе N₂ (чистота 5.0) ("Линде Газ Рус") до 20°С. Массовое содержание металлов в полученном катализаторе составило: 3% Rh, 3.35% In. В качестве образца сравнения был использован монометаллический 3% Rh/SiO₂(C-80), приготовленный по аналогичной методике. Высокое содержание активного компонента в катализаторах было обусловлено необходимостью проведения физико-химического анализа.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе НТ7700 ("Hitachi", Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для проведения исследования порошкообразные образцы диспергировали из суспензии в изопропаноле на медные сетки, покрытые слоем углерода (d = 3 мм). Микроскопические измерения оптимизировали в рамках описанной ранее методологии [16]. Средний диаметр металлических частиц и их распределение по размерам определяли на основе





Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ катализаторов Rh/SiO₂(C-80) (а) и RhIn/SiO₂(C-80) (б).

измерения 150—180 частиц на микрофотографиях различных участков образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Дифрактограммы синтезированных катализаторов и исходного носителя получены на дифрактометре ДРОН-4 (Россия) в Брегг-Брентано геометрии, с использованием излучения CuK_{α} (Ni-фильтр), в диапазоне углов 15°—95° (2 θ) с шагом 0.02° (2 θ) и выдержкой в точке 1 с. Кристаллографические параметры рассчитаны с помощью компьютерной программы Rietan-FT [17], реализующей метод Ритвельда. Индексацию спектров проводили с использованием базы данных PDF-4 2018.

ИК-спектроскопия адсорбированного СО

ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО регистрировали на ИК-спектрометре Tensor 27 ("Bruker", Германия), снабженном

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

приставкой диффузного отражения ("Harrick Scientific Products, Inc.", Великобритания) и МСТдетектором (mercury cadmium telluride). Измельченную навеску образца (20 мг) помещали на металлическую чашку термостатируемой ячейки со стеклами из CaF₂, после чего ячейку продували током аргона (30 мл/мин). Далее катализатор восстанавливали в токе 5% H₂/Ar (30 мл/мин) при 500°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до 200°C. Дальнейшее охлаждение до 50°C проводили в токе Ar. По достижении требуемой температуры осуществляли регистрацию фонового спектра, затем в ячейку подавали 0.5% CO/He (30 мл/мин) и записывали спектр адсорбированного CO (250 сканов, разрешение – 4 см⁻¹).

Жидкофазное гидрирование нитробензола

Для исследования каталитических свойств катализаторов были использованы следующие реактивы: нитробензол (99% чистоты, "Sigma-Aldrich"); *н*-гексан (98%, "Merck"); газы и газовые смеси производства "Линде Газ Рус" (Балашиха, Россия).

Реакцию жидкофазного гидрирования проводили в реакторе автоклавного типа при температуре 25°С, начальном давлении водорода 10 бар и при постоянном перемешивании (1000 об/с). В реактор помещали навеску катализатора 10 мг, 9 мл растворителя (*н*-гексан) и 1 ммоль субстрата, после чего реактор загружали в автоклав и подключали к блоку дозирования газов и электронному датчику давления для контроля степени поглощения водорода.

Продукты реакции анализировали методами хромато-масс-спектрометрии на приборе Маэстро-2 ("Интерлаб", Россия) и газожидкостной хроматографии на приборе Кристалл 5000 ("Хроматэк", Россия) с пламенно-ионизационным детектором, укомплектованным хроматографической колонкой HP5-MS (5% фенилдиметилсилоксан) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Газ-носитель — гелий, метод ионизации электронный удар, 100 эВ. Спектры обрабатывали в программе MSD ChemStation [18] с использованием библиотеки масс-спектров NIST14 [19]. Каталитическую активность рассчитывали по наклону начальных участков кривых поглощения водорода в пересчете на грамм катализатора

(моль мин⁻¹ $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Просвечивающая электронная микроскопия

Для определения морфологических характеристик наночастиц, входящих в состав синтезированных моно- и биметаллических катализаторов, был проведен анализ методом просвечиваю-



Рис. 2. Гистограммы распределения частиц по размерам для катализаторов Rh/SiO₂(C-80) (а) и RhIn/SiO₂(C-80) (б).

щей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 1 представлены микрофотографии катализаторов Rh/SiO₂ и RhIn/SiO₂. Для обоих образцов характерно равномерное распределение частиц активного компонента в структуре носителя. Для монометаллического образца (рис. 2а) наблюдается преимущественное образование небольших сферических наночастиц размером 3–5 нм, средний диаметр – 4.4 нм. Для биметаллического образца (рис. 2б) также характерны наночастицы сферической формы, однако их распределение по размерам чуть более широкое (2–5 нм), а средний диаметр немного меньше (4.1 нм).

ИК-спектроскопия адсорбированного СО

В ИК-спектрах СО, адсорбированного на родии, нанесенном на разные носители, может присутствовать несколько различных полос поглощения (п. п.) в зависимости от типа носителя. Согласно полученным данным в случае родия, нанесенного на SiO₂ (рис. 3а), в спектре наблюда-



Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения СО, адсорбированного на поверхности катализаторов Rh/SiO₂(C-80) (а) и RhIn/SiO₂(C-80) (б).

ется высокоинтенсивная ассиметричная полоса поглощения с максимумом 2070 см^{-1} , которая соответствует молекулам СО, линейно адсорбированным на атомах металлического родия [20, 21]. В районе $2000-1800 \text{ см}^{-1}$ присутствует широкая п. п. низкой интенсивности, отвечающая мостиковой адсорбции СО на Rh⁰. Дополнительных полос в районе ~2097 и 2030 см⁻¹, соответствующих симметричным и ассиметричным колебаниям

дикарбонильного комплекса на Rh⁺, не наблюдается, что свидетельствует о присутствии родия только в металлическом состоянии [21].

Для Rh–In-катализатора по сравнению с родиевым (рис. 3б) наблюдается сдвиг полосы поглошения линейного CO с 2070 до 2035 см⁻¹ и полное исчезновение п. п. в области 2000-1800 см⁻¹. Следует также отметить, что адсорбция молекул СО на атомах In⁰ при комнатной температуре не наблюдается [22]. Согласно [15] подобные батохромные сдвиги в ИК-спектрах адсорбированного СО для Rh-М-катализаторов (M: Sn, Zn, In, Pb, Bi) свидетельствуют об отсутствии монометаллических родиевых наночастиц в исследуемых образцах. Это предположение было доказано данными рентгенофазового анализа [15], которые показали, что в катализаторе RhIn/SiO₂ происходит образование интерметаллического соелинения RhIn с кубической решеткой, что также было подтверждено методом РФА и в нашей работе (см. ниже). Расчеты DFT [15] показали, что теоретические значения для частоты, соответствующей линейным колебаниям СО, адсорбированного на грани интерметаллида RhIn(110), ниже. чем для монометаллического родия. Данный сдвиг может быть связан как с уменьшением латерального взаимодействия между молекулами адсорбированного СО на поверхности RhIn, так и с эффектами, возникающими вследствие перераспределения электронной плотности между Rh и In. Следует отметить, что исследователи не регистрировали п. п. для мостиковой формы СО, ад-



Рис. 4. Дифрактограммы катализаторов Rh/SiO₂(C-80) и RhIn/SiO₂(C-80).



Рис. 5. Кинетические профили поглощения водорода в процессе гидрирования нитробензола на Rh/SiO₂(C-80) и RhIn/SiO₂(C-80). Условия: $P_{\rm H_2} = 10$ бар, $T = 25^{\circ}$ С, $m_{\rm kar} = 10$ мг, $[C_{\rm H\bar{b}}] = 1$ ммоль, растворитель – *н*-гексан.

сорбированного на гранях RhIn. Предположительно эта особенность связана с геометрическим строением поверхности RhIn-интерметаллида – чередование атомов Rh и In делает мостиковую форму адсорбции CO энергетически невыгодной. Из этого можно заключить, что в данной системе, по аналогии с ранее изученным PdIn-интерметаллидом [23, 24], основным типом активных центров являются моноатомные Rh₁-центры, изолированные друг от друга атомами индия.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Дифрактограммы синтезированных катализаторов Rh/SiO₂(C-80) и RhIn/SiO₂(C-80) приведены на рис. 4. Для монометаллического образца на дифрактограмме кроме пика оксида кремния (максимум 21°-22°) присутствуют характеристические пики (41.0°, 47.7°, 69.7° при 20), которые можно проиндексировать как пики кубической фазы Rh (111), (200) и (220) соответственно. Расчеты дают размер элементарной ячейки кубического родия равным 0.3813 нм, что согласуется с литературными данными 0.383 нм для кубического родия (COD Database, № 1534917). Размер частиц (область когерентного рассеяния) определяли по уширению пиков по формуле Шеррера. Уширение наиболее интенсивного пика (111) для монометаллического образца отвечает размеру частиц 6 нм. Содержание Rh составляет 3.7 вес. %.

Для биметаллического образца на дифрактограмме в диапазоне 15°-75°, кроме пика аморфного оксида кремния (максимум $21^{\circ}-22^{\circ}$ при 2θ). видны характеристические пики (40.2°, 58.1°, 72.9° при 20). Эти пики относятся к кубическому RhIn (COD Database, № 1539275) – (110), (200), (211). Размер элементарной ячейки для нашего образца равен 0.3186 нм, что сравнимо с данными из базы ICDD PDF-4+ 2018 для RhIn (№ 04-004-8141) — 0.3190 нм. Уширение главного пика (110) соответствует размеру частиц 8.9 нм, весовое содержание фазы RhIn, согласно проведенному численному расчету, равно 6.9%. Таким образом, наблюдается изменение размеров элементарной ячейки от 0.3813 нм для монометаллического образца до 0.3186 нм для биметаллического RhIn/SiO₂, что свидетельствует об образовании интерметаллического соединения RhIn с кубической решеткой.

Анализ каталитических свойств

Для сопоставления активности моно- и биметаллического катализатора гидрирования нитробензола было выполнено сравнение кинетических кривых поглощения водорода (рис. 5). Начальная скорость реакции составила 0.025 ммоль мин⁻¹ $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ для Rh/SiO₂ и 0.051 ммоль мин⁻¹ $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ для RhIn/SiO₂. При этом поглощение водорода в количестве, равном теоретически необходимому, для полного гидрирования нитрогруппы (3 экв.) на RhIn/SiO₂ достигается приблизительно в три раза быстрее, чем на



Рис. 6. Результаты хроматографического анализа реакционной смеси после протекания реакции гидрирования нитробензола в течение 15 ч на $RhIn/SiO_2(C-80)$ (а) и $Rh/SiO_2(C-80)$ (б).

Rh/SiO₂. Подобное соотношение времен завершения реакции на этих катализаторах наблюдали и в работе [15].

Более высокую **активность** интерметаллического Rh–In-катализатора можно объяснить разницей в энергии адсорбции нитробензола на Rhи Rh–In-образцах. Так, в работе Фурукавы (Furukawa) [14] были сопоставлены величины энергии адсорбции нитрогруппы на образцах Rh/SiO₂ и RhIn/SiO₂, которые составили –27.4 и –41.0 кДж/моль соответственно, что указывает на более прочную адсорбцию нитробензола на образце RhIn/SiO₂. Это обеспечивает повышенную концентрацию реагента на поверхности катализатора, в результате чего возрастает скорость гидрирования.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

На катализаторе RhIn/SiO₂ в точке достижения 3 экв. поглощение водорода прекращается, что свидетельствует о завершении реакции (рис. 5). Хроматографический анализ продуктов реакции подтверждает этот вывод и показывает, что в реакционной смеси присутствует только анилин даже после выдерживания ее в условиях реакции более 15 ч (рис. 6а). В то же время на катализаторе Rh/SiO₂ наблюдается дальнейшее поглощение водорода, что может говорить о протекании побочных реакций гидрирования. На это также указывают данные хромато-масс-спектрометрии, согласно которым в продуктах реакции, помимо анилина, детектируется ряд побочных продуктов (рис. 6б). Все найденные побочные продукты образуются в результате гидрирования аминогруппы и/или ароматического кольца. Причем среди них есть как "легкие" (циклогексанол, циклогексанон и циклогексиламин), так и "тяжелые" (дициклогексиламин) соединения.

Анализ продуктов реакции (рис. 7) показывает, что на образце Rh/SiO_2 циклогексиламин и дициклогексиламин начинают образовываться уже при достижении конверсии нитробензола порядка 80%, и по мере протекания реакции концентрация этих соединений продолжает возрастать. Согласно схеме 1 [25] можно заключить, что в дальнейших превращениях эти вещества не участвуют. Несколько раньше, при конверсии нитробензола порядка 50%, отмечено появление циклогексанона. В соответствии со схемой реакции он может получаться либо из анилина через аминоциклогексен, либо непосредственно из нитробензола. Принимая во внимание то, что образование циклогексанона наблюдается раньше, чем в реакционной системе фиксируется аминоциклогексен, можно с уверенностью утверждать, что он получается непосредственно из нитробензола. Появление циклогексанола в заметных количествах начинается, как и в случае циклогексиламинов, при конверсии нитробензола ~80%.



В присутствии образца RhIn/SiO₂ не наблюдается отличных от анилина продуктов в течение всего времени реакции.

На рис. 8 приведены зависимости селективности катализаторов по анилину от степени превращения нитробензола. Для образца Rh/SiO₂ отмечено снижение селективности в ходе реакции, начиная с 70% конверсии нитробензола. Для образца RhIn/SiO₂ селективность остается неизменной во всем диапазоне превращений и превышает 99%.

Повышение селективности Rh–In-катализатора по сравнению с монометаллическим образцом сравнения можно объяснить электронным состоянием атомов родия на поверхности Rh- и RhInнаночастиц. По данным ИК-спектроскопии наблюдается сдвиг п. п. адсорбированного CO от 2070 для Rh/SiO₂ до 2035 см⁻¹ для RhIn/SiO₂. Смещение в область более низких волновых чисел указывает на увеличение электронной плотности



Рис. 7. Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования нитробензола на катализаторах Rh/SiO₂(C-80) (a) и RhIn/SiO₂(C-80) (б).



Рис. 8. Зависимость селективности в образовании анилина от конверсии нитробензола в гидрировании нитробензола на катализаторах на Rh/SiO₂(C-80) и RhIn/SiO₂(C-80).

на поверхностных атомах родия. Так, для поверхностных атомов Rh в катализаторе Rh/SiO₂ предлагается заряд по Хиршфилду, равный нулю, а для поверхностных атомов RhIn/SiO₂ — -0.07 единиц элементарного электрического заряда [15]. Полученные данные позволяют предположить, что увеличение электронной плотности на

атомах Rh, происходящее в результате формирования интерметаллида RhIn, приводит к снижению энергии адсорбции образующегося в ходе гидрирования анилина по сравнению с монометаллическим Rh-катализатором. Это облегчает десорбцию молекулы анилина с поверхности RhIn-интерметаллических наночастиц, что пре-

пятствует дальнейшим превращениям и способствует повышению селективности.

Кроме того, различие в селективности может быть обусловлено геометрическим фактором. В работе [26] было показано, что на катализаторе Rh/SiO₂ молекула нитробензола на поверхности наночастиц Rh координируется на мультиатомных центрах Rh, как с участием нитрогруппы, так и ароматического кольца. На катализаторе RhIn/SiO₂ адсорбция происходит иным образом. Благодаря чередованию атомов Rh и In на поверхности интерметаллических RhIn-наночастиц нитроароматические соединения координируются лишь с участием нитрогруппы, тогда как ароматическое кольцо непосредственно с поверхностью металла не связывается. В результате этого на интерметаллическом катализаторе, в отличие от монометаллического, реакция гидрирования бензольного кольца оказывается подавленной, что также приводит к увеличению селективности по анилину.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе с помощью нескольких методов подтверждено образование интерметаллического катализатора. Рентгенофазовый анализ выявил изменение размеров элементарной кристаллической ячейки RhIn/SiO₂ по сравнению с Rh/SiO₂ от 0.3186 до 0.3813 нм, что свилетельствует об образовании интерметаллического соединения RhIn, обладающего кубической решеткой. В ИК-спектрах адсорбированного СО для родий-индиевого катализатора наблюдается сдвиг п. п. линейного CO с 2070 до 2035 см⁻¹ за счет перераспределения электронной плотности между атомами Rh и In, а также полное исчезновение п. п. мостиковой формы адсорбированного СО в области 2000-1800 см⁻¹, что связано с исчезновением центров мультиатомной адсорбшии Rh. $(n \ge 2)$ в результате образования интерметаллических частиц. Методом ПЭМ было показано образование частиц со схожим распределением по размерам, от 2 до 5 нм, и близким средним размером частиц – 4.1 нм для RhIn/SiO₂ и 4.4 нм для Rh/SiO₂.

Результаты исследования каталитических свойств в реакции жидкофазного гидрирования нитробензола свидетельствуют о более высоких активности и селективности в образовании анилина при протекании реакции на RhIn/SiO₂ в сравнении с образцом Rh/SiO2. Установлено, что в случае протекания реакции на интерметаллическом катализаторе практически не образуются побочные и промежуточные продукты гидрирования, в то время как на монометаллическом Rh/SiO₂, помимо превращения нитробензола в анилин, происходит также дальнейшее гидрирование аминогруппы и ароматического кольца. Полученные в работе данные физико-химических исследований, а также анализ имеющихся литературных сведений позволяют объяснить наблюдаемые различия в каталитических свойствах двумя факторами, связанными со спецификой структуры поверхности интерметаллических наночастиц RhIn:

1) повышение электронной плотности на атомах Rh, входящих в состав интерметаллида, приводит к увеличению энергии адсорбции нитробензола и уменьшению энергии адсорбции анилина на RhIn/SiO₂;

2) чередование атомов Rh и In на поверхности интерметаллических наночастиц RhIn препятствует участию ароматического кольца в адсорбции, что предотвращает его гидрирование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках гранта РНФ №19-13-00285.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fujita S., Yoshida H., Asai K., Meng X., Arai M.J. // Supercrit. Fluids. 2011. V. 60. P. 106.
- Dao S., Qian W., Luo G., Wei F., Wang Y. // Appl. Catal. A: General. 2005. V. 286. P. 30.
- 3. Vishwanathan V., Jayasri V., Basha P., Mahata N., Sikhwivhilu L., Coville N. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 453
- Kantam M., Chakravati R., Pal U., Sreedhar B., Bhargava S. // Adv. Synth. Catal. 2008. V. 350. P. 822.
- 5. *Turek F., Geike R., Lange R. //* Chem. Eng. Process. 1986. V. 20. P. 213.
- Mahata N., Cunha A.F., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L. // Appl. Catal. A: General. 2008. V. 351. P. 204.
- 7. *Abdul-Wahab M.I., Jackson S.D.* // Appl. Catal. A: General. 2013. V. 462–463. P. 121.
- 8. Currall K., Jackson S.D. // Top. Catal. 2014. V. 57. P. 1519.
- Currall K., Jackson S.D. // Appl. Catal. A: General. 2014. V. 484. P. 59.
- Martínez J.J., Aguilera E.X., Cubillos J., Rojas H., Gómez-Cortés A., Díaz G. // Mol. Catal. 2019. V. 465. P. 54.
- Couto C.Sá., Madeira L.M., Nunes C.P., Araújo P. // Appl. Catal. A: General. 2016. V. 522. P. 152.
- 12. Машковский И.С., Марков П.В., Брагина Г.О., Рассолов А.В., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 508.
- Марков П.В., Бухтияров А.В., Машковский И.С., Смирнова Н.С., Просвирин И.П., Винокуров З.С., Панафидин М.А., Баева Г.Н., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. С. 816.
- Furukawa S., Yoshida Y., Komatsu T. // ACS Catal., 2014. V. 4. P. 1441.

- Furukawa S., Takahashi K., Komatsu T. // Chem. Sci., 2016. V. 7. P. 4476.
- Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 648.
- 17. *Izumi F., Momma K. //* Solid State Phenom. 2007. V. 130. P. 15.
- MSD ChemStation Data Analysis Software B.07.03.2129, released in May 2015 by Agilent Technologies Inc. (USA).
- 19. NIST14 Mass Spectral Library & Search Software by Scientific Instrument Services, Inc. (USA). 2014.
- 20. Fisher I.A., Bell A.T. // J. Catal. 1996. V. 162. P. 54.
- 21. Trautmann S., Baerns M. // J. Catal. 1994. V. 150. P. 335.

- Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N. // Adv. Catal. 2002. V. 47. P. 307.
- Stakheev A.Yu., Smirnova N.S., Krivoruchenko D.S., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Yakushev II. A., Vargaftik M.N. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 515.
- Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Bragina G.O., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Stakheev A.Yu. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 603.
- 25. Couto C.Sá., Madeira L.M., Nunes C.P., Araújo P. // Appl. Catal. A. General. 2016. V. 522. P. 152.
- 26. Furukawa S., Komatsu T. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 735.

High-Selective Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation Based on Intermetallic Rh₁In₁ Particles

A. V. Rassolov¹, G. A. Ivanov¹, G. O. Bragina¹, G. N. Baeva¹, N. S. Smirnova¹, A. V. Kazakov¹, N. Ya. Usachev¹, and A. Yu. Stakheev¹, *

> ¹Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 47, Moscow, 119991 Russia *e-mail: st@ioc.ac.ru

Catalytic performance of bimetallic RhIn/SiO₂ catalysts was studied in the liquid phase hydrogenation of nitrobenzene (NB). The formation of intermetallic RhIn nanoparticles was revealed by X-ray diffraction (XRD) and confirmed by transmission electron microscopy (TEM) and IR spectroscopy of adsorbed CO. It was shown that, in comparison with the monometallic Rh/SiO₂, the hydrogenation of NB on the RhIn/SiO₂ catalyst proceeds at a higher rate and RhIn shows higher selectivity. On the intermetallic sample, in contrast to the monometallic sample, there is practically no formation of by-products, and no hydrogenation reactions of the benzene ring occur. It is assumed that the higher selectivity of RhIn/SiO₂ can be associated with the change of electronic state of Rh atoms and a geometry of active sites on the surface of PdIn nanoparticles.



Keywords: high-selective catalyst, nitrobenzene, liquid-phase hydrogenation, rhodium, indium, intermetallic compounds, catalyst structure

УДК 541.183.2:546.21-12

ЛОКАЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРЕН, "CAULIFLOWERS" И ПОР НА Pt-Pd-Rh-Ru-CETKAX ПОСЛЕ ОКИСЛЕНИЯ NH₃ ПРИ 1133 К

© 2021 г. А. Н. Саланов^{а, *}, Н. М. Чеснокова^а, А. Н. Серкова^а, Л. А. Исупова^а

^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: salanov@catalvsis.ru

Поступила в редакцию 12.04.2021 г. После доработки 03.06.2021 г. Принята к публикации 04.06.2021 г.

Методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследован локальный химический состав наиболее характерных участков шероховатого коррозионного слоя на фронтальной стороне Pt-Pd-Rh-Ru-сетки с составом 81, 15, 3.5, 0.5 мас. % соответственно после окисления NH_3 воздухом при T = 1133 К и давлении 3.6 бар. Локальный химический состав был определен на поверхности зерен в области пониженной коррозии, на пористых кристаллических агломератах ("cauliflowers") в коррозионном слое и на дне пор в поровых пустотах между "cauliflowers". На зернах, "cauliflowers" и дне пор, характеризующихся различными величинами концентрации дефектов и значениями температуры, были зарегистрированы Pt, Pd, Rh, Ru, C, O и N. Содержание металлов на зернах и дне поровых пустот практически совпадает с составом завода-изготовителя сеток, тогда как на "cauliflowers" было обнаружено повышенное содержание Rh (12.6 ат. %). Впервые были получены надежные количественные характеристики по содержанию атомов Oab и Nab в приповерхностных слоях зерен, "cauliflowers" и дна пор в концентрации равной 18.6, 7.3, 10.4 ат. % для О_{аb} и 17.1, 16.8, 33.6 ат. % для N_{ab} соответственно. Максимальное содержание атомов O_{ab} (18.6 ат. %) было зафиксировано в дефектных областях с пониженной температурой (зерна в области пониженной коррозии), тогда как повышенная концентрация атомов N_{ab} (33.6 ат. %) была обнаружена в областях с пониженной концентрацией дефектов, но повышенной температурой (поровые пустоты). На основании этих данных по содержанию О_{аb} и N_{ab} на участках с различными степенью дефектности и значениями температуры впервые удалось выделить типы дефектов, на которых преимущественно атомы О и N проникают в объем катализатора в ходе окисления NH₃. Атомы О_{аb} и N_{ab} накапливаются в приповерхностных слоях Pt-Pd-Rh-Ru-металлического сплава в ходе внедрения атомов О на межзеренных границах и ямках травления, и проникновения атомов N в решетку исследуемого сплава. Обсуждаемая модель внедрения атомов О и N в приповерхностной области катализатора позволит глубже проникнуть в механизм реакции окисления NH_3 с образованием оксида NO и связанного с ней коррозионного процесса.

Графический реферат



Локальный химический состав коррозионного слоя фронтальной стороны Pt-Pd-Rh-Ru-сетки после окисления NH₃ при 1333 К

Зерна в области пониженной коррозии (зеленые столбцы)

(красные столбцы)

Ключевые слова: каталитическое окисление аммиака, Pt-Pd-Rh-Ru-сетки, каталитическая коррозия, ямки травления, пористые кристаллические агломераты ("cauliflowers"), растровая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0453881121050099

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературное окисление аммиака кислородом воздуха до оксида азота NO на платиноидных сетках с преимущественным содержанием платины широко используют в промышленном производстве азотной кислоты [1-3]. Металлическая платина обладает высокой активностью и селективностью в окислении NH₃ кислородом до NO при температурах 600-1000°С и давлении реагентов 1–12 бар. Платина имеет подходящие ме-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021 ханические характеристики для использования в виде сеток (прочность, пластичность и др.), однако она быстро теряет механическую прочность и разрушается при высоких температурах под воздействием реакционной среды [1-3]. Это приводит к большим потерям дорогостоящего металла и снижению выхода NO, что инициирует поиски сплавов Pt с другими металлами для изготовления активных катализаторов, имеющих повышенную устойчивость в реакционной среде по сравнению с чистой Pt. Для этих целей было испытано большое число различных сплавов на основе платины, а также изучены другие металлы и их соединения [1-3]. В 1928 г. для изготовления сеток было предложено использовать сплав платины с роди-

Сокращения и обозначения: РЭМ – растровая электронная микроскопия; ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; ВДС – волнодисперсионная рентгеновская спектроскопия; ВЭ – вторичные электроны.

ем, поскольку добавление до 5–10 мас. % Rh в Pt увеличивает выход NO при 800–900°C на 3.0–5.0% по сравнению с чистой Pt (~94%) [4]. Кроме того, при введении Rh в платину заметно сокращается потеря катализатора и возрастает механическая прочность и продолжительность работы сеток. До настоящего времени подобные сетки используют в химической промышленности для производства азотной кислоты.

В работе [3] приводятся содержащиеся в 39 патентах, преимущественно полученных в Германии и США с 1902 по 1972 гг., составы сеток, испытанных в процессе окисления NH₃. Изготовленные из сплава Pt с металлами платиновой группы и с элементами групп V, Cr, Mn и др., сетки демонстрировали высокую активность в реакции окисления NH₃. Авторы [3] отмечали, что высокую активность в реакции окисления NH₃ проявляет подавляющее большинство металлов и их соединений, но высокий выход NO (>90%) обеспечивают очень немногие из них. Кроме того, еще меньшее их число обладает, в том числе, подходящими эксплуатационными качествами (достаточная продолжительность работы, низкие потери катализатора и др.). Благоприятный эффект на эти характеристики катализатора, используемого для окисления NH₃, обнаруживается при добавлении в платину Rh, Pd и Ru [3, 4] - механическая прочность сплава возрастает [3]. После введения в Pt до 1 мас. % Ru или около 7 мас. % Rh или Pd величина предела прочности сплава увеличивается приблизительно вдвое по сравнению с чистой платиной. Учитывая высокую каталитическую активность и повышенную механическую прочность таких сплавов, для промышленного окисления NH₃ в России были разработаны Pt-Pd-Rh- и Pt-Pd-Rh-Ru-сплавы с составом 92.5, 4.0, 3.5 мас. % и 81.0, 15.0, 3.5, 0.5 мас. % соответственно. Наряду с высокой активностью и селективностью в реакции окисления NH₃ до NO, такие сплавы при 1000°C характеризуются высоким пределом прочности с относительным удлинением 15-20% и небольшим размером зерен около 55 и 37 нм, что свидетельствует о хорошей пластичности и большой механической прочности этих сплавов при высоких температурах [3]. Каталитические сетки, изготовленные из проволоки диаметром 0.09 мм такого состава широко применяются в России для промышленного окисления NH₃.

В процессе окисления NH_3 происходит глубокая структурная перестройка поверхностного слоя проволоки каталитических сеток с образованием шероховатого слоя (каталитическая коррозия) [1–3, 5–10]. В ходе каталитической коррозии формируется поверхностный шероховатый слой из ямок травления, фасеток, кристаллов и крупных агломератов типа "cauliflowers" на поверхности проволоки, изготовленной из чистых металлов (Pt, Rh, Pd, Ag, Ir) и их сплавов после окисления NH₃ в лабораторных условиях [11-13], а также после эксплуатации Pt-Rh-сеток в промышленных реакторах [14–16]. В работах [11–13] исследование морфологии использованных в окислении NH₃ катализаторов из металлов Pt, Rh, Pd, Ag, Ir, Au и сплавов Pt/5-40 мас. % Rh, Pt/10-20 мас. % Ir и Pd/5 мас. % Ni показало сильное влияние состава катализатора на его коррозию. После окисления NH₃ на Pt/5 мас. % Rh по данным волнодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ВДС) обнаруживается обогащение поверхности "cauliflower" родием в процессе окисления NH₃ [12]. В работах [14–16] на Pt–Rhсетках, применяемых в промышленном окислении NH₃, методом РФЭС были обнаружены повышенная поверхностная концентрация Rh по сравнению с объемной и оксид Rh₂O₃.

Для новых и использованных в окислении NH₃ сеток отмечаются изменения в химическом составе по мере удаления поверхностных слоев катализатора бомбардировкой ионами Ar+ [16, 17]. Для новой сетки состава Pt/10 мас. % Rh величина отношения интенсивности РФЭ-пиков $Rh3d_{3/2}/Pt4f_{7/2}$ понижалась от ~0.2 на поверхности до ~0.1 на глубине 10 нм, соответствующей объемному содержанию сплава [16]. После использования этой сетки в промышленном окислении NH₃ отношение интенсивности этих РФЭ-пиков на поверхности равнялось ~0.4 и постепенно снижалось в глубину до 1 мкм до значения ~0.1. Для 20 сеток с составом (мас. %) Pt (92.5)-Pd (4.0)-Rh (3.5) и Pt (93.0)-Rh (7.0) после обработки в различных средах и окисления NH₃ было обнаружено изменение химического состава от поверхности в глубину до 12 нм [17]. 15 новых сеток были обработаны жидкими реагентами, прогреты в различных газах, в том числе, в водородном пламени, 5 из этих обработанных сеток использовали в окислении NH₃ в лабораторном реакторе при $T \sim 780^{\circ}$ С и $P \sim 1$ бар в течение 100 ч. Концентрационные профили элементов, в том числе для С и О, были получены по мере удаления слоев катализатора ионами Ar+ и регистрации элементов методом электронной Оже спектроскопии (ЭОС). Элементы были зарегистрированы на поверхности и на глубинах равных 4, 8 и 12 нм. За исключением одной сетки на поверхности остальных концентрация С менялась в интервале от 5 до 66 ат. %, а концентрация О имела значения около 7.4 ат. %. Для всех сеток было обнаружено снижение концентрации для C, O и рост для Pt, Pd, Rh от поверхности в объем, причем наибольшие изменения происходили для С и Pt от поверхности до глубины 4 нм, далее до 12 нм фиксировались незначительные изменения [17]. Сравнение концентрационных профилей С и О для предварительно обработанных различными реагентами сеток с их профилями после использования сеток в окислении NH₃ показало существенное увеличение концентрации С во всех слоях и лишь незначительное изменение концентрации О после окисления NH₃.

По данным [17] для новой Pt-Pd-Rh-сетки (без предварительной обработки) и после ее использования в окислении NH₃ поверхностная концентрация С оказалась равной 45.8 и 58.2 ат. %. В приповерхностном слое на глубинах 4 и 12 нм концентрация С имела значения 7.9 и 4.1 ат. % для новой сетки и 29.1 и 12.4 ат. % для использованной. Поверхностная концентрация О для этих сеток оказалась равной 17.2 и 5.7 ат. %, а на глубинах 4 и 12 нм она имела значения 9.8 и 3.4 ат. % для новой сетки и 8.0 и 6.1 ат. % для использованной. После окисления NH₃ в приповерхностных слоях на глубинах 4, 8 и 12 нм концентрация С была примерно в 3 раза выше, чем в новой сетке. Концентрация О в этих слоях для новых и использованных в окислении NH₃ сеток имела близкие значения и изменялась в интервале от 3 до 6 ат. %. Концентрации О и С в приповерхностных слоях существенно влияют на активность катализатора в окислении NH₃ [17].

Приведенные в литературе данные по составу поверхности каталитических сеток, используемых в окислении NH₃, преимущественно касаются содержания металлов, тогда как количественные характеристики по содержанию С, N и O в приповерхностных слоях таких сеток приводятся в ограниченном числе работ, что не позволяет выявить влияние химического состава катализатора на коррозионный процесс. Кроме того, отсутствуют данные о локальном составе характерных участков коррозионного слоя на каталитических сетках, что также затрудняет выяснение механизма каталитической коррозии.

В наших ранее опубликованных работах [18–20] приводятся в основном данные по изучению морфологии поверхностного шероховатого слоя, который формируется в ходе каталитической коррозии Pt-Pd-Rh-Ru-сетки в процессе окисления NH₃. В настоящей работе мы приводим результаты по локальному химическому анализу в областях коррозионного слоя с различной степенью коррозии, в том числе на зернах, "cauliflowers" и в приповерхностных порах на фронтальной стороне Pt-Pd-Rh-Ru-сетки после окисления NH_3 воздухом при T = 1133 К. Задачами настоящей работы являются получение методом ЭДС новых надежных количественных данных по содержанию как металлов, так и C, N, O, включая сведения о концентрациях N и O на характерных участках коррозионного слоя. Полученные данные о локальном составе различных областей коррозионного слоя Pt-Pd-Rh-Ruсетки позволят всесторонне анализировать процесс каталитической коррозии, инициированной реакцией окисления NH₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали вязаные сетки из проволоки диаметром 82 мкм 3X82, измеренным на микроскопических изображениях в настоящей работе. Сетки произведены Екатеринбургским заводом по обработке цветных металлов согласно СТО 00195200-014-2007 (Factory standard). Проволока сеток изготовлена из сплава, включающего Pt, Pd, Rh и Ru в концентрациях 81, 15, 3.5 и 0.5 мас. % соответственно. Согласно ГОСТ 13498-2010 (State standard of Russia) содержание возможных примесей Ir, Fe, Au, Pb, Si, Sn, Zn не более 0.11 мас. %, плотность (р) и температура плавления (*T*_{пл}) этого сплава равны 18.76 г/см³ и 2053-2073 К соответственно. С учетом приведенного значения р удельная геометрическая поверхность используемых исхолных сеток составляет 26.0 см² Γ^{-1} .

Каталитический процесс окисления аммиака воздухом проводили в течение 50 ч в лабораторном кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 11.2 мм, в который помещали пакет толшиной ~1 мм. сформированный из четырех сеток 3X82. Общий вес платиноидного пакета составил 0.61 г. Линейная скорость подачи предварительно подогретой в смесителе-подогревателе до 700 К реакционной смеси (~10 об. % NH_3 в воздухе) составляла 2.57 м/с, температура в области сеток 1133 ± 5 К и общее давление 3.6 бар. Подробное описание характеристик используемых сеток, реактора и условий проведения каталитического процесса приведены в работах [18-20]. Для исследований химического состава отдельных участков поверхности проволоки использовали фронтальную сторону первой по ходу потока газа сетки.

Морфологию поверхностного слоя проволоки изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6460 LV ("Jeol", Япония) с вольфрамовым термокатодом и Regulus 8230 ("Hitachi", Япония) с холодной автоэмиссией при величинах энергии электронов зонда (E_0) , равных 16, 20 и 25 кэВ. Микроскоп JSM-6460 LV был укомплектован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) INCA Energy-350 ("Oxford Instruments", Великобритания), позволяющим определять химический состав приповерхностного слоя проволоки. Для калибровки спектрометра применяли эталоны. изготовленные из чистых образцов Si и Co. Количественный анализ проводили с использованием внутренних стандартов, содержащихся в базе спектрометра. Методы РЭМ и ЭДС обладают различной эффективной глубиной анализа [21, 22], так как они основаны на регистрации излучений, генерируемых в приповерхностных слоях различной толщины. Методом РЭМ регистрировали микроскопические изображения в режиме вторичных электронов (ВЭ), которые эмитируются из поверхностного слоя толщиной менее 5 нм [21]. Методом ЭЛС регистрировали рентгеновские кванты характеристического рентгеновского излучения с энергией ≤10 кэВ, которые генерируются в приповерхностных слоях толшиной до 1 мкм [21, 22]. Для используемого в представленной работе сплава оценка глубины анализа методом ЭДС при $E_0 = 20$ кэВ дает величину 490 нм [18]. Стоит отметить возможность проведения методом ЭДС локального химического анализа с пространственным разрешением меньше чем 1 мкм в областях, зафиксированных на микроскопических изображениях. В настоящем исследовании выполняли локальный химический анализ на участках размером 5×5 и 50×60 мкм, выбранных на поверхности проволоки.

Методом ЭДС регистрировали элементы Pt, Pd, Rh, Ru, имеющие значения атомного номера (Z), равные 78, 46, 45, 44, и C, N, O со значением Z = 6, 7 и 8. Количественный анализ методом ЭДС легких элементов (Z < 10) в образцах, содержащих тяжелые (Z > 40) является сложной задачей вследствие низкого разрешения ЭДС спектрометров при величине энергии фотонов менее 1 кэВ и перекрывания рентгеновских пиков легких и тяжелых элементов в этой области энергии фотонов [21]. Для исследуемого сплава, содержащего Pt, Pd, Rh и Ru, идентификация и количественное определение легких элементов C, O и N затруднено вследствие перекрывания К-пиков легких элементов с *М*-пиками тяжелых Pd, Rh и Ru. Рентгеновские пики М-серии для Pt регистрируются при энергиях >1.5 кэВ и не влияют на идентификацию пиков для легких элементов. Для $CK_{\alpha 1,2}$, $NK_{\alpha 1,2}$ и $OK_{\alpha 1}$ пиков значения E_p равны 0.277, 0.392 и 0.526 кэВ соответственно. Для рентгеновских пиков *М*-серии Pd, Rh и Ru наиболее интенсивными являются M_{ζ} - и M_{γ} -пики, для них значения E_p равны 0.28, 0.26, 0.24 и 0.53, 0.50, 0.46 кэВ соответственно. В сплаве содержание Pd существенно превышает концентрацию Rh и Ru, следовательно влияние пика PdM_{ζ} на пик $CK_{\alpha 1,2}$ будет наиболее сильным. что может приводить к значительным ошибкам при количественном анализе. В настоящей работе для количественного анализа величина коэффициента совпадения (Fit index) для C составляет ~20 (нормальные значения 5-20), что превышает в 2-5 раз величины этого коэффициента для O, N и Ru c близкими концентрациями. Значение указанного коэффициента свидетельствует о величине систематической ошибки, возможно связанной с существенным различием профилей для линии углерода в стандарте и в образце. В ходе выполнения количественного анализа определяемые на разных участках поверхности концентрации С и Ru варьируют в широком интервале, включая отрицательные значения. При этом статистическая погрешность (сигма) превышает значение измеряемой концентрации, что свидетельствует о низком уровне достоверности получаемых данных. Углерод не растворяется в решетке Pt с образованием твердых растворов внедрения [23], поэтому на поверхности поликристаллической Pt и исследуемого сплава углерод образует поверхностную графитоподобную пленку [18, 24]. Стандартный количественный анализ методом ЭДС осуществляется в предположении гомогенного распределения элементов в области анализа. Поэтому поверхностные углеродные пленки будут вносить значительные погрешности в результаты анализа. Кроме того, в ходе накопления спектра ЭДС происходит увеличение концентрашии углерода вследствие отложения атомов С на поверхности при разложении остаточных углеродсодержащих газов в камере под действием электронов зонда микроскопа. Количественный анализ в условиях роста концентрации углерода и формирования поверхностных углеродных пленок может приводить к существенному отклонению полученных величин концентрации от реального содержания в сплаве остальных элементов. При количественном определении Ru полученные высокие значения для Fit index и статистической погрешности возможно связаны с низкой концентрацией Ru в сплаве (около 0.8 мас. % по данным завода-изготовителя). Малое содержание Ru и возможное неравномерное его распределение в приповерхностных слоях сплава могут приводить к обнаруженному существенному разбросу измеренных концентраций Ru. Кроме того, следует отметить, что в ходе анализа методом ЭДС электроны зонда микроскопа, как правило, разрушают поверхностные адсорбционные слои и десорбируют адсорбированные молекулы. Учитывая этот факт и глубину анализа указанным методом при $E_0 = 20$ кэВ (~490 нм), можно предположить, что зарегистрированные в значимых концентрациях атомы О и N, по-видимому, находятся в приповерхностных слоях сплава, а не на его поверхности.

Таким образом, количественный анализ элементов Pt, Pd, Rh, Ru, N, О методом ЭДС в приповерхностном слое Pt—Pd—Rh—Ru-сплава в глубину до 490 нм при исключении углерода из списка анализируемых элементов может давать надежные данные о концентрациях этих элементов.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Морфология поверхности Pt-Pd-Rh-Ru-сеток после окисления NH₃

На рис. 1 приведены изображения фрагментов проволоки Pt–Pd–Rh–Ru-сетки после окисления NH₃ в промышленном реакторе при ~1133 К в течение 3000 ч. Видно, что сетка покрыта сплошным коррозионным слоем из пористых кристаллических агломератов типа "cauliflowers" с различной формой и размером (рис. 1а и 16). Кроме то-



Рис. 1. Микрофотографии Pt–Pd–Rh–Ru-сетки после окисления NH₃ в промышленном реакторе при $T \sim 1133$ К в течение около 3000 ч. а–г – Изображения, полученные при $E_0 = 16$ кэВ в режиме ВЭ на различных участках каталитической сетки.

го, "cauliflowers" размером 10–50 мкм связаны с сеткой тонкими фрагментами диметром менее 1 мкм. Такие фрагменты могут легко ломаться, а "cauliflowers" будут отрываться от проволоки и уноситься газовым потоком из реактора. Эти процессы могут приводить к значительным потерям Pt, Pd, Rh, Ru в ходе окисления NH₃. Приведенные на рис. 1 изображения свидетельствуют о сильной каталитической коррозии, инициированной окислением NH₃. Подобные "cauliflowers" были обнаружены на поверхности Pt–Rh-сеток после окисления NH₃ в промышленных реакторах [14–16].

В наших работах [18–20] методом РЭМ проведено исследование морфологии Pt–Pd–Rh–Ruсеток с используемым в настоящей работе составом после обработки при T = 1133 К в течение 50 ч в разных средах — на воздухе, в аммиаке, а также после окисления NH₃ воздухом. После отжига сеток на воздухе на поверхности проволоки была зарегистрирована сетчатая структура, разделяющая зерна с размером около 2.5 мкм и включающая углерод на межзеренных границах [18]. После отжига сеток в аммиаке фиксировался рост зерен до размера около 10 мкм. После каталитического окисления аммиака воздухом на тыльной по ходу газового потока стороне сетки были обна-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

ружены области размером 100-200 мкм с различными степенями коррозии (минимальная, средняя и максимальная) [19]. С ростом степени коррозии отмечалось уменьшение концентрации обнаруженных ямок травления на поверхности зерен от 4.2×10^8 до 8.9×10^6 см⁻² и увеличение их среднего размера от 72 до 350-400 нм. На фронтальной стороне сетки был обнаружен практически сплошной шероховатый слой из "cauliflowers" с линейным размером от 3 до 18 мкм (средний размер около 10 мкм), в концентрации равной 4.9×10^5 см⁻² [20]. На поверхности "cauliflowers" были зарегистрированы поры с диаметром от 0.1 до 1.7 мкм в концентрации 1.3×10^7 см⁻². "Cauliflowers" были разделены поровыми пустотами шириной 5—15 мкм и глубиной до 10 мкм с повышенной удельной поверхностью и пониженной концентрацией ямок травления. Максимальное значение для концентрации ямок травления было зафиксировано на зернах с низкой коррозией, тогда как на поверхности "cauliflowers" и дне поровых пустот ямок травления обнаруживается значительно меньше [20]. В работах [18-20] приведены имеющиеся в литературе различные представления о механизме каталитической коррозии, инициированной окислением NH₃. Коррозию поверхности катализатора связывают с формированием сверхравновес-



Рис. 2. Микрофотографии поверхности проволоки на фронтальной стороне Pt-Pd-Rh-Ru-сетки, полученные при $E_0 = 25 ext{ куB}$ в режиме ВЭ и различных увеличениях после окисления NH_3 при 1133 К в течение 50 ч: а – отмеченный левым прямоугольником на рис. 26 участок поверхности, показывающий область с пониженной степенью коррозии, граничащую с шероховатым слоем; б – фрагмент проволоки в центральной части сетки; в – отмеченный большим прямоугольником на рис. 26 участок показывающий шероховатый слой из "cauliflowers". Прямоугольниками на рис. 2а и 2в выделены области размером ~5 × 5 и ~50 × 60 мкм для локального химического анализа методом ЭДС.

ной концентрации адсорбированных атомов металла и их ускоренной диффузией под влиянием окисления NH_3 . Кроме того, глубокую коррозию поверхности катализатора объясняют переносом образующихся на горячих участках поверхности летучих оксидов (PtO₂(газ), RhO₂(газ) и др.) и паров этих металлов на холодные участки поверхности. Однако единого представления о механизме каталитической коррозии, инициированной окислением NH_3 , до настоящего времени не сформулировано.

Таким образом, в работах [18–20] получены количественные характеристики морфологии коррозионного слоя каталитических сеток после окисления NH_3 . Настоящая работа является логическим продолжением этих исследований. Она сконцентрирована на изучении локального химического состава наиболее характерных областей коррозионного слоя с различной степенью коррозии, в том числе на зернах, "cauliflowers" и в приповерхностных порах на Pt-Pd-Rh-Ruсетке после окисления NH_3 . Всесторонние данные о морфологии и химическом составе коррозионного слоя каталитических сеток позволят продвинуться в понимании механизма каталитической коррозии.

Локальный химический анализ методом ЭДС поверхности зерен на фронтальной стороне Pt-Pd-Rh-Ru-сетки после окисления NH₃ при 1133 K

На рис. 2 показана микрофотография фрагмента Pt–Pd–Rh–Ru-сетки (рис. 2б) и отдельных участков этого фрагмента (рис. 2а и 2в) на фронтальной стороне сетки после окисления NH₃ при 1133 К. Из рис. 26 видно, что поверхность горизонтального отрезка проволоки длиной около 1 мм преимущественно покрыта сплошным шероховатым слоем. На концах этого отрезка видны участки проволоки длиной 100-150 мкм с относительно гладкой поверхностью. Эти участки включают области с пониженной степенью коррозии, обнаруженные на тыльной стороне сетки после окисления NH₃ [19]. На рис. 2а приведено изображение обозначенной левым прямоугольником на рис. 2б области с пониженной степенью коррозии, граничащей с шероховатым слоем. На рис. 2в представлено изображение покрытого ше-



Рис. 3. а – Значения концентрации элементов по данным метода ЭДС на участках, обозначенных прямоугольниками и отмеченных на горизонтальной шкале на рис. 2a; б – средние значения концентрации элементов, полученные из данных рис. 3a; в – значения концентрации металлов, полученные из данных рис. 3б при исключении О и N из списка анализируемых элементов (зеленые правые столбцы) и по данным завода-изготовителя (черные левые столбцы).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

роховатым слоем фрагмента проволоки, обозначенного большим прямоугольником в центральной части отрезка проволоки на рис. 26. На рис. 28 виден сплошной слой из "cauliflowers" размером 3–18 мкм, разделенных протяженными пустотами шириной 5–15 мкм. Обнаруженные "cauliflowers" могут образовываться в ходе коррозии и рекристаллизации исходных зерен, а разделяющие "cauliflowers" пустоты – в ходе роста и слияния пор, расположенных на межзеренных границах. Такие поры обнаруживаются в областях с пониженной степенью коррозии на рис. 2а.

На рис. 2а имеется участок поверхности длиной около 90 мкм с пониженной степенью коррозии. На поверхности этого участка видны зерна с относительно гладкой поверхностью и межзеренные границы, содержащие поры размером 0.1-1.0 мкм. Для выяснения распределения химических элементов по поверхности этого участка на рис. 2а приведена горизонтальная шкала (в мкм), отсчитываемая условно от начала анализируемого участка поверхности. Данные о химическом составе поверхностного слоя на этом участке были получены по результатам измерений концентраций элементов методом ЭДС на поверхности зерен. Измерения проводили на участках поверхности зерен размером около 5 × 5 мкм, обозначенных прямоугольниками на рис. 2а. Были зарегистрированы Pt, Pd, Rh, Ru, C, O и N. Измеренные величины концентраций для С и Ru варьируют в широком интервале. Для углерода были зафиксированы значения концентрации в интервале 20-70 ат. % (среднее значение ~45 ат. %), а для Ru - 0.01-0.8 ат. % (среднее значение ~0.35 ат. %). Углерод формирует поверхностную графитоподобную пленку на поверхности исследуемого сплава [18] и на поликристаллической платине [24] толщиной около 10 и 1-2 нм соответственно. Кроме того, в процессе регистрации ЭДС-спектров на поверхности проволоки накапливается углерод. Также количественное определение содержания углерода с использованием ЭДС-спектров для исследуемого сплава затруднено вследствие перекрывания С $K_{\alpha 1,2}$ и M_{ζ} -пиков для Pd, Rh, Ru. Вышеперечисленные факторы приводят к значительным отклонениям в рассчитанных концентрациях С в широком интервале от 20 до 70 ат. %, получаемых в результате стандартного количественного анализа на участках в области прямоугольников на рис. 2а по данным метода ЭДС. Это может существенно влиять на великонцентраций чины остальных элементов. Поэтому при количественном анализе элементов углерод исключали из списка зарегистрированных элементов. Существенное отклонение в получаемых значениях концентрации Ru (0.01-0.8 ат. %) может быть связано с его низкой концентрацией в сплаве. Согласно данным заводаизготовителя сеток содержание Ru в сплаве со-





Рис. 4. а — Участок шероховатого слоя, расположенный на расстоянии 401 мкм (рис. 2в). Прямоугольниками отмечены участки на "cauliflowers" для локального анализа методом ЭДС. 6 — Средние значения концентрации элементов, полученные на участках поверхности 4—5 "cauliflowers", расположенных в прямоугольниках на рис. 2в, в зависимости от расстояния вдоль проволоки по горизонтальной шкале (рис. 2в). в — Средние значения концентрации элементов на поверхности "cauliflowers", рассчитанные по данным рис. 46.

ставляет 0.8 ат. % [18]. На тыльной стороне исследуемой сетки Ru не был зафиксирован, по-видимому, в области анализа его содержание было меньше предела обнаружения методом ЭДС (<0.1 мас. %) [19]. Обнаруженный Ru в низкой концентрации (~0.4 ат. %) незначительно влияет на величины концентрации других элементов, поэтому при количественном анализе Ru оставляли в списке зарегистрированных элементов.

На рис. За приведены полученные данные о химическом составе поверхностного слоя в области прямоугольников на рис. 2а. Значения концентрации были рассчитаны при исключении С из списка элементов. Видно, что концентрации элементов Pt, Pd, Rh, Ru, O и N отличаются несущественно на различных участках поверхности и близки к их средним величинам (рис. 3б). Зафиксированные методом ЭДС атомы О и N в такой концентрации в основном сосредоточены в приповерхностных слоях сплава в глубину до 490 нм. Результаты анализа (рис. 3б) обнаруживают пониженное содержание (ат. %) для Pt (55.9), Pd (19.5), Rh (4.8) и повышенное – для О (8.7), N (11.1) и Ru (0) по сравнению с полученными ранее в аналогичной области на тыльной стороне такой сетки после окисления NH₃ кислородом воздуха при 1133 К [19]. Пониженное содержание Rh (2.8 ат. %) и повышенное Ru (0.4 ат. %) в поверхностном слое на фронтальной стороне сетки по сравнению с тыльной может быть следствием миграции атомов Rh и Ru в приповерхностных слоях в ходе более интенсивного протекания окисления NH₃ на фронтальной стороне. Кроме того, по-вилимому. Ru распределен в объеме крайне неравномерно и поэтому на тыльной стороне сетки не регистрируется вследствие содержания в некоторых областях на глубине до 1 мкм на уровне предела обнаружения метода ЭДС. Повышенное содержание О и N в области пониженной коррозии на фронтальной стороне (18.6 и 17.1 ат. %) по сравнению с тыльной стороной сетки (8.7 и 11.1 ат. %) также может быть следствием более интенсивного окисления NH₃ на фронтальной стороне сетки, приводящего к росту температуры и накоплению внедренных атомов O_{ab} и N_{ab} в приповерхностных слоях сплава. На рис. Зв приведены значения относительной концентрации Pt, Pd, Rh, Ru, рассчитанные из данных рис. 36 при исключении О и N из списка анализируемых элементов (красные правые столбцы). Полученное содержание металлов в поверхностном слое на фронтальной стороне сетки в области с пониженной степенью коррозии оказалось близким к объемному составу сплава, заявленному заводом-изготовителем, рис. Зв (черные левые столбцы).

Таким образом, на фронтальной стороне Pt-Pd-Rh-Ru-сетки в области с пониженной степенью коррозии в приповерхностных слоях

зерен локальный химический анализ методом ЭДС обнаруживает повышенные значения концентрации О и N (18.6 и 17.1 ат. %) по сравнению с тыльной стороной такой сетки (8.7 и 11.1 ат. % [19]). Концентрация ямок травления в области с пониженной степенью коррозии имеет более высокие значения на фронтальной стороне сетки $(6.0 \times 10^8 \text{ см}^{-2} [20])$ по сравнению с тыльной $(4.2 \times 10^8 \text{ см}^{-2} [19])$. На фронтальной стороне сетки концентрация дефектов и температура выше вследствие более интенсивного окисления NH₃, поэтому атомы О и N активнее внедряются в приповерхностные слои сплава, в том числе, на дефектах типа межзеренные границы, ямки травления и дислокации. Внедрение атомов О преимущественно на дефектах было обнаружено на Pt(poly) после отжига в О₂ [24]. Полученное близкое содержание металлов в сплаве к данным завода-изготовителя сеток свидетельствует о начальной стадии коррозионного процесса, протекающего на поверхности зерен.

Локальный химический анализ методом ЭДС поверхности "cauliflowers" на Pt—Pd—Rh—Ru-cemke после окисления NH₃

На рис. 4а приведена микрофотография использованного для определения химического состава поверхности "cauliflowers" участка шероховатого слоя, расположенного в центральной части фрагмента проволоки на расстоянии 401 мкм на рис. 2в. Локальный химический анализ на поверхности "cauliflowers" проводили методом ЭДС в пяти выделенных квадратных участках размером около 5×5 мкм, расположенных в центре "cauliflowers", показанных на рис. 4а. Были зарегистрированы Pt, Pd, Rh, Ru, C, O и N. Углерод, как и ранее, исключали из списка зарегистрированных элементов в ходе количественного анализа. Измеренные величины концентрации остальных элементов между участками анализа различаются незначительно. Средние значения концентрации элементов (ат. %), полученные на участках рис. 4а, оказались равными: Pt (47.6), Pd (17.7), Rh (10.0), Ru (0.2), O (8.8), N (15.7).

На рис. 4б приведены полученные в области прямоугольников на рис. 2в средние значения концентраций элементов на поверхности "cauliflowers" в зависимости от расстояния вдоль проволоки. Концентрации элементов различаются незначительно между собой от участка к участку вдоль проволоки. На рис. 4в показаны средние значения концентраций элементов, рассчитанные из данных рис. 4б. Найденные величины концентрации элементов (ат. %) на поверхности "cauliflowers" (рис. 4в) достаточно близки для Pt (45.0), Pd (16.1), Ru (0.4) и N (17.1%), выше для Rh (2.8 ат. %) и ниже для O (18.6 ат. %) по сравнению

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

с таковыми для области с пониженной степенью коррозии (рис. 3б). Рассчитанное из данных рис. 4в содержание металлов (ат. %) в "cauliflowers" при исключении О и N из списка анализируемых элементов составляет: Pt (63.5), Pd (23.5), Rh (12.6), Ru (0.4). Полученные величины для Pt и Pd близки к данным завода-изготовителя сеток (рис. 3в). Повышенное содержание Rh (~12.6 ат. %) может быть следствием миграции атомов Rh на поверхность и образования оксида Rh_2O_3 . В работах [14–16] на Pt–Rh-сетках, использованных в промышленном окислении NH₃, методом РФЭС также была обнаружена повышенная концентрация Rh по сравнению с объемной.

Таким образом, найденные концентрации элементов в поверхностном слое "cauliflowers" на фронтальной стороне сетки по сравнению с областью с пониженной степенью коррозии (рис. 3б) свидетельствуют о близком содержании N (16.8 против 17.1 ат. %) и меньшем содержании О (7.3 против 18.6 ат. %). "Cauliflowers" характеризуются пониженной концентрацией межзеренных границ и ямок травления по сравнению с зернами в области с пониженной степенью коррозии (рис. 2а). Видимо поэтому внедрение атомов O_{ab} в приповерхностный слой "cauliflowers" протекает в меньшей степени, чем на зернах, в результате на "cauliflowers" фиксируется пониженная концентрация атомов O_{ab} по сравнению с зернами. Высокая концентрация N_{ab} в поверхностном слое "cauliflowers" может указывать на внедрение атомов N_{ab} на дефектах, отличающихся от тех, в которые внедряются атомы O_{ab}. Атомы N_{ab} могут внедряться в области малоугловых субзеренных границ, разделяющих субзерна, или в междоузельные пустоты решетки металлического сплава с образованием растворов внедрения. Можно рассматривать внедрение атомов N_{ab} на таких дефектах как внедрение атомов в решетку металлического сплава. Атомы C_{ab} и O_{ab} в высокой концентрации, внедренные на высокоугловых межзеренных границах и ямках травления, могут блокировать места для внедрения на них атомов N_{ab} , поэтому внедрение атомов N_{ab} осуществляется на других дефектах.

Локальный химический анализ методом ЭДС внутренней поверхности пор на Pt—Pd—Rh—Ruсетке после окисления NH₃

На рис. 5 приведены изображения фрагмента шероховатого слоя на фронтальной стороне Pt– Pd–Rh–Ru-сетки после окисления NH₃ при T == 1133 К. Изображения получены в области прямоугольника, расположенного на шероховатом слое на расстоянии 350 мкм (рис. 2в). В работе [20] предположили, что в ходе окисления NH₃ в коррозионном слое могут формироваться обла-



Рис. 5. а, б, в – Микрофотографии участка шероховатого слоя, расположенного в области прямоугольника на расстоянии 350 мкм на рис. 2в. Изображения получены на фронтальной стороне платиноидной сетки в режиме ВЭ при $E_0 = 20$ кэВ и различных увеличениях после окисления NH₃ при 1133 К. а', б', в' – Раскрашенные изображения а, б, в, демонстрирующие области с различной температурой. Синим цветом окрашены "cauliflowers" с пониженной температурой, красным – дно поровых пустот с повышенной температурой, а желтым – промежуточная область между ними. Прямоугольниками выделены участки, представленные микрофотографиями с большим увеличением.

сти с различной температурой. На поверхности "cauliflowers" образуется область с низкой температурой вследствие пониженной интенсивности окисления NH_3 из-за низкой концентрации дефектов и охлаждения "cauliflowers" газовым потоком реагентов. В поровых пустотах с повышенной удельной поверхностью сильно экзотермическое окисление NH_3 кислородом протекает интенсивнее, чем на "cauliflowers", в результате на дне пор формируется зона с повышенной температурой. Для выделения областей с различной температурой эти области на микроскопических изображениях (рис. 5а–5в) были обозначены разными цветами; "cauliflowers" с пониженной тем-



Рис. 6. а – Содержание элементов в точках 1–4 на рис. 5б и 5б', рассчитанные из данных ЭДС; б – средние значения концентрации элементов по данным рис. 6а (левые красные столбцы) и содержание элементов в монокристалле, расположенном в центре на рис. 5б, 56' (правые фиолетовые столбцы).

пературой окрашены синим цветом, дно поровых пустот с повышенной температурой – красным, а промежуточная область между ними – желтым (рис. 5а'-5в'). На рис. 5а и 5а' показаны "cauliflowers" и поровые пустоты между ними. Видно, что поры распространяются в объем на глубину до 10 мкм относительно внешней поверхности "cauliflowers". Эти поры образуются на месте межзеренных границ, разделяют "cauliflowers" и формируют поровое пространство в приповерхностном слое катализатора. На рис. 56, 56', 5в и 5в' видны участки поверхности внутри этого порового пространства, а на рис. 5в' – кристаллические фасетки высотой около 100 нм, свидетельствующие о повышенной концентрации поверх-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

ностных дефектов на дне поры по сравнению с "cauliflowers" (рис. 56'). Кроме того, на дне поры (рис. 5в') фиксируется существенно меньше ямок травления, чем на поверхности зерен в области с пониженной степенью коррозии (рис. 2а, левая часть снимка). Внутри пор вследствие более интенсивного окисления NH₃ температура поверхности существенно выше, чем снаружи [20], поэтому дислокации и связанные с ними ямки травления на внутренней поверхности пор мигрируют и исчезают быстрее, чем на поверхности зерен в области с пониженной температурой. Рисунок 5 демонстрирует, что интенсивно протекающее травление, инициированное реакцией NH₃ с атомами кислорода на дефектах в области межзеренных границ, приводит к формированию поровых пустот между "cauliflowers" шириной 5-15 мкм и глубиной до 10 мкм.

На рис. 6 приведены данные по химическому составу сплава на дне поры, показанной на рис. 5б и 5б' по данным метода ЭДС. ЭДС-спектры дважды накапливали в каждой отмеченной на рис. 5б и 5б' точке (1-4) в течение 150 и 300 с. В ходе количественного анализа углерод, как и ранее, исключали из списка элементов. На рис. 6а приведены величины концентрации элементов, полученные в точках 1-4 после усреднения данных, накопленных в течение 150 и 300 с. Видно, что концентрации от точки к точке отклоняются от своих средних значений на приемлемую величину. Поэтому данные рис. 6а были использованы для расчета средних значений концентрации элементов на дне пор (рис. 56 и 56'). На рис. 66 показаны полученные средние значения концентрации элементов (ат. %) равные: Pt (39.4), Pd (13.3), Rh (3.1), Ru (0.2), O (10.4) и N (33.6) (левые красные столбцы). Обнаруживается пониженное, по сравнению со значениями, полученными в приповерхностных слоях "cauliflowers" (рис. 4в), содержание (ат. %) Pt (48.2), Pd (17.8), Rh (9.6) и Ru (0.3) и повышенное – О (7.3) и N (16.8). Фиолетовые правые столбцы на рис. 6б показывают концентрации элементов в центре раскрашенного в фиолетовый цвет монокристалла на рис. 56 и 5б'. Концентрации элементов на этом монокристалле определяли, как и ранее в точках 1-4 на дне пор (рис. 5б и 5б'). Видно, что концентрации элементов на монокристалле близки к таковым на дне пор.

Рассчитанное из данных рис. 6б содержание металлов в приповерхностном слое на дне пор и в монокристалле при исключении О и N из списка элементов составляют значения (ат. %) Pt (70.4), Pd (23.8), Rh (5.5), Ru (0.3) и Pt (67.5), Pd (24.6), Rh (6.6), Ru (1.3) соответственно. Полученные величины для всех металлов близки к данным завода-изготовителя сеток (рис. 3в). Зафиксированное

отклонение для Ru может быть следствием миграции атомов Ru в приповерхностных слоях сплава.

Таким образом, в приповерхностной области шероховатого слоя на дне поровых пустот полученная величина концентрации О_{аb} (10.4 ат. %) близка к значению 7.3 ат. % на поверхности "саиliflowers" и меньше, чем на поверхности зерен (18.6 ат. %). Вследствие более интенсивного протекания реакции окисления NH₃ в порах на дне поровых пустот формируется область с повышенной температурой по сравнению с поверхностью "cauliflowers" и зерен в области с пониженной коррозией [20]. Повышение температуры приводит к уменьшению концентрации как межзеренных границ и ямок травления, так и внедренных на них атомов О_{аb}. Вследствие этого содержание O_{ab} на дне пор близко к его содержанию на "cauliflowers" с пониженной концентрацией межзеренных границ и ямок травления и меньше, чем на поверхности зерен с повышенной концентрацией дефектов. На дне поровых пустот обнаруживается высокая концентрация N_{ab} (33.6 ат. %) по сравнению с величиной 17.1 ат. % на зернах с пониженной коррозий и значением 16.8 ат. % на поверхности "cauliflowers". В ходе окисления NH₃ межзеренные границы и ямки травления содержат атомы C_{ab} и O_{ab}, которые блокируют внедрение на них атомов N_{ab}. Поэтому атомы N_{ab} могут внедряться на других дефектах типа субзеренные границы или междоузельные пустоты, т.е. в решетку сплава. Величина энергии активации (Е_а) внедрения малых по размеру атомов (C, N, O) в решетку металлов и сплавов может быть существенно выше, чем для их внедрения на дефектах типа межзеренные границы и др. Поэтому повышение температуры будет ускорять сильнее реакцию внедрения атомов N_{ab} в приповерхностный слой сплава, чем О_{аb}.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе окисления NH₃ кислородом воздуха на платиноидных сетках происходит глубокая структурная перестройка поверхностного слоя сеток (каталитическая коррозия) с образованием шероховатого слоя [1-3, 5-10]. В ходе каталитической коррозии на сетках формируется поверхностный слой из ямок травления, фасеток, кристаллов и крупных агломератов типа "cauliflowers" [11–16]. Необходимо отметить, что глубокая перестройка поверхности металлических катализаторов обнаруживается не только при окислении NH₃, но и во многих других каталитических процессах, например, при окислении C_3H_8 на Ni [25], алканов C₁-C₄ на Ni и Pd [26] и CO на Co [27]. В работе [28] обсуждались общие вопросы термической коррозии металлов в инертной атмосфере и каталитической коррозии поверхности метал-

лических катализаторов в ходе реакций окисления H₂, CO, CH₄, NH₃ и синтеза HCN. Для обоих случаев отмечаются изменения в морфологии, однако при каталитической коррозии морфология металла меняется сильнее и значительно быстрее, чем при термической. Кроме того, обращается внимание на сильную зависимость каталитической коррозии от состава, структуры катализатора, его температуры и состава реакционной среды. В качестве движущей силы коррозии обсуждается понижение поверхностной энергии катализатора вследствие фасетирования поверхностных структур. Процессы поверхностной и объемной диффузии и испарения-конденсации рассматриваются как процессы массопереноса, приводящие к морфологической перестройке катализатора. Всестороннее изучение коррозии платиноидных сеток в ходе реакции окисления NH₃ безусловно поможет сформировать общие представления о коррозионных процессах в каталитических системах.

Известно, что в ходе окисления NH₃ на платине при высоких температурах (>700 К) доминирует диссоциативная хемосорбция O2 по сравнению с адсорбцией NH₃ вследствие большей энергии связи атомов О с поверхностью [29]. Поэтому в процессе окисления NH₃ на платиноидных сетках при высоких температурах (~1173 К) О₂ активно взаимодействует с их поверхностью. В ходе этого процесса атомы О реагируют с углеродом поверхностных пленок и очищают поверхность от углеродных загрязнений, при этом они могут внедряться на дефектах типа межзеренные границы, ямки травления и др., и накапливаться в приповерхностных слоях платиноидных сеток [18-20]. Так, например, внедренные на дефектах атомы С и О в концентрации 20-40 и 5-10 ат. % соответственно обнаруживаются на Pt(poly) после отжига в О₂ при 600–1400 К, при этом внедрения С и О атомов в решетку платины не было зафиксировано [24]. На новых платиноидных сетках и после их использования в окислении NH₃ в приповерхностных слоях сплава в глубине до 12 нм были зафиксированы С и О в концентрации 5-30 и 3-6 ат. % соответственно, по-видимому, атомы C_{ab} и О_{аb} занимают места на дефектах [17]. В ходе окисления NH₃ внедрение атомов N на межзеренных границах, ямках травления и других протяженных дефектах существенно ограничено внедренными атомами C_{ab} и O_{ab} , которые накапливаются на этих дефектах в самом начале окисления NH₃ и блокируют места для последующего внедрения атомов N_{ab}. Поэтому атомы N начинают внедряться на других дефектах типа субзеренные границы или междоузельные пустоты, т.е. в решетку сплава. Величина Е_а для внедрения малых по размеру атомов (C, N, O) в решетку металлов и спла-


Рис. 7. а — Средние значения концентрации элементов, рассчитанные при исключении С из списка элементов. Данные получены на поверхности зерен (зеленые левые столбцы), "cauliflowers" (центральные синие столбцы) и на дне поровых пустот (красные правые столбцы); б — средние значения концентрации металлов, рассчитанные по данным рис. 7а при исключении О, N из списка элементов. Обозначение участков анализа на рис. 76 аналогично рис. 7а.

вов существенно выше, чем для их внедрения на дефектах типа межзеренные границы [30]. Вследствие этого повышение температуры катализатора ускоряет внедрение атомов N в решетку металлического сплава сильнее, чем атомов О на межзеренных границах и ямках травления.

На рис. 7а приведены значения концентраций элементов, определенные на поверхности зерен в области пониженной коррозии (левые зеленые столбцы), на поверхности "cauliflowers" (центральные синие столбцы) и на дне поровых пустот (правые красные столбцы). Показанные на рис. 7а значения концентрации элементов на различных участках коррозионного слоя были при-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

ведены ранее на рис. 36, рис. 4в и рис. 66. Углерод был исключен из списка элементов в ходе количественного анализа.

Из рис. 7а видно, что полученные на этих участках коррозионного слоя величины концентрации для О и N существенно различаются. На поверхности зерен было зафиксировано максимальное значение концентрации О (18.6 ат. %) (по сравнению с другими участками) и близкое к нему значение для N (17.1 ат. %). Эта область катализатора характеризуется пониженной температурой вследствие низкой интенсивности окисления NH₃ из-за частичной экранировки этого участка от потока реагентов другими фрагментами сетки [20]. Кроме того, в указанной области проволоки фиксируется высокая концентрация межзеренных границ и ямок травления. Это приводит к интенсивному внедрению атомов О на этих дефектах, тогда как внедрение атомов N в решетку сплава протекает медленно из-за низкой температуры. Стоит отметить, что Е_а для внедрения атомов в решетку металлов и сплавов существенно выше, чем для внедрения на дефектах [30], поэтому при низкой температуре доминирует процесс внедрения атомов на межзеренных границах и ямках травления по сравнению с решеткой. На "cauliflowers" обнаруживаются минимальное значение концентрации О (7.3 ат. %) (по сравнению с другими участками) и значение для N (16.8 ат. %), близкое к полученному для зерен (17.1 ат. %). "Cauliflowers" характеризуются пониженной температурой вследствие их охлаждения поступающим потоком реагентов с низкой температурой (~700 К) [20]. Кроме того, на поверхности "cauliflowers" фиксируется пониженная концентрация межзеренных границ, ямок травления и других дефектов, поэтому атомы O_{ab} накапливаются в "cauliflowers" в низкой концентрации. Внедрение атомов N в приповерхностные слои "cauliflowers" в концентрации близкой для зерен обусловлено близкими значениями температуры на них. На дне поровых пустот концентрация О (10.4 ат. %) имеет значение близкое к полученному для "cauliflowers", а концентрация N (33.6 ат. %) максимальная по сравнению с другими участками. Поверхность дна поровых пустот характеризуются повышенной температурой вследствие более интенсивного окисления NH₃ внутри порового пространства [20]. Кроме того, на поверхности дна пор фиксируется низкая концентрация ямок травления и межзеренных границ. Это приводит к внедрению атомов О в низкой концентрации, тогда как высокая температура в этой области ускоряет внедрение атомов N в решетку сплава. На рис. 7а также представлены данные о концентрации металлов, полученные на исследуемых участках коррозионного слоя. Видно, что значения концентрации металлов на "саиliflowers" несколько превышают таковые на других участках. На рис. 76 приведены величины концентрации металлов, рассчитанные на этих участках при исключении из списка N и O. Ha "cauliflowers" фиксируется повышенная концентрация Rh (12.6 ат. %) и пониженная Pt (63.5 ат. %), тогда как на остальных участках концентрация металлов близка к данным завода-изготовителя (рис. 3в). Зафиксированное повышенное содержание Rh на "cauliflowers" может быть следствием миграции атомов Rh на поверхность и образования оксида Rh₂O₃. По данным [12] после окисления NH₃ на Pt/5 мас. % Rh в течение 336 ч на отполированном шлифе "cauliflower" размером около 40 мкм по результатам метода ВДС был зафиксирован рост концентрации Rh от 5 до 12 мас. % как от поверхности проволоки к "cauliflower", так и из объема "cauliflower" к ее поверхности, что свидетельствует об обогащении поверхности "cauliflower" родием в процессе окисления NH₃. В работах [14-16] на Pt-Rh-сетках, использованных в промышленном окислении NH₃, методом РФЭС были обнаружены повышенная поверхностная концентрация Rh по сравнению с объемной и оксид Rh₂O₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследован локальный химический состав наиболее характерных участков шероховатого коррозионного слоя на фронтальной стороне Pt-Pd-Rh-Ru-сетки с составом 81, 15, 3.5, 0.5 мас. % после окисления NH₃ воздухом при T == 1133 К и давлении 3.6 бар. На зернах в области пониженной коррозии, на "cauliflowers" в коррозионном слое и на дне пор в поровых пустотах между "cauliflowers" были зарегистрированы Pt, Pd, Rh, Ru, C, O, N. Зафиксированное содержание металлов в сплаве для зерен и дна поровых пустот практически совпадает с составом, заявленном заводом-изготовителем сеток. Это указывает на протекание окисления NH₃ на сплаве с составом, близким к исходному. На "cauliflowers" было обнаружено повышенное содержание Rh (12.6 ат. %), обусловленное миграцией атомов Rh на поверхность и образованием поверхностной оксидной пленки Rh₂O₃.

На зернах, "cauliflowers" и на дне пор, характеризующихся различными величинами концентрации дефектов и значениями температуры, впервые были получены надежные количественные характеристики по содержанию атомов O_{ab} и N_{ab} в приповерхностных слоях сплава, в которых они накапливаются в процессе окисления NH_3 . Так, максимальное значение концентрации O_{ab} (18.6 ат. %) было зафиксировано на зернах с высо-

кой концентрацией ямок травления и пониженной температурой. На "cauliflowers" с низкими значениями концентрации дефектов и температуры обнаруживается пониженная концентрации O (7.3 ат. %), а для N фиксируется значение 16.8 ат. %, близкое к полученному на зернах (17.1 ат. %). Максимальное значение концентрации N_{ab} (33.6 ат. %) было обнаружено на дне пор, характеризующихся низкой концентрацией ямок травления, но повышенной температурой.

Было установлено, что в дефектных областях с пониженной температурой доминирует внедрение атомов О, тогда как в областях с пониженной концентрацией дефектов, но повышенной температурой обнаруживается ускоренное внедрение атомов N. На основании данных о содержании О и N в областях коррозионного слоя с различной степенью дефектности и значениями температуры впервые удалось выделить типы дефектов, на которых внедряются атомы О и N в объеме катализатора в ходе окисления NH₃. Зафиксированные величины концентрации О и N на зернах, "cauliflowers" и на дне пор четко указывают на накопление атомов O_{ab} и N_{ab} в приповерхностных слоях Pt-Pd-Rh-Ru-металлического сплава в ходе внедрения в процессе окисления NH₃ атомов О на межзеренных границах и ямках травления, а атомов N – в решетке сплава. Обсуждаемая модель внедрения атомов O_{ab} и N_{ab} в приповерхностных слоях катализатора позволит глубже проникнуть в механизм реакции окисления NH₃ с образованием оксида NO и связанного с ней коррозионного процесса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов".

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Hatscher S., Fetzer T., Wagner E., Kneuper H.* Handbook of Heterogeneous Catalysis. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008. 2676 p.
- 2. *Lloyd L.* Handbook of Industrial Catalysis. N.Y.: Springer, 2011. 490 p.
- 3. *Караваев М., Засорин А., Клещев Н.Ф.* Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. 232 с.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

- Handforth S.L., Tilley J.N. // Ind. Eng. Chem. 1934. V. 26. P. 1287.
- Ashcroft J. // Johnson Matthey Technol. Rev. 2021. V. 65. P. 44.
- Slagtern Fjellvåg A., Waller D., Skjelstad J., Olafsen Sjåstad A. // Johnson Matthey Technol. Rev. 2019. V. 63. P. 236.
- Pura J., Waller D., Wieci'nski P., Kwa'sniak P., Zwoli'nska M., Garbacz H., Zdunek J., Laskowski Z., Gierej M. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 388. P. 670.
- Xin L., Yonggiang H., Husheng J. // Rare Metal. Mat. Eng. 2017. V. 46. P. 339.
- 9. Trumic B., Ivanovi'c A., Dimitrijevi'c S., Dimitrijevi'c S. // Min. Metall. Eng. Bor. 2015. V. 4. P. 105.
- Pura J., Kwaśniak P., Wiecinski P., Garbacz H., Zdunek J., Laskowski Z., Gierej M. // Solid State Phenom. 2015. V. 227. P. 229.
- 11. Nilsen O., Kjekshus A., Fjellvag H. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 207. P. 43.
- Hannevold L., Nilsen O., Kjekshus A., Fjellvag H. // Appl. Catal. A: General. 2005. V. 284. P. 163.
- Hannevold L., Nilsen O., Kjekshus A., Fjellvag H. // Appl. Catal. A: General. 2005. V. 284. P. 185.
- Fierro J., Palacios J., Tomas F. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 685.
- Rosenstiel A., Bruis W., van Os G. // Z. Anal. Chem. 1989. V. 333. P. 535.
- Contour J., Mouvier G., Hoogewys M., Leclere C. // J. Catal. 1977. V. 48. P. 217.
- Kozub P., Gryn G., Goncharov I. // Platin. Met. Rev. 2000. V. 44. P. 74.
- Саланов А.Н., Супрун Е.А., Серкова А.Н., Сидельникова О.Н., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Калин-

кин А.В., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 1. С. 105.

- Саланов А.Н., Супрун Е.А., Серкова А.Н., Кочурова Н.М., Сидельникова О.Н., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Калинкин А.В., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 6. С. 756.
- Саланов А.Н., Супрун Е.А., Серкова А.Н., Чеснокова Н.М., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 385.
- Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. N.Y.: Springer, 2003. 690 p.
- 22. *Feldman L., Mayer J.* Fundamentals of Surface and thin Film Analysis, North-Holland, N.Y., 1986. 352 p.
- 23. Selman G.L., Ellison P.J., Darling A.S. // Platin. Met. Rev. 1970. V. 14. P. 14.
- Salanov A.N., Kochurova N.M., Serkova A.N., Kalinkin A.V., Isupova L.A., Parmon V.N. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 490. P. 188
- Kaichev V., Teschner D., Saraev A., Kosolobov S., Gladky A., Prosvirin I., Rudina N., Ayupov A., Blume R., Hävecke M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Latyshev A., Bukhtiyarov V. // J. Catal. 2016. V. 334. P. 23.
- 26. Bychkov V., Tulenin Yu., Slinko M., Sokolov S., Korchak V. // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 1019.
- Bychkov V., Tulenin Yu., Slinko M., Gorenberg A., Shashkin D., Korchak V. // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. V. 128. P. 587.
- Flytzani-Stephanopoulos M., Schmidt D. // Prog. Surf. Sci. 1979. V. 9. P. 83.
- 29. Gland J.L., Korchak V.N. // J. Catal. 1978. V. 53. P. 9.
- 30. *Gottstein G.* Physical Foundations of Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer–Verlag, 2004. 510 p.

Local Chemical Analysis of the Grain Surface, "Cauliflowers" and Pores on Pt–Pd–Rh–Ru Gauzes after the Oxidation of NH₃ at 1133 K

A. N. Salanov^{1, *}, N. M. Chesnokova¹, A. N. Serkova¹, and L. A. Isupova¹

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia *e-mail: salanov@catalysis.ru

Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy were used to investigate the local chemical composition of the most typical regions of a rough etched layer on the frontal side of Pt-Pd-Rh-Ru gauze with the composition 81, 15, 3.5 and 0.5 wt %, respectively, after the oxidation of NH₃ with air at T = 1133 K and pressure 3.6 bar. The local chemical composition was determined on the grain surface in the low etching region, on porous crystal agglomerates ("cauliflowers") in the etched layer, and at the bottom of pore voids between "cauliflowers." Pt, Pd, Rh, Ru, C, O and N were detected on grains, "cauliflowers" and pore bottom, which had different temperatures and concentrations of defects. The content of metals on grains and at the bottom of pore voids virtually coincides with the composition specified by the gauze manufacturer, whereas on "cauliflowers" an increased (12.6 at %) content of Rh was found. Reliable quantitative data on the content of O_{ab} and N_{ab} atoms in subsurface layers of grains, "cauliflowers" and pore bottom were obtained for the first time: 18.6, 7.3, 10.4 at % for O_{ab} and 17.1, 16.8, 33.6 at % for N_{ab} , respectively. The maximum causes of the first time: 18.6, 7.3, 10.4 at % for O_{ab} and 17.1, 16.8, 33.6 at % for N_{ab} , respectively. mum content of O_{ab} atoms (18.6 at %) was observed in the defect regions with a low temperature (grains in the low etching region), while a high content of N_{ab} atoms (33.6 at %) was found in the regions with a low concentration of defects and elevated temperature (pore voids). These data on the O_{ab} and N_{ab} content in the regions having different defectness and temperature made it possible to reveal for the first time the types of defects on which predominantly the O and N atoms penetrate into the catalyst bulk during the oxidation of NH₃. O_{ab} and N_{ab} atoms accumulate in subsurface layers of the Pt-Pd-Rh-Ru metal alloy upon intercalation of O atoms on the grain boundaries and etch pits and penetration of N atoms into the lattice of the alloy

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

САЛАНОВ и др.

under consideration. The reported dissolution model of O and N atoms in the subsurface region of the catalyst will provide a deeper understanding of the reaction mechanism of NH₃ oxidation with the formation of NO oxide and the related etching process.



Local chemical analysis of the etched layer on the frontal side of Pt-Pd-Rh-Ru gauze after NH3 oxidation at 1133 K

Grains in the region with minimum etching (green columns)

(red columns)

Keywords: catalytic oxidation of ammonia, Pt-Pd-Rh-Ru gauzes, catalytic etching, etch pits, porous crystal agglomerates ("cauliflowers"), scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy

УДК 546.97:546.26-162:546.174:544.171.54:541.183.2:546.21-12

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ NO₂ С НАНОЧАСТИЦАМИ РОДИЯ, НАНЕСЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ВЫСОКО ОРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА (ВОПГ) ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2021 г. М. Ю. Смирнов^{а, *}, А. В. Калинкин^а, А. Н. Саланов^а, А. М. Сорокин^а, В. И. Бухтияров^а

^aΦГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 27.05.2021 г. После доработки 06.06.2021 г. Принята к публикации 06.06.2021 г.

Методом вакуумного напыления приготовлены образцы наночастиц родия на поверхности высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и исследовано их взаимодействие с диоксидом азота с применением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). В исходном состоянии частицы металлического родия с размером ~2–5 нм собраны в агрегаты, локализованные на ступенях, а также на террасах, вероятно, в области расположения структурных дефектов. После обработки в NO₂ при комнатной температуре и давлении 10^{-6} и 10^{-5} мбар наблюдается окисление углерода, сопровождаемое разрушением структуры 12-15 графеновых слоев на поверхности ВОПГ. В этих условиях родий сохраняет металическое состояние, и происходит инкапсулирование частиц Rh углеродом. Проведено сравнение с результатами, полученными при взаимодействии NO₂ с наночастицами Pt и Pd, нанесенными на поверхность ВОПГ.

Графический реферат



Ключевые слова: родий, палладий, платина, высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ), NO₂, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), растровая электронная микроскопия (РЭМ)

DOI: 10.31857/S0453881121050129

введение

Активность нанесенных металлических катализаторов, ведущих окислительно-восстановительные процессы, зависит от степени окисления металла; при этом в одних реакциях активным является металлическое состояние, а в других - оксидное. Несмотря на то, что родий на углеродных носителях широко используется в качестве катализатора в различных процессах [1–13], в том числе протекающих в окислительной среде [14-19], лишь в единичных случаях определено, в какой степени окисления нанесенный родий проявляет каталитическую активность. С помошью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано, что в карбонилировании анилина этанолом в присутствии кислорода до этилфенилкарбамата на катализаторе Rh на активированном угле (Rh/AC) до и после проведения реакции родий пребывает в металлическом состоянии [14]. В реакции восстановления фенола до циклогексана на катализаторе Rh на мезопористом углероде примерно треть родия находится в состоянии, характеризуемом линией Rh3d_{5/2} с энергией связи $E_{cb} = 309.6$ эВ, что соответствует степени окисления +4, а остальные две трети – в металлическом состоянии ($E_{\rm cB} = 307.6$ эВ) [8]. Предполагается, что активной фазой на пути образования целевого продукта – циклогексана – является металлический родий, но также допускается, что в реакции принимает участие электронный перенос с изменением состояния окисления родия $Rh^0 \rightleftharpoons Rh^{\delta+}$. При проведении на катализаторах Rh/AC реакции гидроформилирования этилена в пропаналь, которая протекает при участии СО и молекулярного водорода, как скорость реакции, так и селективность возрастают при наличии активных окисленных центров $Rh^{\delta+}$ [1].

Для выяснения механизма влияния реакционной среды на состояние нанесенных на углерод наночастиц металла (в том числе и родия) в качестве модельных объектов часто используют системы, приготовленные вакуумным напылением металлов на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [20, 21]. Благодаря хорошей проводимости графита при исследовании таких систем методом РФЭС достигаются наилучшие спектральные характеристики. Кроме того, в отличие от образцов, в которых в качестве носителя используются оксиды, возникает возможность проводить анализ линии O1s и исследовать поверхностные состояния кислорода, формируемые под воздействием реакционной среды. В пользу корректности использования таких модельных систем для исследования механизма действия реальных катализаторов свидетельствует похожее поведение частиц платины, нанесенных на ВОПГ и на Сибунит, при их обработке в NO₂ [22].

Ранее нами было обнаружено, что при взаимодействии модельной системы Pd/BOПГ с NO₂ при комнатной температуре углерод в составе ВОПГ окисляется, что приводит к разрушению >10 графеновых слоев с сохранением при этом у палладия металлического состояния [23, 24]. Было показано, что реакция окисления протекает при нанесении палладия как на исходный ВОПГ, отожженный в вакууме при 600°С [24], так и на ВОПГ, предварительно активированный травлением ионами аргона [23]. Полученный результат дает основание полагать, что частицы Pd могут служить катализатором низкотемпературного окисления сажи в выхлопных газах дизельных двигателей. Иная картина наблюдалась при исследовании модельных систем Pt/ВОПГ. Когда платина была нанесена на исходный ВОПГ, графит вступал в реакцию с NO₂ лишь в незначительной степени: при этом платина сохраняла металлическое состояние [24, 25]. При взаимодействии NO₂ с платиной, нанесенной на активированный ВОПГ, углерод окислялся в несколько большей степени, но и в этом случае структура поверхности графита не претерпевала серьезных изменений [26]. Частицы платины переходили при этом в окисленное состояние [25, 26]. Взаимодействие Ад и Аи, нанесенных на поверхность активированного ВОПГ, с NO_2 в аналогичных условиях также приводило к окислению частиц металлического серебра и золота до оксидов Ag_2O и Au_2O_3 с сохранением целостности структуры у графита [27, 28].

В настоящей работе с применением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследуется взаимодействие NO_2 с еще одним платиновым металлом — родием, нанесенным на ВОПГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РФЭ-спектры регистрировали с помощью фотоэлектронного спектрометра SPECS (Германия). Условия регистрации и обработки спектров подробно изложены в работах [23, 24]. Для изуче-

Сокращения: ВОПГ — высоко ориентированный пиролитический графит; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РЭМ — растровая электронная микроскопия; СТМ — сканирующая туннельная микроскопия; $E_{\rm CB}$ — энергия связи; $E_{\rm КИН}$ — кинетическая энергия; λ — длина свободного пробега электрона.



Рис. 1. РФЭ-спектры в регионе C1*s*, записанные для исходного ВОПГ (*1*), образца Rh-2, приготовленного напылением родия на ВОПГ, до (*2*) и после взаимодействия с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10^{-6} (*3*) и 10^{-5} мбар (*4*) в течение 30 мин, а также последующего прогрева Rh-2, обработанного в NO₂, в вакууме при 300°C (*5*): а – спектры в широком интервале энергий связи, включающем область регистрации поверхностного плазмона (~291 эВ); 6 – спектры в узком интервале энергий связи с разложением фотоэмиссионной линии C1*s* на компоненты.

ния морфологии поверхностного слоя образцов Rh/BOПГ применяли растровый электронный микроскоп Regulus 8230 ("Hitachi", Япония) с холодной автоэмиссией при величинах энергии электронов зонда (E_0), равных 15 и 20 кэB, в режиме вторичных электронов (ВЭ).

При проведении исследований в работе были использованы два образца Rh/BOПГ с близкими поверхностными концентрациями нанесенного родия, обозначенные как Rh-1 и Rh-2. Они были получены в камере подготовки спектрометра вакуумным напылением металлического родия на поверхность BOПГ, отожженную в вакууме при температуре 600°С в течение 30 мин. В РФЭспектрах образцов присутствовали только линии углерода и родия. Атомные отношения [Rh]/[C], рассчитанные для Rh-1 и Rh-2 из интенсивностей линий Rh3d и C1s с учетом факторов атомной чувствительности, взятых из справочника [29],

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

равны 0.025 и 0.022 соответственно. Образец Rh-1 был использован для исследования морфологии исходного состояния системы Rh/BOПГ методом РЭМ. Образец Rh-2 был подвергнут обработке в NO₂ в камере подготовки РФЭС спектрометра с последующей регистрацией спектров, после чего он также был изучен методом РЭМ. Диоксид азота получали термическим разложением нитрата свинца, применяя для этого источник, устройство и принцип работы которого описаны в работе [25]. Взаимодействие образца Rh/BOПГ с NO₂ осуществляли при комнатной температуре и давлениях 10^{-6} и 10^{-5} мбар.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны спектры региона C1*s* для исходного ВОПГ до (спектр *I*) и после напыления на его поверхность металлического родия в про-

цессе приготовления образца Rh-2 (спектр 2), а также спектры после взаимодействия полученного образца с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10^{-6} (спектр 3) и 10^{-5} (спектр 4) мбар. Спектры на рис. 1а представлены в широком интервале энергий связи, захватывающем область регистрации характерного для графита плазмона с $E_{\rm cB} \sim 291$ эВ. На рис. 16 приведены спектры, записанные в более узком интервале $E_{\rm cB}$, включающем в себя только фотоэмиссионные линии образца Rh-2, прореагировавшего с NO₂. Спектры 5 на рис. 1а и 16 зарегистрированы после нагрева в вакууме при 300°С образца, обработанного в NO₂.

В соответствии с литературными данными [30-34], в спектре 1 исходного ВОПГ присутствует одна узкая линия C1s с $E_{\rm cB} = 284.4$ эВ, которая имеет асимметричную форму с "хвостом", вытянутым в сторону больших энергией связи. На "хвосте" в районе ~291 эВ отчетливо проявляется плазмон, характерный для графита, обладающего упорядоченной трехмерной структурой [31–33, 35, 36]. Напыление родия до атомного отношения [Rh]/[C] = 0.022 не вызывает сколь-нибудь значительных изменений в спектре C1s (рис. 1a, спектр 2). После проведения реакции с NO₂ плазмон исчезает (спектры 3 и 4), что указывает на разрушение упорядоченной структуры в поверхностном слое графита. При этом спектр в районе регистрации фотоэмиссионных линий C1s приобретет сложную форму, которая может быть описана суперпозицией нескольких компонентов. Анализ формы спектров 3, 4 и 5 позволил выявить присутствие четырех компонентов с энергиями связи 284.4, ~285, ~287 и ~289 эВ (рис. 1б). Основываясь на литературных данных, указанные линии были отнесены, соответственно, sp²углероду в структуре графита [30-33, 35, 37-39], *sp*³-углероду, не связанному с атомами кислорода (связи С-С, С-Н) [32, 33, 35, 40], атомам углерода, связанным с кислородом одинарной связью (С-ОН, С-О-С), а также в составе карбонильной С=О [37, 40-43] и карбоксильной СООН групп [35, 37, 41, 42, 44-49]. При разложении спектров на компоненты с помощью программы XPSPeak [50] полагалось, что ширина и параметры асимметрии пика. отвечающего *sp*²-углероду. такие же, как в спектре исходного ВОПГ. Остальные компоненты были описаны симметричными пиками [51] с произвольно варьируемыми параметрами (энергия связи, ширина на половине высоты, интегральная интенсивность). Из сравнения спектров 3 и 4 видно, что с ростом давления NO₂ глубина превращения графита увеличивается; при этом относительный вклад образованных

в реакции поверхностных соединений углерода в спектр C1s возрастает от 0.60 до 0.68. Следует отметить, что в отличие от системы Pd/BOПГ, для которой после проведения взаимодействия с NO₂ в аналогичных условиях наблюдалось полное исчезновение линии sp^2 -углерода, принадлежащей графиту [24], в случае Rh/BOПГ данная линия видна в спектре, и интенсивность ее достаточно велика.

Из отношения интенсивностей пиков sp^2 -углерода, измеренных до (I_0) и после (I) взаимодействия образца Rh-2 с NO₂, с помощью выражения

$$d = \lambda \cos \theta \ln \left(I_0 / I \right) \tag{1}$$

была оценена толщина разрушенного слоя графита d. Здесь λ – длина свободного пробега в графите фотоэлектрона, эмитируемого с уровня C1s *sp*²-углерода; в соответствии с данными [52], она составляет 3.31 нм; θ – угол, под которым осуществляется регистрация фотоэлектронов анализатором спектрометра; в нашем случае $\theta = 0^{\circ}$ $(\cos\theta = 1)$. Для образца Rh-2, обработанного при давлении 10^{-6} и 10^{-5} мбар, *d* составляет ~4 и ~5 нм соответственно, что отвечает ~12 и ~15 графеновым слоям. Взаимодействие образца Рd/ВОПГ с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10^{-6} мбар приводит к тому, что *sp*²-углерод в спектре C1s не обнаруживается [24], что указывает на более глубокое разрушение поверхностного слоя графита.

После проведения реакции при давлении 10^{-5} мбар образец Rh-2 был прогрет в вакууме при 300°С (спектр 5 на рис. 1). В результате, с одной стороны, увеличилась интенсивность линии *sp*²-гибридного углерода и появился плазмон, а с другой стороны, упала интенсивность линий *sp*³-углерода и кислородсодержащих поверхностных соединений, так что их суммарный вклад в спектр C1*s* снизился до 38%.

На рис. 2 показаны спектры, записанные в регионе Rh3d для образца Rh-2 сразу после его приготовления (спектр *I*), после взаимодействия с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10⁻⁶ (спектр *2*) и 10⁻⁵ мбар (спектр *3*), а также после прогрева образца, обработанного в NO₂, в вакууме при 300°С (спектр *4*). Видно, что после обработки в NO₂ родий сохраняет металлическое состояние ($E_{\rm CB} = 307.3$ эВ). Форма линии также остается прежней, с характерной для металла асимметрией спин-орбитальных компонент. Единственное обнаруженное изменение в спектре Rh3d заключается в заметном уменьшении интенсивности сигнала, падающей после обра-



Рис. 2. РФЭ-спектры в регионе Rh3*d* образца Rh-2 до (*1*) и после взаимодействия с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10^{-6} (*2*) и 10^{-5} мбар (*3*) в течение 30 мин, а также последующего прогрева в вакууме при 300°C в течение 30 мин (*4*).

ботки при 10^{-6} и 10^{-5} мбар, соответственно, до 0.66 и 0.58 от величины в исходном образце. После прогрева в вакууме при 300°С (спектр 4) интенсивность возрастает, но лишь до 0.85 от своего первоначального значения.

На рис. З показан регион, в который попадают Оже-линии углерода, С-*KLL*, и родия, Rh- $M_{45}VV$ и Rh- $M_{45}N_{23}V$. По шкале абсцисс отложены значения кинетической энергии Оже-электронов, $E_{кин}$. Спектр 1 относится к исходному ВОПГ; в нем присутствуют только Оже-линии углерода, в том числе линия с $E_{кин} \sim 270$ эВ, отвечающая Ожепроцессу с участием π -электронов валентной зоны, который характерен для упорядоченной трехмерной структуры графита, образованной параллельно ориентированными слоями графена [53]. Эта линия сохраняется после напыления родия (спектр 2), но исчезает после обработок в NO₂ (спектры 3 и 4), что является еще одним аргумен-



Рис. 3. Оже-спектры родия и углерода, записанные для исходного ВОПГ (1), образца Rh-2 до (2) и после взаимодействия с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10^{-6} (3) и 10^{-5} мбар (4) в течение 30 мин, а также последующего прогрева в вакууме при 300°C в течение 30 мин (5).

том в пользу того, что взаимодействие с NO₂ приводит к разрушению поверхности графита. После прогрева в вакууме при 300°С линия с $E_{\text{кин}} \sim 270$ эВ снова обнаруживается в спектре 5 в виде плеча с меньшей интенсивностью, указывая на частичное восстановление структуры.

После напыления родия в спектре 2 появляются Оже-линии Rh- $M_{45}VV$ и Rh- $M_{45}N_{23}V$. Взаимодействие Rh/ВОПГ с NO₂ приводит, как и в случае с фотоэмиссионной линией Rh3d, к падению интенсивности Оже-линий родия, что особенно отчетливо проявляется для отдельно расположенной линии Rh- $M_{45}VV$ (рис. 3, спектры 2 и 3). После прогрева в вакууме при 300°С интенсивность линии Rh- $M_{45}VV$ увеличивается (спектр 4), но при этом не достигает первоначального значения, определенного для нее из спектра 1 до начала проведения реакции с NO₂. На рис. 4 для срав-



Рис. 4. Оже-линия родия Rh- $M_{45}VV$, записанная для образца Rh-2 после взаимодействия с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10⁻⁵ мбар (2), а также для Rh-фольги до (1) и после (3) образования на ней поверхностного оксида Rh₂O₃ в результате взаимодействия с NO₂ при 450°C и 10⁻⁴ мбар [54].

нения приведены Оже-линии Rh-M₄₅VV, запиобразца Rh-2 санные лля после его взаимодействия с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10^{-5} мбар (спектр 2), для массивного металлического родия в виде фольги (спектр 1) и для фольги после ее окисления в NO₂ в условиях образования трехмерной пленки поверхностного оксида Rh₂O₃ (спектр 3) [54]. Видно, что спектр 2 больше похож на спектр 1, нежели на спектр 3, что подтверждает факт сохранения частицами Rh в системе Rh/ВОПГ исходной металлической природы после взаимодействия с NO₂.

На рис. 5 показаны спектры, записанные в регионах O1s (рис. 5a) и N1s (рис. 5б) для образца Rh-2 сразу после приготовления (спектр 1), после взаимодействия с NO₂ (спектры 2 и 3) и последующего прогрева в вакууме при 300°С (спектр 4). В спектре 1 образца до реакции обнаружена очень слабая линия O1s с $E_{cB} = 532.2$ эB, которая может быть отнесена гидроксильным группам на поверхности ВОПГ [40]. После взаимодействия с NO2 эта линия исчезает и появляются две другие линии с *E*_{св} ~ 531.5 и ~ 533 эВ (рис. 5а, спектры 2 и 3); при этом в регионе N1s обнаруживается линия с $E_{\rm cB} \sim 400$ эВ (рис. 5б, спектры 2 и 3). Концентрации атомов кислорода и азота на поверхности образца, определенные из интенсивностей этих линий, невелики; они соответствует атомным отношениям [O]/[C] ~ 0.1 и [N]/[C] ~ 0.02. Если принять в расчет только атомы углерода в составе продуктов взаимодействия ВОПГ с NO₂, которым отвечают линии C1s с $E_{cB} \sim 287$ и ~289 эВ, то отношение [O]/[C] становится приблизительно равным 1. Величины энергий связи, определенные для линии N1s и менее интенсивной из линий O1s (531.5 эВ), позволяют отнести их адсорбированным молекулам NO_{ал} [55-61], образующимся на поверхности частиц родия в результате диссоциации молекул NO₂. Рассчитанное из интенсивностей этих линий атомное отношение [N]/[O] составляет ~1. Также близкой величиной энергии связи обладает линия N1s, принадлежащая связанным с углеродом атомам азота, которые могут возникнуть в результате встраивания их в графит с образованием поверхностных соединений со структурой пиррола [34, 36, 40, 62-65] или α-пиридона [40, 62-64]. Второй пик O1s с бо́льшей интенсивностью (~533 эВ) следует отнести кислородсодержащим фрагментам С-ОН, С-О-С и СООН, образующимся при окислении графита [44-46, 48, 62, 66]. После прогрева в вакууме при 300°С интенсивность линии N1s уменьшается в несколько раз (рис. 56, 4). Линия O1s с $E_{cB} = 531.4$ эВ исчезает, а вместо нее снова появляется линия с *E*_{св} ~ 532.2 эВ (рис. 5а, *4*). Наблюдаемые изменения можно связать с десорбцией молекул NO с поверхности родия [61, 67, 68].

На рис. 6 приведены изображения, полученные методом РЭМ для образца Rh-1 (атомное отношение [Rh]/[C] = 0.025) в исходном состоянии (рис. 6а-6в) и аналогичным образом приготовленного образца Rh-2 ([Rh]/[C] = 0.022), обработанного в NO₂ при комнатной температуре и давлении 10⁻⁵ мбар с последующим прогревом в вакууме при 300°С (рис. 6г, 6д). В образце Rh-1 частицы родия имеют округлую форму; их средний размер, определенный из гистограммы, представленной на рис. 6е, составляет ~3 нм. Частицы распределены по поверхности неравномерно: на рис. 6а и 6б отчетливо видно их концентрирование в области ступеней. Частицы обнаруживаются также на террасах, вероятно, в области расположения структурных дефектов. Похожее пространственное распределение частиц наблюдалось нами с помощью метода СТМ для платины, нанесенной на исходную поверхность ВОПГ [25]. Мы считаем, что такой характер распределения частиц Rh (а также и Pt) по поверхности ВОПГ обусловлен их слабым взаимодействием с носителем.

Для образца Rh-2, обработанного в NO_2 и прогретого в вакууме, были получены нечеткие изоб-



Рис. 5. Спектры O1s (а) и N1s (б) образца Rh-2 до (1) и после взаимодействия с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10^{-6} (2) и 10^{-5} мбар (3) в течение 30 мин, а также последующего прогрева в вакууме при 300°С в течение 30 мин (4).

ражения (рис. 6г, 6д). Тем не менее, на них видно, что характер распределения частиц Rh в плоскости, параллельной поверхности ВОПГ, не меняется: частицы по-прежнему сконцентрированы в области ступеней. Мы предполагаем, что наблюдаемая на рис. 6г и 6д картина обусловлена тем, что частицы инкапсулированы углеродом или продуктами его взаимодействия с NO₂. Ввиду нечеткости изображений определить размер частиц родия в образце Rh-2, обработанном в NO₂, не представляется возможным. После того как на образце Rh-2 были проведены исследования методом РЭМ, для него повторно были записаны РФЭ-спектры. За исключением появления линии O1s вследствие накопления на поверхности образца воды и других примесных молекул, адсорбирующихся при контакте с атмосферой, никаких других принципиальных изменений в состоянии Rh и ВОПГ обнаружено не было.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наряду с рассмотренной в настоящей работе системой Rh/BOПГ ранее нами было исследовано взаимодействие NO₂ при комнатной температуре с еще двумя платиновыми металлами — Pt [24, 25] и Pd [24], нанесенными на исходную поверхность BOПГ. По данным РФЭС поведение этих трех металлов одинаково только в том, что после реакции при комнатной температуре и давлениях ~ 10^{-6} – 10^{-5} мбар они остаются в металлическом состоянии. В то же время было установлено, что они существенно отличаются друг от друга в плане инициирования окисления графита, на поверхность которого были нанесены.

Хорошо известно, что исходный ВОПГ, отожженный в вакууме при высоких температурах ($\geq 600^{\circ}$ C), в области температур, близких к комнатной, химически инертен даже к таким сильным окислителям как NO₂. Взаимодействие ограничивается окислением атомов углерода в



Рис. 6. Микрофотографии поверхности ВОПГ, полученные методом РЭМ в режиме ВЭ при $E_0 = 15$ и 20 кэВ и различных увеличениях для образца Rh-1 (а—в) и для образца Rh-2, предварительно обработанного в NO₂ при комнатной температуре и давлении 10^{-5} мбар в течение 30 мин и затем прогретого в вакууме при 300°С в течение 30 мин (г, д); е – распределение частиц родия по размерам, полученное из центрального фрагмента участка поверхности, показанного на рис. 66, с использованием 80 частиц Rh.

области структурных дефектов поверхности ВОПГ [69].

При переходе к системе Pt/ВОПГ ситуация меняется несущественно [24, 25]: после обработ-

ки в NO₂ при давлении 4 × 10^{-6} мбар наблюдается появление некоторого количества кислорода, который связан с атомами углерода в поверхностные соединения с группами С–ОН, С–О–С и ности образца Pt/BOПГ при взаимодействии с NO_2 накапливается в ~6 раз больше кислорода [25]. Предполагается, что в этом случае окисляются главным образом атомы углерода, расположенные на границе раздела Pt—графит по периметру частиц платины.

Исключительно высокую активность в реакции окислении графита проявляет палладий [24]. Это выражается не только в появлении в РФЭспектре линий O1s, но также и в исчезновении из спектра C1s линии sp^2 -углерода, вместо которой возникают линии, принадлежащие sp^3 -углероду и поверхностным кислородсодержащим соединениям C_xO_y. Отмеченные изменения в спектре фотоэмиссионных линий C1s, а также исчезновение плазмона при ~291 эВ указывают на разрушение структуры верхних графеновых слоев. Из анализа интенсивностей Оже- и фотоэмиссионной линий палладия, было сделано заключение о том, что одновременно с окислением графита частицы Рd внедряются вглубь углеродного носителя [23, 24].

В настоящей работе показано, что родий также проявляет достаточно высокую активность в реакции окисления графита. В спектре C1s наблюдается уменьшение интенсивности линии sp²-углерода и появление линий *sp*³-углерода и кислородсодержащих соединений С_хО_v. Образование С_vO_v сопровождается возникновением соответствующих линий в спектре O1s. Толщина разрушенного слоя графита в результате взаимодействия образца Rh-2 с NO₂ при давлении 10^{-6} и 10^{-5} мбар, оцененная по падению интенсивности линии C1s от sp^2 -углерода, составила ~4 и ~5 нм соответственно. Здесь необходимо отметить, что степень превращения графита существенно меньше, чем в случае палладия. По оценкам, выполненным в работе [24], глубина области разрушений в образце Pd/BOПГ после его взаимодействия с NO₂ была существенно больше 5 нм, несмотря на то, что реакция проводилась при меньшем давлении (10⁻⁶ мбар), и атомное отношение [Pd]/[C] в этом образце, равное 0.0067, было меньше величины атомного отношения [Rh]/[C] (0.022) в рассматриваемом здесь образце Rh-2.

По аналогии с системой Pd/BOПГ был проведен анализ отношения интенсивностей линий родия в спектрах, зарегистрированных после различных обработок образца Rh-2, с целью получения информации о локализации частиц родия в

системе Rh/BOПГ. Для этой цели удобно использовать интенсивные линии $Rh-M_{45}VV$ и Rh3d с сильно различающимися кинетическими энергиями ($E_{\text{кин}} \sim 300$ и ~1180 эВ соответственно), а, следовательно, и величинами длины свободного пробега электронов, которые при прохождении через графит составляют $\lambda_{3d} \approx 3.25$ и $\lambda_{MVV} \approx 1.23$ нм [52]. После взаимодействия с NO2 отношение интенсивности Оже-линии Rh-M45VV к интенсивности фотоэмиссионной линии Rh3d, I_{MVV}/I_{3d}, уменьшается в ~4 раза. Поскольку $\lambda_{3d} > \lambda_{MVV}$, то для частиц родия нанометрового размера, сопоставимого по величине с λ_{3d} , λ_{MVV} , отношение интенсивностей I_{MVV}/I_{3d} должно быть больше отношения I^0_{MVV}/I^0_{3d} , характеризующего массивный родий, что и наблюдается в эксперименте. Если принять величину I_{MVV}^0 / I_{3d}^0 за единицу, то для на-ночастиц Rh нормированное отношение интенсивностей $RN = I_{MVV} \cdot I_{3d}^0 / I_{3d} \cdot I_{MVV}^0 > 1$. Очевидно, что с увеличением размера частиц RN должно уменьшаться, стремясь к 1. Действительно, величина RN составляет 1.35 для исходного образца Rh-2 и уменьшается после проведения взаимодействия с NO_2 при давлениях 10^{-6} и 10^{-5} мбар, однако при этом она в обоих случаях становится равной 0.35, т.е. существенно меньше ожидаемой величины. Следовательно, укрупнение частиц Rh не является основной причиной изменений, происходящих с интенсивностями линий родия. Мы предполагаем, что, как и в случае с палладием, частицы Rh после реакции оказываются покрытыми углеродом или продуктами его взаимодействия с NO₂ вследствие внедрения частиц в объем графита или инкапсулирования. Эмиссия электронов из частиц родия экранируется материалом носителя, причем в тем большей степени, чем толще углеродная пленка и чем меньше λ. В силу того, что $\lambda_{MVV} < \lambda_{3d}$, Оже-электроны экранируются сильнее, чем фотоэлектроны, что также объясняет уменьшение *RN* после проведения реакции; причем в этом случае данное отношение может достигать значений <1. Нечеткие изображения, полученные методом РЭМ при исследовании образца Rh-2, обработанного в NO₂ (рис. 6г, 6д), также указывают на то, что частицы родия покрыты пленкой инородного материала. Прогрев образца при 300°С в вакууме приводит к тому, что RN возрастает до 0.7, но при этом остается примерно вдвое меньше исходного значения до обработки образца в NO₂. Одновременно с этим наблюдается значительное уменьшение интенсивности пиков O1s кислорода (рис. 5а), а из спектра C1s исчезают линии кислородсодержащих соединений углерода (рис. 1). Можно предположить, что при прогреве окисленного образца происходит частичное разрушение экранирующей пленки, приводящее к удалению карбонильных и карбоксильных фрагментов, которые входят в состав пленки наряду с аморфным углеродом.

При исследовании Rh/BOПГ, как и для системы Pd/BOПГ, в РФЭ-спектрах после взаимодействия с NO₂ было обнаружено появление линии N1s с энергией связи ~400 эВ (рис. 5б). Судя по величине атомного отношения [N]/[C] = 0.012, концентрация азота, накапливаемого на поверхности образца Rh-2, значительно больше, чем в случае образцов Pd/BOПГ ([N]/[C] = 0.003 [24]). Как уже было упомянуто выше, линия N1s с энергией связи ~400 эВ может принадлежать, с одной стороны, молекулам NO, адсорбированным на поверхности частиц родия [55-61], и, с другой стороны, атомам азота, связанным с атомами углерода в области разрушений ВОПГ в структурах, аналогичных пирролу [34, 36, 40, 62–64] и α-пиридону [40, 62-64]. Прогрев при 300°С приводит к уменьшению интенсивности линии N1s более чем в 2 раза, а также ее уширению и небольшому смещению в сторону меньших энергий связи (рис. 5б). Изменения в спектре N1s, по-видимому, можно связать с десорбцией NO_{ал}, что наблюдалось при прогреве образцов массивного родия до температур ~150-200°С [59, 67, 70, 71]. Оставшийся после прогрева азот можно отнести атомам N в структуре пиррола и/или α-пиридона, которые, как известно, обладают достаточно высокой термической стабильностью и сохраняются в условиях пиролиза вплоть до 600 и 500°С соответственно [63].

Таким образом, для описания механизма окисления графита при взаимодействии Rh/BOПГ и Рd/ВОПГ с NO₂ может быть предложена следующая схема. При комнатной температуре молекулы NO_2 легко диссоциируют на NO_{ag} и O_{ag} как на Rh [72], так и на Pd [73, 74]. Атомы О_{ал} внедряются в приповерхностную область частицы металла с дальнейшим перемещением в объем и движением в направлении границы раздела с графитом, где и происходит их участие в реакции окисления углерода. Показано, что растворение кислорода в палладии протекает легко [75-80], что и обуславливает его высокую активность в реакции окислении графита до степеней превращения более глубоких, чем в случае родия и платины. В теоретической работе [81] был выполнен расчет энергии активации перемещения атома кислорода из адсорбированного состояния на поверхности (111) металлических Pd, Rh и Pt в приповерхностный слой, и было показано, что эта величина имеет существенно меньшее значение на Pd (155 кДж/моль), чем на Rh (183 кДж/моль) и Pt (191 кДж/моль). Скорость диффузии растворенных атомов кислорода в объеме металлического палладия также достаточно велика [78, 80].

Хорошо известно, что в родии также способен образовываться приповерхностный кислород [82–85]. Тем не менее, существуют определенные факторы, которые затрудняют процесс окисления графита при комнатной температуре при участии в нем родия вместо палладия. Так, диссоциативная адсорбция NO2 на поверхности родия протекает с высокой скоростью, а образующиеся молекулы NO десорбируются только после нагрева до температур ≥150°С [59, 67, 70, 71], вследствие чего при комнатной температуре вся поверхность родия быстро заполняется NO_{ал}. Свидетельством тому служит обнаружение в РФЭспектре линий N1s и O1s с энергиями связи 400.0 и 531.4 эВ соответственно (рис. 5). Поверхность родия, заблокированная молекулами NO_{ал}, не способна к диссоциации NO2, ад и NOад из-за отсутствия на ней свободных адсорбционных мест, требуемых для размещения атомов кислорода, вследствие чего процесс окисления графита в системе Rh/ВОПГ прекращается.

Сильная адгезия частиц палладия к поверхности ВОПГ, по-видимому, также способствует проявлению им более высокой активности по сравнению с двумя другими платиновыми металлами в реакции окисления графита молекулами NO2 при комнатной температуре. Прочное связывание палладия с графитом приводит к равномерному заполнению поверхности ВОПГ частицами Pd (рис. 1 в работе [24]), тогда как для слабее взаимодействующих родия и платины наблюдается преимушественное заселение ступеней и дефектов на террасах (см. рис. 6 в настоящей работе и рис. 1а в работах [24, 25]). В подтверждение сказанному можно упомянуть работу [86], в которой было показано, что прочная адгезия частиц СоО к поверхности ВОПГ выступает одним из основных факторов, обеспечивающих эффективное окисление графита при взаимодействии системы СоО/ВОПГ с кислородом при комнатной температуре и давлении 10⁻³-1 мбар.

В завершении обсуждения необходимо отметить остающийся открытым вопрос: каким образом формирование углеродной пленки на поверхности частиц родия сочетается с возможностью заполнения ее молекулами NO_{an} ? Ответ на него требует проведения дополнительных исследований. В настоящий момент можно предположить, что экранирующая пленка не является сплошной, и имеются участки поверхности, доступные для диссоциативной адсорбции NO_2 с образованием NO_{aq} . Возможно также, что инкапсулируются углеродом частицы Rh, уже содержащие на своей поверхности прочно удерживаемые ею молекулы NO_{aq} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на результатах исследований, проведенных в настоящей работе, можно сделать следующие выводы:

1. Нанесение родия методом вакуумного напыления на поверхность ВОПГ, предварительно отожженную при 600°С, приводит к формированию частиц металлического Rh размером от 2 до 5 нм. Значительная часть частиц концентрируется в области ступеней.

2. Взаимодействие системы Rh/BOПГ с NO₂ при комнатной температуре и давлении $10^{-6}-10^5$ мбар ведет к окислению нескольких графеновых слоев, что сопровождается разрушением упорядоченной трехмерной структуры графита на глубину 4–5 нм. В этом отношении по своему поведению Rh/BOПГ напоминает Pd/BOПГ, хотя степень превращения графита во втором случае значительно больше. Предположительно в системе Rh/BOПГ процесс тормозится по причине насыщения поверхности родия прочно связанными молекулами NO_{ад}, что препятствует диссоциации NO₂ и образованию активных атомов кислорода.

3. После проведения реакции с NO₂ частицы родия остаются в исходном металлическом состоянии, однако происходит их внедрение в приповерхностный слой графита либо инкапсулирование углеродом или продуктами его окисления.

4. Из сравнения результатов исследования, полученных для систем Rh/BOПГ, Pd/BOПГ и Pt/BOПГ, следует, что в реакции окисления графита молекулами NO₂ при комнатной температуре металлы выстраиваются в ряд активности: Pd > > Rh > Pt.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного поль-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

зования "Национальный центр исследования катализаторов" (рентгеновский фотоэлектронный спектрометр SPECS и растровый электронный микроскоп Hitachi Regulus 8230).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kainulainen T.A., Niemela M.K., Krause A.O.I. // J. Mol. Cat. A: Chem. 1999. V. 140. P. 173.
- Ukisu Y., Miyadera T. // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 81. P. 305.
- Стахеев А.Ю., Ткаченко О.Р., Клементьев К.В., Grünert W., Брагина Г.О., Машковский И.С., Кустов Л.М. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 122.
- 4. *Делий И.В., Симакова И.Л. //* Изв. Акад. Наук, сер. хим. 2008. Т. 57. С. 2020.
- Deliy I.V., Simakova I.L., Ravasio N., Psaro R. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 357. P. 170.
- 6. Chatterjee M., Ishizaka T., Suzuki A., Kawanami H. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 4567.
- 7. Hattori T., Ida T., Tsubone A., Sawama Y., Monguchi Y., Sajiki H. // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 2492.
- Kordouli E., Kordulis Ch., Lycourghiotis A., Cole R., Vasudevan P.T., Pawelec B., Fierro J.L.G. // Mol. Catal. 2017. V. 441. P. 209.
- Monguchi Y., Mizuno M., Ichikawa T., Fujita Y., Murakami E., Hattori T., Maegawa T., Sawama Y., Sajiki H. // J. Org. Chem. 2017. V. 82. P. 10939.
- Katayama Y., Aoyagi M., Matsumoto T., Harada H., Simion A.M., Egashira N., Mitoma Y., Simion C. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 24. P. 591.
- 11. Song S., Wang Y., Yan N. // Molec. Cat. 2018. V. 454. P. 87.
- 12. Althikrallah H., Kunstmann-Olsen C., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1171.
- 13. Martin-Martinez M., Rodriguez J.J., Baker R.T., Gymez-Sainero L.M. // Chem. Eng. J. 2020. V. 397. P. 125479.
- 14. Prasad K.V., Chaudhari R.V. // J. Cat. 1994. V. 145. P. 204.
- 15. Matsumoto K., Dougomori K., Tachikawa S., Ishii T., Shindo M. // Org. Lett. 2014. V. 16. P. 4754.
- Matsumoto K., Yoshida M., Shindo M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 5272.
- Sawama Y., Asai S., Monguchi Y., Sajiki H. // Chem. Rec. 2016. V. 16. P. 261.

- Wilde C.A., Ryabenkova Y., Firth I.M., Pratt L., Railton J., Bravo-Sanchez M., Sano N., Cumpson P.J., Coates P.D., Liu X., Conte M. // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 570. P. 271.
- 19. Matsumoto K., Kobayashi Y., Hirokane T., Yoshida M. // Chem. Pharm. Bull. 2020. V. 68. P. 167.
- 20. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 167.
- Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвирин И.П., Вацадзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А. и др. // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 885.
- Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Vovk E.I., Simonov P.A., Gerasimov E.Yu., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 428. P. 972.
- Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. С. 568.
- Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. С. 893.
- 25. Калинкин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. С. 371.
- 26. Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Нартова А.В., Калинкин А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 631.
- Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Бухтияров А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 785.
- Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Клембовский И.О., Сорокин А.М., Гладкий А.Ю., Бухтияров В.И. // ЖСХ. 2018. Т. 59. С. 1785.
- 29. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Co, 1992.
- Schnyder B., Alliata D., Kotz R., Siegenthaler H. // Appl. Surf. Sci. 2001.V. 173. P. 221.
- 31. Yang D.-Q., Sacher E. // Surf. Sci. 2002. V. 504. P. 125.
- 32. Rousseau B., Estrade-Szwarckopf H., Thomann A.-L., Brault P. // Appl. Phys. A. 2003. V. 77. P. 591.
- Blume R., Rosenthal D., Tessonnier J.-P., Li H., Knop-Gericke A., Schlogl R. // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 2871.
- Susi T., Pichler T., Ayala P. // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P.177.
- 35. Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 8932.

- Favaro M., Agnoli S., Perini L., Durante C., Gennaro A., Granozzi G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 2923.
- Utsumi S., Honda H., Hattori Y., Kanoh H., Takahashi K., Sakai H., Abe M., Yudasaka M., Iijima S., Kaneko K. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 5572.
- Demoisson F, Raes M., Terryn H., Guillot J., Migeon H.-N., Reniers F // Surf. Interface Anal. 2008. V. 40. P. 566.
- Sandhu J., Chauhan A.K.S., Govind. // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. P. 3503.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R. // Catal. Today. 2010.
 V. 150. P. 2.
- 41. Wang Z.-M., Kanoh H., Kaneko K., Lu G.Q., Do D. // Carbon. 2002. V. 40. P. 1231.
- 42. *Fu C., Zhao G., Zhang H., Li S. //* Int. J. Electrochem. Sci. 2013. V. 8. P. 6269.
- 43. Saravanan M., Girisun T.C.S., Rao S.V. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 9929.
- Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Anson A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fierro J.L.G., Maser W.K. // Carbon. 2003. V. 41. P. 2247.
- 45. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R.D., Stankovich S., Jung I., Field D.A., Ventrice C.A., Ruoff R.S. // Carbon. 2009. V. 47. P. 145.
- 46. Hou S., Su S., Kasner M.L., Shah P., Patel K., Madarang C.J. // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 501. P. 68.
- Ganguly A., Sharma S., Papakonstantinou P., Hamilton J. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 17009.
- Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 2014. V. 195. P. 145.
- Jena G., Vanithakumari S.C., Thinaharan C., George R.P., Mudali U.K. // J. Bio. Tribol. Corrosion. 2018. V. 4. P. 20.
- 50. http://xpspeak.software.informer.com/4.1/
- Haerle R., Riedo E., Pasquarello A., Baldereschi A. // Phys. Rev. B. 2001. V. 65. P. 045101.
- 52. Shinotsuka H., Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. // Surf. Interf. Anal. 2015. V. 47. P. 871.
- 53. Dementjev A.P., Ivanov K.E., Tsyvkunova E.A. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 357. P. 1434.
- 54. Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. С. 798.
- 55. Baird R.J., Ku R.C., Wynblatt P. // Surf. Sci. 1980. V. 97. P. 346.
- 56. Baraldi A., Dhanak V.R., Kiskinova M., Rosei R. // Appl. Surf. Sci. 1994. V. 78. P. 445.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

- Lizzit S., Baraldi A., Cocco D., Comelli G., Paolucci G., Rosei R., Kiskinova M. // Surf. Sci. 1998. V. 410. P. 228.
- Saito T., Esaka F., Furuya K., Kikuchi T., Imamura M., Matsubayashi N., Shimada H. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 1998. V. 88–91. P. 763.
- Bondino F., Comelli G., Baraldi A., Vesselli E., Rosei R., Goldoni A., Lizzit S. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 12534.
- Requejo F.G., Hebenstreit E.L.D., Ogletree D.F., Salmeron M. // J. Catal. 2004. V. 226. P. 83.
- 61. Nakamura I., Kobayashi Y., Hamada H., Fujitani T. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 3235.
- Stanczyk K., Dziembaj R., Piwowarsca Z., Witkowski S. // Carbon. 1995. V. 33. P. 1383.
- 63. Pels J.R., Kapteijn F., Moulijn J.A., Zhu Q., Thomas K.M. // Carbon. 1995. V. 33. P. 1641.
- 64. Biniak S., Szymanski G., Siedlewski J., Swiatkowski A. // Carbon. 1997. V. 35. P. 1799.
- 65. *Ghosh B., Sarma S., Pontsho M., Ray S.C. //* Diamond Relat. Mater. 2018. V. 89. P. 35.
- Kostecki R., Schnyder B., Alliata D., Song X., Kinoshita K., Kotz R. // Thin Solid Films. 2001. V. 396. P. 36.
- 67. *Root T.W., Schmidt L.D., Fisher G.B.* // Surf. Sci. 1983. V. 134. P. 30.
- Jansen M.M.M., Caniaz O., Nieuwenhuys B.E., Niemantsverdriet J.W.H. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 16239.
- 69. Sjovall P., So S.K., Kasemo B., Franchy R., Ho W. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 172. P. 125.
- Campbell C.T., White J.M. // Appl. Surf. Sci. 1978. V. 1. P. 347.
- Schmatloch V., Kruse N. // Surf. Sci. 1992. V. 269/270. P. 488.

- Jirsak T., Dvorak J., Rodriguez J.A. // Surf. Sci. 1999.
 V. 436. P. L683.
- Wickham D. T., Banse B.A., Koel B.E. // Surf. Sci. 1991. V. 243. P. 83.
- 74. Zheng G., Altman E.I. // Surf. Sci. 2000. V. 462. P. 151.
- 75. *Heras J.M., Estiu G., Viscido L. //* Thin Solid Films. 1990. V. 188. P. 165.
- 76. *Stara I., Nehasil V., Matolin V. //* Surf. Sci. 1995. V. 331–333. P. 173.
- Leisenberger F.P., Koller G., Sock M., Surnev S., Ramsey M.G., Netzer F.P., Klotzer B., Hayek K. // Surf. Sci. 2000. V. 445. P. 380.
- Han J., Zemlyanov D.Y., Ribeiro F.H. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 2752.
- Nagarajan S., Thirunavukkarasu K., Gopinath C.S. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 7385.
- Супрун Е.А., Саланов А.Н. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 98.
- German E.D., Sheintuch M., Kuznetsov A.M. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 15326.
- Farber R.G., Turano M.E., Oskorep E.C.N., Wands N.T., Juurlink L.B.F., Killelea D.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 164002.
- Wider J., Greber T., Wetli E., Kreutz T.J., Schwaller P., Osterwalder J. // Surf. Sci. 1998. V. 417. P. 301.
- 84. Monine M.I., Schaak A., Rubinstein B.Y., Imbihl R., Pismen L.M. // Catal. Today. 2001. V. 70. P. 321.
- Gibson K.D., Killelea D.R., Sibener S.J. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 14977.
- Morales C., Díaz-Fernández D., Mossanek R.J.O., Abbate M., Méndez J., Pérez-Dieste V., Escudero C., Rubio-Zuazo J., Prieto P., Soriano L. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 509. P. 145118.

Room Temperature Interaction of NO₂ with Rhodium Nanoparticles Supported on the Surface of Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)

M. Yu. Smirnov^{1, *}, A. V. Kalinkin¹, A. N. Salanov¹, A. M. Sorokin¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

¹Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia *e-mail: smirnov@catalvsis.ru

Samples of rhodium nanoparticles on the surface of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) were prepared by vacuum deposition and their interaction with nitrogen dioxide was studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). In the initial state, rhodium metal particles with a size of $\sim 2-5$ nm are collected in aggregates localized on steps, as well as on terraces, probably, near structural defects. After treatment in NO₂ at room temperature and pressures of 10^{-6} and 10^{-5} mbar, oxidation of carbon is observed, accompanied by the destruction of 12–15 graphene layers on the HOPG sur-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

СМИРНОВ и др.

face. Under these conditions, rhodium retains its metallic state, and the Rh particles become encapsulated with carbon. The behavior of Rh/HOPG system under its interaction with NO_2 was compared with that observed for Pt and Pd nanoparticles deposited on the graphite surface.



Keywords: rhodium, palladium, platinum, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), NO₂, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) УДК 544.47

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В НАНЕСЕННЫХ НА АЛЮМООКСИДНЫЙ НОСИТЕЛЬ МЕДНОМОЛИБДАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ГОРЕНИЯ САЖИ

© 2021 г. Е. В. Романова^{а,} *, А. В. Нам^b, Т. С. Харламова^{а,} **

^аФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

^bЗАО БИОКАД, ул. Связи, 34, пос. Стрельна, Санкт-Петербург, 198515 Россия *e-mail: evgenia.soltys@mail.ru **e-mail: kharlamova83@gmail.com

Поступила в редакцию 17.01.2021 г.

После доработки 12.04.2021 г. Принята к публикации 26.04.2021 г.

Исследованы особенности формирования фазового состава медномолибдатных катализаторов, нанесенных на алюмооксидный носитель, и их реакционная способность в модельной реакции окисления сажи. Образцы катализаторов были получены методом пропитки по влагоемкости водными растворами предшественников наносимых компонентов. При приготовлении варьировали порядок введения компонентов, их мольное отношение и содержание. Катализаторы изучали методами РФА, ЭСДО и ТПВ-H₂. Показано, что на формирование фазового состава нанесенных образцов и, как следствие, их каталитическую активность существенное влияние оказывает порядок введения наносимых компонентов в результате их взаимодействия с носителем.



Ключевые слова: окисление сажи, сажевые фильтры, молибдаты меди, оксид алюминия, нанесенные катализаторы

DOI: 10.31857/S0453881121050087

введение

Двигатели внутреннего сгорания – дизельные и бензиновые с прямым впрыском – находят широкое применение благодаря их высокой эффективности, долговечности и низкой концентрации выбросов СО и углеводородов. Тем не менее, выхлопные газы, образующиеся при работе дизельных двигателей и, в первую очередь, содержашиеся в них частицы сажи и оксиды азота, остаются основной проблемой с точки зрения окружающей среды и здоровья [1, 2]. Для эффективной очистки выхлопных газов от частиц сажи в современных автомобилях широко используют сажевые фильтры с каталитическим покрытием [3]. Ряд катализаторов на основе благородных металлов и оксидов неблагородных металлов, имеющих различный состав и структурные характеристики, были исследованы для окисления сажи [3].

Катализаторы окисления сажи наносят в виде слоя на поверхность пористого керамического блока, как правило, с сотовой структурой, образованной продольными параллельными каналами, действующего как фильтр твердых частиц [3, 4]. К одним из основных преимуществ керамических блоков по сравнению с обычными порошковыми или гранулированными катализаторами относится низкое сопротивление в газовом потоке из-за большой открытой фронтальной поверхности, которая может быть > 70%. В качестве материала блока используют материалы со значительной механической прочностью, стабильностью при высоких температурах и температурных скачках, низким коэффициентом теплового расширения. Наиболее предпочтительными материалами блока являются кордиерит $(2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2)$, карбид кремния (SiC), муллит (Al₂SiO₅), титанат алюминия (Al₂TiO₅) [3, 4]. Один из недостатков монолитных блоков – их низкая удельная поверхность (менее $2 \text{ м}^2/\Gamma$), что не позволяет обеспечить необходимую адгезию каталитического слоя, высокую дисперсность и как следствие развитую удельную поверхность наносимого катализатора, а также предотвратить спекание частиц катализатора в условиях эксплуатации сажевых фильтров. Для решения указанных проблем используют нанесение на поверхность монолита слоя пористого материала-носителя, например, оксида алюминия (удельная поверхность 100–300 м²/г) [3, 4].

Помимо высокой активности в окислении сажи катализатор должен быть устойчивым к дезактивации в условиях эксплуатации сажевых фильтров. Причинами дезактивации катализаторов в сажевых фильтрах являются их термическая нестабильность (температура внутри фильтра может подниматься до 1000-1100°С) и химическое отравление [3]. Химическое взаимодействие с соединениями серы, присутствующими в топливе, и фосфора, входящими в состав смазочных материалах. может вызвать серьезное отравляющее воздействие на катализатор. Дезактивация катализаторов на основе оксида церия, наиболее перспективных в качестве альтернативы дорогостоящим платиновым катализаторам, остается основным недостатком, препятствующим их применению в промышленных масштабах. В этой связи могут быть интересны катализаторы на основе молибдатов меди, проявляющих каталитическую активность в окислении как сажи [5-10], так и соединений серы, в частности, (CH₃)₂S₂ и CH₃SH [11, 12]. В работах [5-10] были исследованы массивные молибдаты меди, полученные различными способами, в том числе твердофазным синтезом, кристаллизацией из раствора, осаждением, зольгель-синтезом и экстракционно-пиролитическим методом (ЭПМ). Во всех случаях наблюдается снижение температуры горения сажи в присутствии молибдатов меди по сравнению с нека-130-230°C талитическим горением на в зависимости от метода приготовления катализатора, типа модельной сажи и условий эксперимента. При этом отмечалось, что каталитическая активность молибдатов меди выше, чем индивидуальных оксидов меди и молибдена. Например. в работе [5] наблюдали снижение температуры горения модельной сажи Printex U при нагреве со скоростью 5 град/мин в потоке воздуха от 600 до 532°С для СиО, до 466°С – для МоО₃ и до 438°С - для Cu₃Mo₂O₉. В работе [8] температура горения модельной сажи ГОСТ 12222-78, марка Б, при нагреве со скоростью 5 град/мин в потоке воздуха падала с 630 до 425°С для МоО₃ и до 404°С – для СиМоО_х, полученных экстракционно-пиролитическим методом. Исследования массивных молибдатов меди позволили выявить, что формирование активного состояния катализаторов связано с образование фаз $Cu_{4-x}Mo_3O_{12}$ и $Cu_6Mo_5O_{18}$ в результате фазовых и структурных превращений исходных молибдатов меди в условиях реакционной среды [7–10]. В то же время использование молибдатов меди в качестве катализаторов в

Сокращения и обозначения: РФА – ренгенофазовый анализ, ЭСДО – электронная спектроскопия диффузионного отражения; ТПВ-H₂ – температурно-программированное восстановление водородом; ЭПМ – экстракционно-пиролитический метод; ПСГ – полимерно-солевой гель; СТА – синхронный термический анализ; ТФС – твердофазный синтез; БВ – базальтовое волокно; БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера; п. п. – полоса отражения.

сажевых фильтрах подразумевает их нанесение на поверхность слоя пористого материала-носителя, что требует проведения дополнительных исследований нанесенных систем.

В работах [13, 14] были изучены каталитические свойства молиблатов меди, нанесенных на базальтовое волокно. В работе [13] показана высокая активность медномолибдатных каталитических покрытий, сформированных на базальтовом волокне в окислении сажи, и их устойчивость к высокотемпературному воздействию SO₂ и паров воды. Однако адгезия активной фазы к поверхности волокон зависела от метода приготовления: наблюдалось полное отслоение CuMoO₄покрытия, нанесенного ЭПМ, в то время как покрытие, сформированное с использованием полимерно-солевого геля (ПСГ) и состоящее из железомолибдатного промежуточного слоя и фаз $CuMoO_4$, $Cu_3Mo_2O_9$ и $Fe_xCu_{3-x}Mo_2O_9$, обеспечивало высокую адгезию [13, 14].

В представленной работе исследовано формирование медномолибдатных катализаторов, нанесенных на модельный алюмооксидный носитель — более традиционный материал, применяемый в качестве пористого слоя в монолитных сажевых фильтрах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

Нанесенные молибдаты меди с различным мольным соотношением Си: Мо (1:1и3:2) синтезировали методом последовательной пропитки по влагоемкости алюмооксидного носителя водными растворами $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ И Cu(NO₃)₂·3H₂O. В качестве носителя использовали оксид алюминия марки АОК-63-22 (АО СКТБ "Катализатор"), предварительно прокаленный при 700°С в течение 6 ч. Было получено две серии образцов, отличающиеся порядком введения активных компонентов. Промежуточные и конечные образцы сушили при 150°C в течение 12 ч, а затем прокаливали при 700°С в течение 4 ч. Минимальное содержание компонентов в пересчете на МоО3 соответствовало монослойному покрытию носителя оксидом молибдена (из расчета 4 атома Мо/нм² [15]).

Исследование образцов

Изучение структурных характеристик полученных образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

удельной поверхности и пористости TriStar II 3020 ("Місготегіtісs", США). Значения удельной поверхности определяли многоточечным методом БЭТ по спрямлению изотермы адсорбции в диапазоне P/P_0 от 0.05 до 0.30. Перед началом экспериментов образцы подвергали дегазации в вакууме при 200°С в течении 2 ч с использованием дегазатора VacPrep 061 ("Micromeritics", США).

Фазовый состав приготовленных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре MiniFlex ("Rigaku", Япония) с монохроматизиованным Си K_{α} -излучением ($\lambda = 1.5418$ Å). Условия съемки: скорость сканирования – 2 град/мин, диапазон углов 2 $\theta = 10^{\circ}$ – 60° . Полученные дифрактограммы анализировали с применением базы данных PCPDFWIN.

Исследование химического состояния катионов меди в катализаторах проводили методом электронной спектроскопии диффузионного отражения (ЭСДО) с помощью спектрофотометра Agilent Cary 100 ("Agilent Technologies", США) с использованием базовой линии стандарта отражения MgO.

Восстановление нанесенных CuO-MoO₃-систем изучали методом температурно-программированного восстановления водородом (TПВ-H₂) на хемосорбционном анализаторе Chemisorb 2750 ("Micromeritics", CША) с детектором по теплопроводности. Эксперименты TПВ-H₂ осуществляли в смеси 10 об. % H₂ в аргоне со скоростью потока 20 мл/мин в температурном диапазоне от 25 до 700°C со скоростью нагрева 5 град/мин. Перед проведением опытов образцы подвергали предварительной окислительной обработке в потоке воздуха (20 мл/мин) в режиме температурнопрограммированного окисления со скоростью нагрева 10 град/мин до 700°C с последующей выдержкой при 700°C в течение 30 мин.

Каталитическую активность образцов исследовали в модельной реакции окисления сажи методом синхронного термического анализа (СТА) с помощью анализатора STA 449 F1 Jupiter ("NETZSCH", Германия). Образцы, смешанные с модельной сажей (Carbon Black, "Micromeritics", США) в соотношении 1 : 20, помещали в алюмооксидные тигли и нагревали в камере анализатора в атмосфере смеси аргона (20 мл/мин) и воздуха (50 мл/мин) в температурном интервале от 50 до 800°C со скоростью 10 град/мин. В ходе эксперимента проводили анализ изменения массы и тепловых потоков, а также выделяющихся газов (H₂O, m/z = 18, CO₂, m/z = 44) в потоке с применением совмещенного квадрупольного масс-спектрометра OMS 403 D Aëolos ("NETZSCH", Германия). Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus® Sofraware.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Алюмооксидный носитель

Алюмооксидный носитель, используемый для приготовления катализаторов, по данным РФА представляет собой смесь различных модификаций алюминия: дисперсных фаз γ - и θ -Al₂O₃ и хорошо окристаллизованной фазы α-Al₂O₃ (рентгенограмма аналогична рентгенограмме MoO₃/Al₂O₃ образца на рис. 1, не приведена для краткости). Согласно результатам низкотемпературной адсорбции азота алюмооксидный носитель, прокаленный при 700°С в течение 6 ч, характеризуется площадью удельной поверхности в интервале 35.7-53.0 м²/г и объемом пор 0.168-0.193 см³/г. Относительно низкая удельная поверхность носителя на основе оксида алюминия марки АОК-63-22 обусловлена фазовым переходом метастабильных модификаций оксида алюминия, характеризующихся высокой дисперсностью, в термодинамически стабильный α-Al₂O₃ при длительном прокаливании при 700°С.

Влияние порядка введения компонентов и их соотношения на фазовый состав образцов

В табл. 1 представлены текстурные характеристики и фазовый состав поверхности по данным различных методов исследования для образцов катализаторов, отличающихся мольным отношением Cu: Мо и порядком введения компонентов при их приготовлении: 1) нанесение на первой стадии MoO₃ с последующим введением CuO -**CuO/MoO₃-Al₂O₃(Cu: Mo)**; 2) введение на первой стадии CuO с последующим введением MoO₃ -MoO₃/CuO-Al₂O₃(Cu: Mo). Расхождения в содержании компонентов в образцах с одинаковым мольным отношением Си : Мо, но полученных разными способами, обусловлены различием величины удельной поверхности (S_{уд}) носителя, используемого для синтеза соответствующих катализаторов. Введение компонентов сопровождается заметным снижением $S_{\rm vir}$ и объема пор ($V_{\rm nop}$) образцов, особенно в случае последовательного нанесения сначала CuO, а затем MoO₃.

Фазовый состав и химическое состояние компонентов, нанесенных на поверхность алюмооксидного носителя, в промежуточных однокомпонентных и конечных двухкомпонентных образцах были исследованы методами РФА и ЭСДО. На рис. 1 представлены рентгенограммы промежу-



Puc. 1. Рентгенограммы однокомпонентных и полученных на их основе двухкомпонентных образцов с различным отношением Cu : Mo: a – MoO₃/Al₂O₃ (*1*), CuO/MoO₃–Al₂O₃(3 : 2) (*2*), CuO/MoO₃–Al₂O₃(1 : 1) (*3*); 6 – CuO/Al₂O₃ (*1*), MoO₃/CuO-Al₂O₃(1 : 1) (*2*), MoO₃/CuO-Al₂O₃(3 : 2) (*3*). Обозначения: • – Cu₃Mo₂O₉, $\alpha - \alpha$ -Al₂O₃, $\gamma - \gamma$ -Al₂O₃, $\theta - \theta$ -Al₂O₃.

Образец	Содержание, мас. %		$\mathbf{S} = \mathbf{x}^2 / \mathbf{z}$	V	Фарария аралар жараларын алты
	CuO	MoO ₃	З _{уд} , м /Т	<i>v</i> _{пор} , СМ ⁻ /Г	Фазовый состав поверхности
Al ₂ O ₃ *	-	_	49.1	0.193	_
CuO/MoO ₃ -Al ₂ O ₃ (1:1)	2.5	4.6	16.4	0.164	Cu ₃ Mo ₂ O ₉ , Al ₂ (MoO ₄) ₃ , CuO
CuO/MoO ₃ -Al ₂ O ₃ (3 : 2)	3.6	4.3	16.5	0.170	Cu ₃ Mo ₂ O ₉ , Al ₂ (MoO ₄) ₃ , CuO
Al ₂ O ₃ *	_	_	37.1	0.168	_
MoO ₃ /CuO–Al ₂ O ₃ (1:1)	1.9	3.4	7.5	0.041	Cu ₃ Mo ₂ O ₉ , CuAl ₂ O ₄ , MoO _{3(сл.)}
MoO ₃ /CuO–Al ₂ O ₃ (3 : 2)	2.8	3.4	7.6	0.040	Cu ₃ Mo ₂ O ₉ , CuAl ₂ O ₄ , MoO _{3(сл.)}

Таблица 1. Текстурные характеристики и состав образцов, полученных с использованием различного порядка введения компонентов

* Для каждой серии носитель прокаливали отдельно. Прочерки означают, что соответствующие соединения отсутствуют.

точных однокомпонентных образцов MoO₃/Al₂O₃ и CuO/Al₂O₃ и полученных на их основе двухкомпонентных образцов CuO/MoO₃-Al₂O₃(Cu : Mo) и MoO₃/CuO-Al₂O₃(Cu : Mo). Для всех образцов характерно наличие рефлексов фаз носителя α-, γ - и θ -Al₂O₃. Отсутствие рефлексов кристаллических фаз соединений меди (оксида и/или алюмината меди) и молибдена (оксида молибдена и/или молибдата алюминия) на рентгенограммах соответствующих однокомпонентных образцов свидетельствует о том, что они находятся в высокодисперсном и/или рентгеноаморфном состояниях [16]. Введение второго компонента приводит к образованию кристаллической фазы молибдата меди Си₃Мо₂О₉ во всех двухкомпонентных образцах независимо от мольного отношения Cu : Мо и порядка введения компонентов, о чем говорят слабые рефлексы фазы Cu₃Mo₂O₉ на рентгенограммах (рис. 1).

На рис. 2 показаны спектры ЭСДО однокомпонентных и двухкомпонентных образцов. В спектре ЭСДО промежуточного образца MoO_3/Al_2O_3 (рис. 2a) присутствует ассиметричная полоса поглощения (п. п.) с максимумом при 240 нм, которая обусловлена электронным переходом $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ с тетраэдрической координацией молибдена [15]. Подобную п. п. связывают с образованием поверхностных молибденоксидных структур [15] или дисперсного $Al_2(MoO_4)_3$ [17, 18]. Ассиметричность полосы, вызванная слабым поглощением в диапазоне 300–350 нм, характерным для молибдена в октаэдрическом кислородном окружении, может быть связана с присутствием молибдена в виде дисперсного MoO₃ или олигомерных поверхностных MoO_x-фаз [15]. В спектрах промежуточных образцов CuO/Al₂O₃ (рис. 26) видны полосы *d*–*d*-переходов Cu²⁺ в октаэдрической координации при 790 нм [19, 20], а также полосы переноса заряда O²⁻ \rightarrow Cu²⁺ при 240 [21], 307 и 420 нм. Полоса при 420 нм соответствует Cu²⁺ в октаэдрическом кислородном окружении в структуре шпинели CuAl₂O₄. Полоса при 307 нм характерна для Cu²⁺ в тетраэдрическом кислородном окружении в оксиде меди.

В спектрах ЭСДО двухкомпонентных образцов хорошо видны изменения по сравнению со спектрами соответствующих промежуточных образцов (рис. 2), что обусловлено взаимодействием наносимых компонентов. Полосы поглощения при 320 и 440 нм относятся к электронному переносу заряда $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$ или $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ и $Cu^{2+} \rightarrow Mo^{6+}$ и связаны с образованием фазы молибдата меди $Cu_3Mo_2O_9$ [22], что хорошо согласуется с данными РФА.

Таким образом, на основании данных РФА и ЭСДО можно сделать заключение, что независимо от соотношения Cu : Мо и порядка введения активного компонента на поверхности носителя происходит формирование кристаллической фазы Cu₃Mo₂O₉. Кроме того нельзя исключить при-



Puc. 2. Спектры ЭСДО промежуточных и полученных на их основе двухкомпонентных образцов с различным отношением Cu : Mo: a $-MoO_3/Al_2O_3$ (*I*), CuO/MoO_3 $-Al_2O_3(1 : 1)$ (*2*), CuO/MoO_3 $-Al_2O_3(3 : 2)$ (*3*); 6 - CuO/Al_2O_3 (*I*), MoO_3/CuO $-Al_2O_3(3 : 2)$ (*2*), MoO_3/CuO $-Al_2O_3(1 : 1)$ (*3*).

сутствие на поверхности двухкомпонентных образцов следов оксидов меди и молибдена, а также $Al_2(MoO_4)_3$ и CuAl₂O₄, образующихся на стадии введения первого компонента.

Особенности восстановления промежуточных и конечных образцов были исследованы методом ТПВ- H_2 (рис. 3). На профиле ТПВ промежуточного образца MoO_3/Al_2O_3 наблюдается поглощение водорода в диапазоне температур $340-700^{\circ}C$ с максимумом при $487^{\circ}C$, что существенно ниже, чем температура восстановления массивного оксида молибдена. Согласно результатам работ [23, 24], а также учитывая данные ЭСДО образца, наблюдаемый пик поглощения водорода может быть отнесен к восстановлению молибдена из молибдата алюминия.

Восстановление промежуточного образца CuO/Al_2O_3 сопровождается появлением интенсивного пика поглощения водорода при 200°C с плечом при 307°C, и широкого неразрешенного пика в интервале 500–700°C (рис. 3), в то время как восстановление массивного оксида меди характеризуется одним пиком поглощения водорода с максимумом при 333°C. В работе [25] было показано, что восстановление CuO/Al_2O_3 -катализаторов происходит в несколько стадий вследствие присутствия меди в образцах в различных фазах – CuO и CuAl_2O_4. Таким образом, поглощение водорода при 200–307°С может быть отнесено к восстановлению оксида меди разной дисперсности, а поглощение водорода в высокотемпературной области – к восстановлению меди из шпинели CuAl_2O_4.

ТПВ-профили двухкомпонентных образцов, отличающихся порядком введения Мо и Си (рис. 3), несмотря на образования во всех случаях фазы молибдата меди Cu₃Mo₂O₉, имеют существенные различия, что связано с разной глубиной взаимодействия наносимых компонентов между собой и с носителем и, как следствие, разным фазовым составом поверхности. Профили восстановления образцов, приготовленных при нанесении сначала оксида молибдена, а затем оксида меди, характеризуются поглощением водорода в интервале 250–600°С с максимумами при 302-312 и 427-446°С и неразрешенным плечом в области высоких температур. В профилях восстановления образцов, при получении которых сна-



Рис. 3. Профили TПВ-H₂ промежуточных образцов, полученных на их основе двухкомпонентных образцов, а также индивидуальных оксидов: $1 - MoO_3/Al_2O_3$, $2 - CuO/Al_2O_3$, $3 - CuO/MoO_3 - Al_2O_3(3:2)$, $4 - CuO/MoO_3 - Al_2O_3(3:2)$, $5 - MoO_3/CuO - Al_2O_3(1:1)$, $6 - MoO_3/CuO - Al_2O_3(3:2)$, 7 - CuO, $8 - MoO_3$, $9 - Cu_3Mo_2O_9$.

чала вводили оксид меди, а затем оксид молибдена, наблюдается поглощение водорода в интервале 280–600°С с выраженным пиком с максимумом при 408–417°С и плечом при 326– 337°С и неразрешенным пиком при температурах выше 550°С. Из совокупности полученных данных можно заключить, что вид профилей ТПВ первой серии образцов обусловлен присутствием на поверхности носителя молибдена и меди в виде нескольких фаз — оксида меди и молибдата алюминия, а также молибдат меди. Профили ТПВ образцов второй серии характеризуют восстановление главным образом фазы Cu₃Mo₂O₉, что хорошо согласуется с данными для соответ-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

РОМАНОВА и др.

Образец	Содержание, мас. %		$\mathbf{S} = \mathbf{x}^2 / \mathbf{z}$	17 3/	Фарариий адатар тарафииаати
	CuO	MoO ₃	З _{уд} , м⁻/Г	<i>V</i> , см ³ /г	Фазовый состав поверхности
Al ₂ O ₃	_	_	52.9	0.193	_
$MoO_3/CuO-Al_2O_3(3:2)$	2.7	3.3	20.2	0.159	Cu ₃ Mo ₂ O ₉ , CuAl ₂ O ₄ , MoO _{3(сл.)}
$MoO_3/CuO-Al_2O_3(3:2)$	4.7	6.8	9.9	0.078	Cu ₃ Mo ₂ O ₉
$MoO_{3}/CuO-Al_{2}O_{3}(3:2)$	7.6	10.7	11.0	0.093	Cu ₃ Mo ₂ O ₉

Таблица 2. Текстурные характеристики и состав образцов $MoO_3/CuO-Al_2O_3(3:2)$ с разным содержанием активного компонента

Прочерки означают, что соответствующие соединения отсутствуют.

Таблица 3. Условия и результаты исследования каталитических свойств массивных и нанесенных катализаторов CuMoO_x в реакции горения сажи методом термогравиметрии

Катализатор/метод	Comment
приготовления $m_{\text{кат.}}: m_{\text{саж}}$ $\Delta T/\Delta t, ^{\circ}C/$ мин $ra3/v, мл/мин$ $T_{\text{max}}, ^{\circ}C/T_{\text{max}}^{\circ}, ^{\circ}C$	_С Ссылка
$Cu_3Mo_2O_9/Al_2O_3/$ "Micromeritics", 10 $Ar/20 + BO3Jyx/50$ 533/670	Здесь
пропитка США, 20 : 1	
Cu ₃ Mo ₂ O ₉ /CVD Printex U, "Degussa", 5 Bo3gyx/H.y. 438/600	[5]
CuMoO / Printex U "Degussa" 10 $B_{O3TVX}/50$ 430/571	[6]
кристаллизация Германия, 2:1	[0]
CuMoQ ₄ / "Micromeritics" 10 $Ar/20 + BO3\pi VX/50$ 477 528/670	[7]
зопь—гель синтез США, 20:1	L' J
$C_{\rm H}$ -Мо ₂ $O_{\rm C}$ /осаждение "Micromeritics" 10 Ar/20 + воздух/50 475 533/670	[7]
CIIIA. 20 : 1	[']
СиМоО₄/ЭПМ ГОСТ 12222-78, марка Б. 5 Воздух/50 404/630	[8]
Россия, 10:1	[·]
СиМоО ₄ /ТФС ГОСТ 12222-78, марка Б, 5 Воздух/50 479/630	[8]
Россия, 10:1	
СиМоО ₄ /ЭПМ ГОСТ 12222-78, марка Б, 5 Воздух/50 412/н. у.	[9]
Россия, 24 : 1	
СиМоО _{4/} ЭПМ ГОСТ 12222-78, марка Б, 5 Воздух/50 + Ar/10 405/н. у.	[10]
Россия, 19:1	
СиМоО _{4/} ЭПМ ГОСТ 12222-78, марка Б, 9 воздух/50 + Ar/10 420/н. у.	[10]
Россия, 19:1	
СиМоО ₄ /БВ/ЭПМ ГОСТ 12222-78, марка Б, 5 Воздух/50 403/н. у.	[13]
Россия, 20 : 1	
СиМоО ₄ /БВ/ПСГ ГОСТ 12222-78, марка Б, 5 Воздух/50 412/н. у.	[13]
Россия, 20:1	
5% CuMoO ₄ /БВ/ПСГ ГОСТ 12222-78, марка Б, 5 Воздух/50 404/н. у.	[14]
Россия, 20:1	[14]
10% СимоО ₄ /БВ/ПСТ ГОСТ 12222-78, марка Б, 5 Воздух/30 400/н. у.	[14]
Россия, 20:1	[14]
Currio U_4 1 OCT 12222-78, марка D, 5 $BO3JUX/30$ $403/H. Y.$ Proceeding 20 · 1	[14]
$C_{\rm U}$ Mo O $\Gamma_{\rm OCCH3, 20.1}$ С Mo O $\Gamma_{\rm OCCT, 12222, 78}$ марка Б 5 Волдик /50 $292 / {\rm H}$ и	[1/]
Россия. 20:1	[14]

Примечание: $\Delta T / \Delta t$ – скорость нагрева; v – скорость потока газа; T_{max} – температура максимальной скорости горения сажи

в присутствие катализатора; *T*[°]_{max} − температура максимальной скорости горения сажи без катализатора. ЭПМ − экстракционно-пиролитический метод; ТФС − твердофазный синтез; ПСГ − метод полимерно-солевого геля. БВ − базальтовое волокно. Сокращение н. у. − не указано.



Рис. 4. Рентгенограммы образцов $MoO_3/CuO-Al_2O_3(3:2)$, отличающихся количеством введенных компонентов в пересчете на MoO_3 : 1 - 3, 2 - 6, 3 - 10%.

ствующего массивного образца (рис. 3). Небольшое поглощение водорода при высоких температурах может быть связано как с восстановлением меди из структуры шпинели, так и восстановлением молибдена из кристаллического оксида молибдена.

Влияние содержания активного компонента в MoO₃/CuO-Al₂O₃(3:2)

В табл. 2 представлены текстурные характеристики и фазовый состав поверхности по данным различных методов исследования для образцов катализаторов с мольным отношением Cu : Mo = = 3 : 2, полученных с использованием последовательного нанесения на первой стадии CuO, а затем MoO₃, с разным содержанием активного компонента.

На рис. 4 показаны рентгенограммы, а на рис. 5 – спектры ЭСДО образцов $MoO_3/CuO-Al_2O_3(3:2)$, отличающихся количеством введенных Мо и Си.

По данным РФА, при повышении массового содержания наносимых компонентов происходит увеличение количества молибдата меди $Cu_3Mo_2O_9$. Других кристаллических фаз Cu и/или Mo обнаружено не было. В спектрах ЭСДО наблюдается рост интенсивности полос при 320 и 440 нм, обусловленных электронным переносом заряда $O^{2-} \rightarrow \rightarrow Cu^{2+}$ или $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ и $Cu^{2+} \rightarrow Mo^{6+}$, и 790 нм, относящейся к *d*-*d*-переходам ионов Cu^{2+} в структуре $Cu_3Mo_2O_9$, что согласуется с результатами РФА.

На рис. 6 приведены профили $T\Pi B-H_2$ $MoO_3/CuO-Al_2O_3(3:2)$. Из данных $T\Pi B$ видно, что количество поглощенного водорода возрастает с увеличением количества нанесенных компонентов, при этом профили поглощения водорода в образцах, особенно с высоким содержанием нанесенных компонентов, соответствуют восстановлению фазы молибдата меди $Cu_3Mo_2O_9$.



Рис. 5. Спектры ЭСДО образцов $MoO_3/CuO-Al_2O_3(3:2)$, отличающихся количеством введенных компонентов в пересчете на MoO_3 : 1 - 3, 2 - 6, 3 - 10%.

Исследование каталитических свойств

На рис. 7 представлены результаты исследования каталитической активности полученных двухкомпонентных образцов в модельной реакции горения сажи. По сравнению с некаталитическим горением, которое протекает в высокотемпературной области с максимумом скорости горения при 670°С, все образцы катализаторов снижают температуру реакции. Однако при близком содержании нанесенных компонентов фазовый состав поверхности образцов, определяемый порядком введения компонентов, оказывает существенное влияние на их каталитическую активность (рис. 7а). Так, в присутствии образцов серии CuO/MoO₃–Al₂O₃(Cu : Mo) с соотношением Cu : Мо равным 1 : 1 и 3 : 2 окисление сажи начинается выше 450° С и протекает с максимальной скоростью при 555 и 539° С соответственно, в то время как на образцах серии $MoO_3/CuO-Al_2O_3(Cu : Mo)$ начало реакции отмечается выше 410° С, а максимальная скорость — при 519 и 530° С для катализаторов с Cu : Mo = 1 : 1 и 3 : 2 соответственно.

Наибольшее влияние на каталитическую активность исследуемых образцов оказывает взаимодействие MoO₃ с поверхностью носителя с образованием молибдата алюминия, что препятствует появлению активной фазы в нанесенных бикомпонентных катализаторах. Наилучший результат показали образцы серии MoO₃/CuO– Al₂O₃(Cu : Mo), полученные последовательным



Рис. 6. Профили ТПВ-H₂ образцов $MoO_3/CuO-Al_2O_3(3:2)$, отличающихся количеством введенных компонентов в пересчете на $MoO_3: 1 - 3, 2 - 6, 3 - 10\%$.

введением сначала CuO, а затем MoO₃, что обеспечило преимущественное формирование на поверхности активной фазы молибдата меди. Возрастание процентного содержания наносимых компонентов в образцах MoO₃/CuO–Al₂O₃(3:2) в целом приводит к повышению их каталитической активности, при этом наиболее оптимальным является введение 4.7 мас. % CuO и 6.8 мас. % MoO₃. Дальнейшее увеличение количества активного компонента в катализаторе не сопровождается заметным ростом его активности, что может быть

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

связано с низкой дисперсностью активной фазы и ее распределением в образце.

В табл. 3 приведены условия экспериментов и результаты исследования каталитических свойств массивных и нанесенных $CuMoO_x$ -катализаторов в реакции горения сажи по данным [5–10, 13, 14]. В большинстве работ окисление сажи протекало в одну стадию [5, 6, 8–10, 13, 14] от 350 до 550°С с наибольшей скоростью при температурах от 400 до 480°С в зависимости от метода приготовления образцов, типа используемой модельной сажи и условий эксперимента. В работе [7] на ТГ-кривых



Рис. 7. ГГ-кривые и данные масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов окисления сажи без катализатора и в присутствии различных образцов. а – CuO/MoO₃–Al₂O₃(1 : 1) (*1*), CuO/MoO₃–Al₂O₃(3 : 2) (*2*); MoO₃/CuO–Al₂O₃(3 : 2) (*3*), MoO₃/CuO–Al₂O₃(1 : 1) (*4*), некаталитическое окисление (*5*). б – MoO₃/CuO–Al₂O₃(3 : 2) с разным содержанием активного компонента в пересчете на MoO₃: 3 (*1*), 6 (*2*) и 10% (*3*).

наблюдалось ступенчатое окисление сажи в диапазоне температур от 400 до 550°С с максимумами при 475 и 533°С для $Cu_3Mo_2O_9$ и 477 и 528°С – для CuMoO₄. Такое поведение обусловлено особенностями структурных и фазовых превращений исходных молибдатов с образованием каталитически активных фаз $Cu_{4-x}Mo_3O_{12}$ и $Cu_6Mo_5O_{18}$ в условиях реакционной среды при заданных условиях эксперимента. Сравнение полученных результатов с литературными данными свидетельствует, что активность исследованных в настоящей работе нанесенных катализаторов $Cu_3Mo_2O_9/Al_2O_3$ ниже, чем таковая для массивных, а также нанесенных на базальтовое волокно образцов. Однако анализ показал, что на наблюдаемую каталитическую активность молибдатов меди заметное влияние оказывают марка используемой сажи, скорость нагрева смеси катализатора и сажи, а также метод

644

приготовления образца, при этом ее зависимость от соотношения масс катализатора и сажи слабая, что необходимо учитывать при сопоставлении результатов различных исследований. В этой связи наиболее корректно сравнивать активность нанесенных образцов Cu₃Mo₂O₉/Al₂O₃ с таковой для массивных молибдатов меди, изученных нами ранее в аналогичных условиях [7]. В отличие от массивных образцов, окисление сажи на нанесенных катализаторах происходит в одну стадию, при этом горение сажи в их присутствии наблюдается при более высоких температурах. В работе [14] для исследованных в одинаковых условиях массивных и нанесенных на базальтовое волокно CuMoO₄-образцов, характеризующихся низкой удельной поверхностью (~1 м²/г), повышения температуры горения сажи не зафиксировано. В тоже время для образцов, полученных механическим смешением базальтового волокна с молибдатными фазами $CuMoO_4$, $Cu_3Mo_2O_9$, горение сажи протекало при более высоких температурах, что было связано с различием в дисперсности молибдатов меди [14]. Наблюдаемый рост температуры и изменение характера горения сажи для нанесенных образцов по сравнению с массивными молибдатами меди в нашем случае может быть обусловлено их относительно высокими удельной поверхностью и пористостью (удельная поверхность массивных образцов составляла 1.2-2.5 M^{2}/Γ [7]), что снижает контакт между частицами сажи и молибдата меди, распложенными в порах носителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе исследованы особенности формирования фазового состава поверхности медномолибдатных катализаторов, нанесенных на модельный алюмооксидный носитель на основе оксида алюминия марки АОК-63-22. Выявлено, что последовательность введения наносимых компонентов оказывает существенное влияние на фазовый состав поверхности вследствие их взаимодействия с носителем. Преимущественное образование фазы молибдата меди происходит при нанесении на первом этапе на носитель оксида меди, при этом независимо от соотношения меди и молибдена и порядка их введения на поверхности носителя формируется молибдат меди Си₃Мо₂О₉, обеспечивающий высокую каталитическую активность образца. При введении в носитель на первом этапе оксида молибдена его взаимодействие с поверхностью носителя с образованием молибдата алюминия пре-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

пятствует формированию активной фазы в нанесенных бикомпонентных катализаторах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 0721-2020-0037).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kozina A., Radica G., Nižetić S. // J. Clean. Prod. 2020. V. 262. P. 121105.
- Wang J., Yang S., Sun H., Qiu J., Men Y. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 577. P. 355.
- 3. *Prasad R., Singh S.V.* // J. Env. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 4. P. 103945.
- 4. *Meloni E., Palma V.* // Catalysts. 2020. V. 10. № 7. P. 745.
- Chu W.G., Wang H.F., Guo Y.J., Zhang L.N., Han Z.H., Li Q.Q., Fan S.S. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 3. P. 1243.
- 6. Hasan M.A., Zaki M.I., Kumari K., Pasupulety L. // Thermochim. Acta. 1998. V. 320. P. 23.
- 7. Солтыс Е.В., Уразов Х.Х., Харламова Т.С., Водянкина О.В. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 1. С. 79.
- Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Макаревич К.С., Чигрин П.Г. // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 35.
- 9. Чигрин П.Г., Лебухова Н.В., Устинов А.Ю. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 1. С. 79.
- 10. Chigrin P.G., Lebukhova N.V., Ustinov A.Yu. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2014. V. 113. P. 1.
- Wang C.-H., Weng H.-S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 7. P. 2537.
- Devulapelli V.G., Sahle-Demessie E. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 348. № 1. P. 86.
- 13. Лебухова Н.В., Кириченко Е.А., Чигрин П.Г. // Неорг. матер. 2015. Т. 51. № 5. С. 516.
- Макаревич К.С., Кириченко Е.А., Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф. // Катализ в промышленности. 2013. № 2. С. 33.
- Chakrabarti A., Wachs I.E. // ACS Catalysis. 2018. V. 8. P. 949.
- Wang B., Ding G., Shang Y., Lv J., Wang H., Wang E., Sun Q.//Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 431–432. P. 144.
- Sankaranarayanan T.M., Pandurangan A., Banu M., Sivasanker S. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 409–410. P. 239.
- Villarreal A., Garbarino G., Riani P., Gutiérrez-Alejandre A., Ramírez J. // J. Appl. Res. Technol. 2018. V. 16. № 6. P. 484.
- Yoshida H., Hirakawa T., Oyama H., Nakashima R., Hinokuma S., Machida M. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 16. P. 10469.
- 20. Velu S., Suzuki K., Okazaki M., Kapoor M.P., Osaki T., Ohashi F. // J. Catal. 2000. V. 194. № 2. P. 373.
- 21. *Gholami T., Salavati-Niasari M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 34. P. 15141.

- Rahmani A., Farsi H. // RSC Advances. 2020. V. 10. № 64. P. 39037.
- 23. *Rao T.V.M., Deo G.* // AIChE J. 2007. V. 53. № 6. P. 1538.
- 24. *Meng Y., Wang T., Chen S., Zhao Y., Ma X., Gong J. //* Appl. Catal. B: Env. 2014. V. 160. P. 161.
- 25. *Luo M.F., Fang P., He M., Xie Y.L.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 239. № 1–2. P. 243.

The Peculiarities of the Active Component Formation in Alumina-Supported Copper-Molybdate Catalysts for Soot Oxidation

E. V. Romanova^{1, *}, A. V. Nam², and T. S. Kharlamova^{1, **}

¹Tomsk State University, Lenin Ave., 36, Tomsk, 634050 Russia ²BIOCAD, Svyazi st., 34, Strelna, Saint-Petersburg, 198515 Russia *e-mail: evgenia.soltys@mail.ru **e-mail: kharlamova83@gmail.com

Peculiarities of the formation of the phase composition of alumina-supported copper-molybdate catalysts and their activity in a model reaction of soot oxidation are studied. Catalysts were prepared by incipient wetness impregnation with aqueous solutions of the precursors of the supported components. The order of the component introduction, their molar ratio and content were varied. The catalysts prepared were studied by XRD, UV-vis DR spectroscopy, and temperature-programmed reduction with hydrogen. The phase composition of the supported samples and, as a consequence, their catalytic activity was shown to be significantly affected by the order of component introduction due to their interaction with support.



Keywords: catalytic soot oxidation, particulate filters, copper molybdates, alumina, supported catalysts

УДК 541.124:662.7

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА БИОМАССЫ СОРГО НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

© 2021 г. С. Г. Заварухин^{а, b,} *, В. А. Яковлев^а

^aΦГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия ^bΦГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет, просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия *e-mail: zsg@catalysis.ru Поступила в редакцию 06.04.2021 г. После доработки 02.06.2021 г. Принята к публикации 03.06.2021 г.

Методом термогравиметрии (ТГ) получены экспериментальные данные по пиролизу биомассы сорго в инертной атмосфере при скорости нагрева 3 К/мин. Проведено математическое моделирование процесса на основе трехкомпонентной кинетической модели. Согласно модели, биомасса представляется суммой трех компонент – гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, пиролиз которых протекает по независимым параллельным реакциям первого порядка. Для определения кинетических параметров модели предложена поэтапная методика обработки экспериментальных данных, основанная на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Выделяя и обрабатывая соответствующие фрагменты данных ТГ, последовательно были определены кинетические параметры сначала лигнина, потом целлюлозы и затем гемицеллюлозы. Энергии активации пиролиза компонент биомассы были равны: для лигнина – 25 кДж/моль, целлюлозы – 105 кДж/моль и гемицеллюлозы – 30 кДж/моль. Расхождение между экспериментальныеми и расчетными данными ТГ в диапазоне температурр выше 440 К составило 0.6%.



Графический реферат

Ключевые слова: неизотермический пиролиз, биомасса сорго, трехкомпонентная кинетическая модель, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0453881121050130

введение

Пиролиз биомассы рассматривается как один из способов получения альтернативных видов

топлив — жидкого (бионефть), твердого (углистый остаток) и газообразного [1]. В качестве сырья для производства биотоплива опробованы бо-

Элемент	%
С	46.2
Н	6.2
Ν	1.4
O*	46.2

Таблица 1. Результаты элементного анализа биомассы сорго

* Рассчитано по разности.

лее сотни различных видов биомассы [2]. Для ряда видов биомассы изучали кинетику пиролиза, используя как изотермические опыты, так и опыты с динамическим режимом по температуре, в частности, с линейной зависимостью температуры от времени [3–24]. В экспериментах измеряли динамику изменения массы образца со временем (методы ТГ и ДТГ), а в более полных исследованиях – состав газовой фазы [3, 22].

При построении кинетических моделей применяли несколько подходов. В ряде работ процесс моделировали одной реакцией со сложной кинетикой. После подбора функции, описывающей скорость реакции, определяли энергию активации и предэкспоненциальный множитель (метод Коутса-Редферна) [10, 14, 19, 20]. Другой подход основывался на представлении, что основные компоненты биомассы – гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин – пиролизуются независимо друг от друга по реакциям первого порядка. Модель трех независимых параллельных реакций первого порядка успешно применялась для описания кинетики пиролиза ряда видов биомассы и отходов [3, 4, 6, 8, 9, 11–13, 15, 22]. Развитие и обобщение данной модели проводили в направлении увеличения числа компонент и реакций и изменения порядков реакций [13, 16-18, 21]. В ряде работ для построения кинетических моделей использовали многостадийные механизмы и учитывали вторичные реакции разложения продуктов [5, 7, 23–25]. Обзор существующих кинетических схем и моделей приводится в [26-28].

После формулировки кинетической модели ее параметры определяют из сравнения экспери-

ментальных и расчетных данных, решая так называемую обратную задачу химической кинетики [29]. Как правило, при этом применяют метод наименьших квадратов. При минимизации целевой функции важно задавать начальное приближение как можно ближе к решению и свести число параметров к минимуму. Трехкомпонентная кинетическая модель характеризуется девятью параметрами. В настоящей работе предлагается метод, позволяющий последовательно определять кинетические параметры за три шага, на каждом шаге по три параметра. Такой подход проще, чем нахождение минимума целевой функции одновременно по всем параметрам.

Поэтапный метод нахождения кинетических параметров применен для обработки данных по пиролизу биомассы сорго, полученных в динамическом режиме по температуре. Сорго выбрано как один из перспективных источников биомассы. Ранее пиролиз биомассы сорго рассматривали в работах [25, 30]. В [30] исследовали выход пиролизной жидкости в зависимости от температуры и времени пиролиза, а в [25] была предложена многостадийная кинетическая модель для изотермического пиролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы биомассы сорго были предоставлены ассоциацией EUBIA (Belgium Бельгия) в виде пеллет, представляющих собой цилиндрические гранулы диаметром 6 мм и длиной от 1 до нескольких см. Пеллеты были размолоты в мельнице, в экспериментах использовали фракцию 125-160 мкм. Элементный анализ биомассы сорго был выполнен с помощью CHNS-анализатора EA-3000 ("HEKAtech GmbH", Германия) в Новосибирском институте органической химии СО РАН. Результаты анализа приведены в табл. 1. Влажность определяли путем сушки образца до постоянной массы при температуре 105°С в течение 4 ч (ГОСТ 24027.2-80), зольность – путем прокаливания образца в муфельной печи до постоянной массы при температуре 580°С в течение 3.5 ч (ГОСТ 11022-95). Влажность образца составила 4.6%, зольность – 4.4%.

Пиролиз проводили в кварцевом реакторе в атмосфере аргона. Расход аргона составлял 20 л/ч. Реактор был оснащен весами Мак-Бена, что позволяло измерять массу образца в зависимости от времени. Внутри реактора размещалась кварцевая корзинка, подвешенная с помощью нити к калиброванной кварцевой пружине. Коэффициент растяжения пружины равнялся 0.146 мм/мг. Растяжение пружины фиксировали с помощью катетометра с точностью 0.03 мм. Точность измерения веса образца составляла 0.2 мг.

Список обозначений и сокращений: $\Gamma\Gamma$ — термогравиметрия; m — масса образца; t — время, мин; q — скорость нагрева, К/мин; T — температура, К; $T_{\rm H}$ — начальная температура в эксперименте, К; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль K); r — углистый остаток при полном пиролизе образца; δ — критерий различия между расчетными и экспериментальными данными; j — номер экспериментальной точки; $m_{\rm экс \ j}$ и $m_{\rm pacч \ j}$ — экспериментальная и расчетная масса образца в j-ой экспериментальной точке; i — номер компонента; для i-го компонента: m_i — масса; T_{iK} температура окончания пиролиза, К; k_i — константа скорости реакции, мин⁻¹; A_i — предэкспоненциальный множитель, мин⁻¹; E_i — энергия активации, Дж/моль; r_i — углистый остаток при полном пиролизе, g_i — изменяемая масса, s_i — вспомогательная величина.

Навеску образца весом 50 мг в начале эксперимента выдерживали в течение 15 мин в токе аргона при комнатной температуре и затем включали нагрев. Пиролиз проводили в динамическом режиме по температуре со следующими параметрами: при температуре до 170°С скорость нагрева была около 20°С/мин, при температуре выше 170°С – 3°С/мин. Эксперимент прекращали при достижении температуры в реакторе 600°С. В процессе эксперимента снимали зависимости массы образца и температуры от времени с интервалом 2 мин. По полученным данным строили кривую потери массы образца (ТГ) и дифференциальную кривую скорости изменения массы (ДТГ). Кривые ТГ и ДТГ нормировали исходной массой образца, чтобы отнормированная масса образца в начальный момент времени была равна единице. Ниже в тексте под массой образца подразумевается его отнормированная масса.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для описания экспериментальных данных по пиролизу биомассы сорго в неизотермическом режиме использовали трехкомпонентную модель, согласно которой биомасса состоит из трех компонент — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, и пиролиз каждого компонента протекает по независимой реакции первого порядка.

Масса пиролизуемого образца *т* является суммой масс влаги, гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина

$$m = \sum_{i=0}^{3} m_i, \tag{1}$$

где i — номер компонента (0 — влага, 1 — гемицеллюлоза, 2 — целлюлоза, 3 — лигнин), m_i — масса i-го компонента.

Изменения массы гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина (*i* = 1, 2, 3) со временем описываются уравнениями

$$\frac{\mathrm{d}m_i}{\mathrm{d}t} = -k_i \left(m_i - r_i\right),\tag{2}$$

где t — время, k_i — константа скорости реакции пиролиза *i*-ой компоненты, r_i — масса *i*-го компонента (углистый остаток) после полного пиролиза образца. Предполагается, что величины r_i является константами и не зависят от температуры. Данное предположение является приближенным, т. к. в общем случае r_i зависят от температурного режима, в частности, от скорости нагрева. Однако в случае медленного пиролиза можно принять это допущение, что подтверждается удовлетворительным описанием экспериментальных данных на основе этой модели. Динамику потери влаги образцом в настоящей работе не рассматривали.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021



Рис. 1. Зависимости величин *g*_{*i*} от температуры.

Константа скорости каждой реакции представляется в аррениусовской форме

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right),$$

где A_i и E_i — предэкспоненциальный множитель и энергия активации *i*-ой реакции, R — газовая постоянная, T — температура.

Для удобства описания процесса пиролиза и обработки экспериментальных данных были введены дополнительные величины: r — углистый остаток после полного пиролиза образца и g_i — изменяемая масса *i*-го компонента, для которых выполняются следующие соотношения

$$r = \sum_{i=1}^{3} r_i,$$
$$g_i = m_i - r_i.$$

С использованием введенных величин выражение (1) и уравнения (2) записываются в виде

$$m = m_0 + r + \sum_{i=1}^{3} g_i,$$
 (3)

$$\frac{\mathrm{d}g_i}{\mathrm{d}t} = -k_i g_i. \tag{4}$$

Для условий динамического эксперимента по температуре при постоянной скорости нагрева $(T = T_{\rm H} + qt,$ где $T_{\rm H} -$ температура начала нагрева, q – скорость нагрева) зависимость величин g_i для гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина от температуры подчиняются уравнениям

Таблица 2. Характерные кинетические параметры пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина [15] и рассчитанные значения температур окончания пиролиза этих компонент при скорости нагрева 3 К/мин

Компонент	A_i , мин ⁻¹	<i>Е</i> _{<i>i</i>} , кДж/моль	<i>Т_{ік},</i> К
Гемицеллюлоза	4.2×10^{8}	95.1	560
Целлюлоза	1.2×10^{12}	145.1	620
Лигнин	2.5×10^{1}	30.8	720

$$\frac{\mathrm{d}g_i}{\mathrm{d}T} = -\frac{A_i}{q} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) g_i. \tag{5}$$

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ

На основании литературных данных о кинетических параметрах пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина [15] был проведен предварительный анализ процесса пиролиза этих компонент применительно к условиям проведенных экспериментов (q = 3 К/мин). Из работы [15] были взяты характерные кинетические параметры E_i и A_i пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина (хлопок, размер частиц 250 мкм) и на основе численного решения уравнений (5) определены температуры окончания пиролиза каждого компонента T_{ik} . Уравнения с начальными условиями $g_i = 1$ при T = 300 К решали методом Рунге–Кутта с переменным шагом с использованием програм-



Рис. 2. Экспериментальная зависимость массы образца *m* и расчетная зависимость величины $r + g_3$ от температуры.

мы Mathcad. На рис. 1 представлены зависимости величин g_i от температуры.

Из рис. 1 видно, что температуры окончания пиролиза каждого компонента не совпадают, $T_{1\kappa} = 560$ К (гемицеллюлоза), $T_{2\kappa} = 620$ К (целлюлоза), $T_{3\kappa} = 720$ К (лигнин). Это позволяет последовательно, обрабатывая соответствующие фрагменты TГ, определять кинетические параметры сначала лигнина, потом целлюлозы и затем гемицеллюлозы.

В табл. 2 приведены значения кинетических параметров, используемых в численном моделировании, и рассчитанные температуры окончания пиролиза каждого компонента.

Алгоритм обработки экспериментальных данных сорго состоял в следующем.

При температуре выше $T_{2\kappa}$ (температура окончания пиролиза целлюлозы) изменение массы образца происходит только за счет лигнина, т. к. влага испарилась, а массы пиролизованных гемицеллюлозы и целлюлозы уже не меняются.

$$m = r_1 + r_1 + m_3 = r + g_3$$

В этом температурном диапазоне изменение массы образца описывается уравнением

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}g_3}{\mathrm{d}T} = -\frac{A_3}{q} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)g_3 = = -\frac{A_3}{q} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)(m-r).$$
(6)

Сравнивая экспериментальные данные по массе образца в диапазоне $T > T_{2k}$ с расчетными данными, полученными путем численного решения уравнения (6), определяли кинетические параметры лигнина A_3 , E_3 и углистый остаток r методом наименьших квадратов. При этом минимизировали следующую функцию

$$F(A_3, E_3, r) = \sum_{j} (m_{\exp j} - m_{\operatorname{calc}j})^2,$$
(7)

где j — номер точки в экспериментальных данных зависимости массы образца от температуры в диапазоне $T > T_{2\kappa}$, $m_{\exp j}$ и $m_{\operatorname{calc} j}$ — экспериментальные и расчетные массы образца соответственно. Минимум функции искали с помощью функции Minimize программы Mathcad, использующей метод сопряженных градиентов.

Интегрируя уравнение (6) с найденными параметрами A_3 , E_3 и r в обратном направлении по температуре от $T_{2\kappa}$ до начальной температуры $T_{\rm H}$, равной 443 K, определяли, как меняется величина $r + g_3$ во всем диапазоне по температуре. В частности, в начальный момент времени эта величина равна $r + g_3(T_{\rm H})$. Вычитая из нее r, находили параметр $g_3(T_{\rm H})$, равный изменению массы лигнина при полном пиролизе. На рис. 2 показа-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021


Рис. 3. Экспериментальная зависимость величины *s*₃ и расчетная зависимость величины *g*₂ от температуры.

ны экспериментальная зависимость массы образца m(T) и расчетная зависимость величины $r + g_3$ от температуры.

Если из экспериментальных данных зависимости массы образца от температуры m(T) (3) вычесть величину $r + g_3$, то получается остаток s_3 , в который лигнин уже не входит

$$s_3 = m - r - g_3 = m_0 + g_1 + g_2.$$
 (8)

При температуре выше $T_{1\kappa}$ (конец пиролиза гемицеллюлозы) величина s_3 совпадает с g_2 , т. к. в этом диапазоне влаги нет, $m_0 = 0$ и $g_1 = 0$. Поэтому уравнение для s_3 совпадает с уравнением для g_2

$$\frac{\mathrm{d}g_2}{\mathrm{d}T} = -\frac{A_2}{q} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) g_2. \tag{9}$$

Аналогично, сравнивая экспериментальные зависимости величины s_3 от температуры в диапазоне $T > T_{1k}$ с расчетными данными, полученными путем численного решения уравнения (9), находили кинетические параметры целлюлозы A_2 и E_2 . Далее, интегрируя уравнение (9) в обратном направлении по температуре от T_{1k} до T_{H} , определяли, как меняется величина g_2 во всем диапазоне по температуре. В частности, по ее значению в начальный момент времени находили параметр $g_2(T_{H})$, равный изменению массы целлюлозы при полном пиролизе. На рис. 3 показаны экспериментальная зависимость величины s_3 и расчетная зависимость величины g_2 от температуры.

Вычитая из s_3 величину g_2 , получаем остаток $s_2 = m_0 + g_1$, в который входят только влага и геми-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021



Рис. 4. Экспериментальная зависимость величины s_2 и расчетная зависимость величины g_1 от температуры.

целлюлоза. Обозначим температуру окончания сушки образца $T_{0\kappa}$, которая составляет около 450 К. При $T > T_{0\kappa}$ остаток s_2 совпадает с величиной g_1 и его изменение описывается уравнением

$$\frac{\mathrm{d}g_1}{\mathrm{d}T} = -\frac{A_1}{q} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) g_1. \tag{10}$$

Из сравнения экспериментальных данных в диапазоне $T > T_{0k}$ величины s_2 с расчетными данными, полученными путем численного решения уравнения (10), находили кинетические параметры гемицеллюлозы A_1 и E_1 . Интегрируя уравнение (10) в диапазоне T_{0k} до T_{H} , определяли, как меняется величина g_1 во всем диапазоне по температуре и ее значение $g_1(T_H)$, равное изменению массы гемицеллюлозы при полном пиролизе. На рис. 4 показаны экспериментальная зависимость величины g_1 от температуры.

Если из остатка s_2 вычесть величину g_1 , то получим остаток s_1 , в который входит только влага. По значению остатка s_1 при начальной температуре находили расчетное влагосодержание исходного образца.

Таким образом, обработка экспериментальных данных по данной методике позволяет вычислять кинетические параметры A_i , E_i пиролиза трех компонент—лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы, входящих в состав биомассы сорго, изменяемые массы компонент в начальный момент $g_i(T_{\rm H})$, массу углистого остатка всего образца при

Компонент	$A_i,$ мин $^{-1}$	<i>Е</i> _{<i>i</i>} , кДж/моль	$g_i(T_{\rm H})$	<i>Т_{ік},</i> К
Гемицеллюлоза	1.254×10^2	30.27	0.128	547
Целлюлоза	2.587×10^{8}	105.2	0.470	674
Лигнин	1.459	25.42	0.146	865

Таблица 3. Значения параметров модели



Рис. 5. Сравнение расчетных (линия) и экспериментальных (точки) данных зависимости массы образца от температуры.



Рис. 6. Сравнение расчетных (линия) и экспериментальных (точки) данных зависимости производной массы образца по температуре от температуры.

полном пиролизе, а также расчетное влагосодержание исходного образца.

После определения всех параметров и расчета зависимости массы образца от времени различие между экспериментальными и расчетными данными оценивали с помощью следующего критерия:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{j} (m_{\exp j} - m_{calcj})^{2}}{\sum_{j} m_{\exp j}^{2}}} \times 100,$$
 (11)

где суммы взяты по экспериментальным точкам с температурой выше 450 K, при которой считалось, что влага уже испарилась.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные ТГ по пиролизу биомассы сорго были обработаны по предложенной выше методике. Было получено: углистый остаток после полного пиролиза образца r равен 0.235, влажность исходного образца – 0.021. Значения параметров A_i , E_i , $g_i(T_{\rm H})$ и $T_{i{\rm K}}$ приведены в табл. 3.

С использованием полученных значений параметров модели была рассчитана зависимость массы образца от температуры на основе зависимости (3) и уравнений (5). На рис. 5 приводится сравнение расчетных и экспериментальных данных. Расхождение между ними наблюдается в диапазоне температур ниже 440 К, в котором происходит сушка образца от влаги. Различие между измеренной влажностью (4.6%) и расчетной (2.1%), по-видимому, связано с частичным разложением лигнина при температуре ниже 440 К.

Для диапазона температур выше 440 K значение критерия δ (11) составляет 0.6%.

На рис. 6 приводится сравнение расчетных и экспериментальных данных $ДT\Gamma$ (-dm/dT).

Сравнивая энергии активации компонент (табл. 3) с аналогичными характерными энергиями из [15] (табл. 2), можно заметить, что в настоящей работе они ниже для гемицеллюлозы и целлюлозы. По-видимому, это объясняется наличием в образцах сорго микропримесей соединений K, Na, Fe и Ca, выступающих в роли катализаторов пиролиза лигноцеллюлозного сырья. О влиянии минеральных микропримесей в качестве катализаторов на процесс пиролиза сообщалось в [6, 31]. Возможно, также на процесс пиролиза компонент биомассы накладывается вторичная реакция пиролиза углистого остатка с низкой энергией активации, что приводит к уменьшению наблюдаемой энергии активации пиролиза компонент.

Предложенная методика определения параметров трехкомпонентной модели может быть полезной при обработке данных по неизотермическому пиролизу других видов биомассы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены экспериментальные данные по пиролизу биомассы сорго в инертной атмосфере для динамического режима по температуре при скорости нагрева 3 К/мин с использованием метода ТГ. Проведено математическое моделирование процесса на основе трехкомпонентной кинетической модели. Согласно модели, биомасса представляется суммой трех компонент – гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, пиролиз которых протекает по независимым параллельным реакциям первого порядка. Для определения кинетических параметров модели предложена методика обработки экспериментальных данных, основанная на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Выделяя и обрабатывая соответствующие фрагменты данных ТГ, последовательно определяли кинетические параметры сначала лигнина, потом целлюлозы и затем гемицеллюлозы. Энергии активации пиролиза компонент биомассы составили: для лигнина – 25 кДж/моль, целлюлозы – 105 кДж/моль и гемицеллюлозы – 30 кДж/моль. Предложенная методика позволяет определять также расчетное влагосодержание образца, углистый остаток и изменение масс компонент при полном пиролизе. Расхождение между экспериментальными и расчетными данными ТГ в диапазоне температур выше 440 К составило 0.6%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 0239-2021-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels. Edited by S.S. Sofer and O.R. Zaborsky. Plenum Press, N.Y. and London, 1981. P. 420.
- Yaman S. // Energy Convers. Manage. 2004. V. 45. P. 651.
- Gonzalez J.F., Encinar J.M., Canito J.L., Sabio E., Chacon M.J. // Anal. Appl. Pyrolysis. 2003. V. 67. P. 165.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 5 2021

- Caballero J.A., Conesa J.A., Font R., Marcilla A. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1997. V. 42. P. 159.
- Miller R.S., Bellan J. // Combust. Sci. Technol. 1997. V. 126. P. 97.
- Teng H., Wei Y.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 3806.
- Lanzetta M., Di Blasi C. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1998. V. 44. P. 181.
- Orfao J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L. // Fuel. 1999. V. 78. P. 349.
- Helsen L., Van den Bulck E. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2000. V. 53. P. 51.
- Guo J., Lua A.C. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 59. P. 763.
- Sorum L., Gronli M.G., Hustad J.E. // Fuel. 2001. V. 80. P. 1217.
- Garsia-Perez M., Chaala A., Yang J., Roy C. // Fuel. 2001. V. 80. P. 1245.
- 13. Gronli M.G., Varhegyi G., Di Blasi C. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 4201.
- 14. Vlaev L.T., Markovska I.G., Lyubchev L.A. // Thermochim. Acta. 2003. V. 406. P. 1.
- Vamvuka D., Karakas E., Kastanaki E., Grammelis P. // Fuel. 2003. V. 82. P. 1949.
- Manya J.J., Velo E., Puigjaner L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 434.
- 17. Gomez C.J., Manya J.J., Velo E., Puigjaner L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 901.
- Meszaros E., Varhegyi G., Jakab E., Marosvolgyi B. // Energy Fuels. 2004. V. 18. P. 497.
- 19. *Capart R., Khesami L., Burnham A.K.* // Thermochim. Acta. 2004. V. 417. P. 79.
- 20. Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Таран О.П. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 804.
- 21. Gomez C.J., Varhegyi G., Puigjaner L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 6650.
- 22. Radmanesh R., Courbariaux Y., Chaouki J., Guy C. // Fuel. 2006. V. 85. P. 1211.
- 23. Molto J., Font R., Conesa J.A., Martin-Gullon I. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. V. 76. P. 124.
- 24. Miranda R., Sosa Blanco C., Bustos-Martinez D., Vasile C. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 80. P. 489.
- 25. Заварухин С.Г., Стрельцов И.А., Яковлев В.А. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 4. С. 510.
- 26. Conesa J.A., Marcilla A., Caballero J.A., Font R. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2001. V. 58–59. P. 617.
- 27. *Di Blasi C.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. V. 34. P. 47.
- Sharma A., Pareek V., Zhang D. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2015. V. 50. P. 1081.
- 29. *Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 783.
- Piskorz J., Majerski P., Radlein D., Scott D.S., Bridgwater A.V. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1998. V. 46. P. 15.
- Antal M.J., Varhegyi G. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995.
 V. 34. P. 703.

Mathematical Modeling of Non-Isothermal Pyrolysis of Sorgo Biomass Based on a Three-Component Kinetic Model

S. G. Zavarukhin^{1, 2, *} and V. A. Yakovlev¹

¹Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia ²Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073 Russia *e-mail: zsg@catalysis.ru

The TGA method was used to obtain experimental data on the pyrolysis of sorghum biomass in an inert atmosphere at a heating rate of 3 K/min. Mathematical modeling of the process is carried out on the basis of a threecomponent kinetic model. According to the model, biomass is represented by the sum of three components – hemicellulose, cellulose and lignin, the pyrolysis of which proceeds according to independent parallel first-order reactions. To determine the kinetic parameters of the model, a step-by-step procedure for processing experimental data is proposed, based on the difference in temperature ranges for pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin. By isolating and processing the corresponding fragments of TGA data, the kinetic parameters of first lignin, then cellulose, and then hemicellulose were determined. The activation energies for pyrolysis of the biomass components were: for lignin – 25 kJ/mol, cellulose – 105 kJ/mol, and hemicellulose – 30 kJ/mol. The discrepancy between the experimental and calculated TGA data in the temperature range above 440 K was 0.6%.



Keywords: non-isothermal pyrolysis, sorghum biomass, three-component kinetic model, mathematical modeling