

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 95, номер 3, 2021

## ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА: ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

Памяти академика В.В. Лунина <i>С. М. Алдошин</i>	299
Получение микро- и наночастиц с помощью сверхкритических флюидных технологий <i>А. М. Воробей, О. О. Паренаго</i>	300
Физикохимия водных флюидов – основа технологических процессов с их участием <i>М. Ю. Синев</i>	312
Возможности молекулярного моделирования кинетических процессов в сверхкритических условиях <i>Ю. К. Товбин</i>	324
Структурные и динамические характеристики смеси вода–этанол–2-метокси-4-(2-гидроксипропил)фенол в субкритических условиях <i>Т. В. Богдан, В. Е. Петренко, М. Л. Антипова, А. А. Филиппова, В. И. Богдан</i>	342
Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза наноструктурированных катализаторов: достижения и перспективы <i>Т. Н. Ростовщикова, Е. С. Локтева, М. И. Шилина, Е. В. Голубина, К. И. Маслаков, И. Н. Кротова, А. А. Брыжин, И. Г. Тарханова, О. В. Удалова, В. М. Кожевин, Д. А. Явсин, С. А. Гуревич</i>	348
Селективное каталитическое восстановление оксидов азота углеводородами в избытке кислорода <i>В. А. Садыков, В. А. Матышак</i>	374
Формирование активных центров нанесенных на наноалмазы никель-цинковых катализаторов селективного гидрирования фенилацетилена <i>Е. В. Голубина, Е. С. Локтева, А. В. Ерохин, В. Ю. Мурзин, В. С. Черникова, А. А. Велигжанин</i>	393
Влияние природы носителя на активность катализаторов на основе 1% Cs/Me <sub>0.1</sub> Co <sub>2.9</sub> O <sub>4</sub> (Me = Ni, Mg) в реакции низкотемпературного разложения N <sub>2</sub> O <i>Л. А. Исупова, Ю. А. Иванова</i>	405
Гидроаминирование фенилацетилена на золотосодержащих каталитических системах, нанесенных на подложки, модифицированные ионными жидкостями, в условиях свч-активации <i>В. И. Исаева, Л. М. Кустов, Г. С. Дейко, А. Л. Тарасов</i>	414
Гидриды интерметаллидов: магнитные свойства и катализ <i>П. А. Чернавский</i>	418
Структура поверхности Pt–Ni–Сг/С-катализаторов <i>Т. В. Богдан, А. Н. Каленчук, С. В. Максимов, В. И. Богдан</i>	426
Обнаружение и нейтрализация несимметричного диметилгидразина на поверхности конструкционных материалов <i>К. Е. Полунин, А. В. Ульянов, И. А. Полунина, А. К. Буряк</i>	434
Особенности температурной зависимости скорости окисления и распада горючих газовых веществ <i>В. В. Азатян, С. К. Абрамов, И. А. Болодьян, Д. М. Гордиенко, Н. П. Копылов, В. М. Прокопенко, Ю. Н. Шебеко</i>	443

Влияние условий синтеза малослойных графитовых фрагментов на их морфологию, структуру и дефектность <i>С. А. Черняк, Д. Н. Столбов, К. И. Маслаков, С. В. Максимов, О. Я. Исайкина, С. В. Савилов</i>	452
Гетерозамещение в графеновых слоях азотом – эффективный подход к повышению характеристик суперконденсаторов с электролитами на основе ионных жидкостей <i>Е. А. Архипова, А. С. Иванов, К. И. Маслаков, С. А. Черняк, С. В. Савилов</i>	459
Каталитическая деструкция озона в газовых системах детекторных установок ускорителей заряженных частиц <i>С. Н. Ткаченко, И. С. Ткаченко, В. А. Крамаренко</i>	465
Физико-химические закономерности делигнификации лиственной и хвойной древесины при озонировании <i>Н. А. Мамлеева, Е. М. Бенько, А. Н. Харланов, А. В. Шумяцев, Д. Г. Чухчин</i>	472

---

---

---

---

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

---

---

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА

© 2021 г. С. М. Алдошин

DOI: 10.31857/S0044453721030171

Глубокоуважаемые коллеги, дорогие друзья!

Вы держите в руках особый номер “Журнала физической химии”; это – выпуск, посвященный памяти выдающегося ученого, академика РАН, профессора В.В. Лунина, многие годы возглавлявшего Редколлегию этого журнала. Прошел ровно год, как его не стало, но пока еще не верится в то, что Валерия Васильевича больше нет. Кажется, что пока нас просто разлучили дела, коронавирус, командировка..., а как только появится время, мы обязательно встретимся.

Деятельность Валерия Васильевича была очень многогранной: он – выдающийся ученый, признанный в России и за рубежом специалист в области гетерогенного катализа и физической химии поверхности, автор более тысячи научных работ, монографий, учебников, авторских свидетельств и патентов. Число его учеников, ставших кандидатами и докторами наук, приближается к ста; многие из них в память о своем учителе, коллеге и друге представили свои работы в этом выпуске ЖФХ. Одним из важнейших направлений деятельности Валерия Васильевича была работа в Российской академии наук; многие годы В.В. Лунин был заместителем академика-секретаря Отделения химии и наук о материалах РАН по образованию и относился к своим обязанностям очень ответственно, без формализма. На всех крупных химических конференциях, форумах он организовывал круглые столы и сам принимал в

них участие. Это были блестящие выступления, он буквально влюблял в себя аудиторию! Валерий Васильевич возглавлял или участвовал в работе нескольких научных советов при нашем Отделении химии и наук о материалах: Совет по химии нефти, газа, угля и биомассы, Совет по нефтехимии, Научный совет РАН по химии и технологии твердого ископаемого топлива, был заместителем Председателя Научного совета РАН “Катализ и его промышленное использование” и др.

Его активная гражданская, человеческая позиция ярко проявлялась и на выборах в Академии наук: он дружески относился ко всем и даже критиковал по-дружески (никто никогда на него не обижался, так как все было за дело), принципиально защищал тех, в кого верил, кому доверял.

Именно из таких ученых, профессоров и состоит “золотой фонд” МГУ и Российской академии наук. Это ученые-патриоты, труженики, наставники, ведущие колоссальную научную, педагогическую и общественную работу... Настоящие профессионалы, преданные своему делу, болеющие за него душой! А Валерия Васильевича отличала еще твердая принципиальность, порядочность, честность и открытость... какой-то особый человеческий талант, который располагал к нему всех с первой встречи!

*Академик РАН, профессор  
С. М. Алдошин*

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 543.26+546.57

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2021 г. А. М. Воробей<sup>a,\*</sup>, О. О. Паренаго<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

<sup>b</sup> Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: vorobei@supercritical.ru

Поступила в редакцию 02.09.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 16.09.2020 г.

Систематизированы и проанализированы литературные данные, посвященные фундаментальному исследованию и практическому применению процессов получения микро- и наночастиц с использованием сверхкритических флюидов (СКФ). Обзор методов микронизации, основанных на использовании СКФ, разделен на группы в соответствии с ролью, которую играет СКФ в процессе: в большинстве случаев он может быть растворителем (быстрое расширение сверхкритических растворов – RESS), антирастворителем (сверхкритическое антисольвентное осаждение – SAS) или растворенным веществом (частицы, формируемые из насыщенного газом раствора – PGSS). Отдельное внимание уделено менее освещенным в литературе методам, в которых СКФ – соразтворенное вещество (SAA, CAN-BD, DELOS). Подробно рассмотрены основные преимущества, ограничения, а также применимость для конкретного круга веществ, каждого из подходов. Показано, что спектр рассматриваемых субстанций не ограничивается наиболее хорошо описанными фармацевтическими объектами, а, наоборот, сильно расширен для максимально полного охвата возможных применений СКФ-микронизации. Основной акцент сделан на работы последнего десятилетия.

*Ключевые слова:* микронизация, сверхкритические флюиды, сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS), быстрое расширение сверхкритических растворов (RESS), частицы, формируемые из насыщенного газом раствора (PGSS), морфология

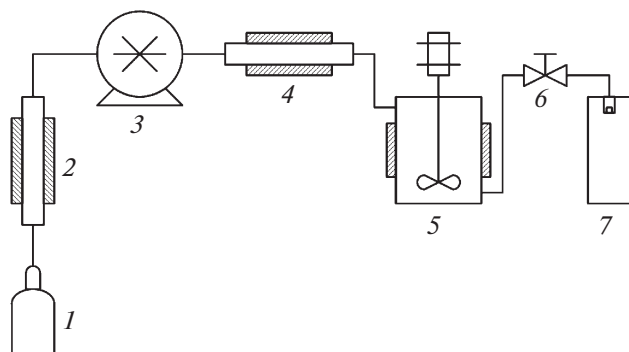
DOI: 10.31857/S0044453721030249

Благодаря ряду уникальных свойств сверхкритических флюидов (СКФ) в последнее время их активно используют для создания микро-, субмикро- и наночастиц. Основное преимущество СКФ связано прежде всего с возможностью проведения процесса без использования токсичных органических растворителей, либо с простотой элиминирования их остатков в получаемом продукте. Кроме того, в отличие от многих традиционных способов микронизации, дополнительный бонус СКФ-методов – широкие возможности по тонкому управлению характеристиками получаемых частиц. Чаще всего требуется создать частицы заданной морфологии с определенным распределением по размеру, однако, к продукту могут также предъявляться дополнительные требования и по другим характеристикам, например, степени кристалличности, полиморфному составу, структуре поверхности и др. В настоящее время СКФ-подходы применяют для микронизации различных субстанций во многих сферах, таких как создание катализаторов, красителей, энергонасыщенных материалов, в фармацевтиче-

ской и пищевой отраслях и т.д. При этом одна из главных задач – разработка систематической процедуры дизайна и масштабирования указанных процессов. Это требует не только эмпирических знаний, но и информации об основах методов и глубокого понимания влияния параметров конкретного процесса на характеристики получаемого продукта. Недостаток таких знаний особенно сильно ощущается в российской научной литературе. Цель представленной работы – обзор опубликованной литературы, посвященной фундаментальному исследованию и практическому применению процессов получения микро- и наночастиц с использованием СКФ, а также систематизация и анализ накопленных данных.

Методы микронизации можно разделить на два основных подхода – нисходящие (“top down”) и восходящие (“bottom up”). Первый подход представляет собой прямое измельчение исходных частиц большого размера, в основном, механическими способами. Второй подход предполагает растворение микронизируемой субстанции в подходящем растворителе и кристаллизацию





**Рис. 1.** Типичная схема установки для проведения процесса RESS: 1 – источник CO<sub>2</sub>, 2 – охлаждающий теплообменник, 3 – насос CO<sub>2</sub>, 4 – нагреватель, 5 – сосуд с мешалкой (для растворения в сверхкритическом флюиде), 6 – кран, 7 – сосуд-сборник.

микрочастиц из этого раствора. К традиционным методам подхода “bottom up” относятся распылительная сушка, криосушка, эмульсионные методы и осаждение жидким антирастворителем. Несмотря на обилие традиционных технологий микронизации, все они имеют существенные недостатки и ограничения, связанные с термической и механической деструкцией микронизируемого вещества, использованием токсичных растворителей, большими потерями при обработке и т.д. По этой причине в последние десятилетия в рамках подхода “bottom up” активно развиваются альтернативные технологии, связанные с использованием сверхкритических флюидов (СКФ). Они характеризуются отсутствием или ограниченным использованием растворителей, расширенными возможностями по контролю процесса, а также возможностью эффективно получать микро-, субмикро- и наночастицы с узким распределением по размеру [1]. Методы микронизации, основанные на использовании СКФ, можно разделить в соответствии с ролью, которую играет СКФ в данном процессе. В подавляющем большинстве случаев СКФ может быть растворителем, антирастворителем или растворенным веществом.

### БЫСТРОЕ РАСШИРЕНИЕ Сверхкритических Растворов (RESS)

Метод быстрого расширения сверхкритических растворов (RESS – The Rapid Expansion of Supercritical Solutions) основан на способности сверхкритического флюида (чаще всего CO<sub>2</sub>) растворять твердые вещества. Принципиальная схема, иллюстрирующая типичную установку для проведения процесса RESS, приведена на рис. 1. Суть подхода RESS заключается в насыщении сверхкритического флюида микронизируемым твердым субстратом с последующим распылени-

ем получаемого раствора в сосуд с низким давлением (7). Сброс получаемого раствора через нагретое сопло в сосуд с низким давлением приводит к потере растворяющей способности флюида. Растворенное вещество быстро кристаллизуется в виде частиц малого размера, которые собирают из газового потока. Морфология получаемого материала, степень кристалличности, а также размер частиц зависят от химической структуры вещества и параметров RESS (температура, скорость сброса давления, геометрия сопла и др.) [2].

Концепция метода RESS далеко не нова: она впервые описана Ханнеем и Хогартом [3], почти 140 лет назад. Однако, активное применение и разработка этого метода начались только после работ Крукониса [4] и в особенности научной группы института Баттеля [5–9], которые описали и моделировали характер расширения сверхкритического флюида и процесс нуклеации.

Метод RESS позволяет получать не только нано- [10, 11] и микрочастицы [12, 13], но и волокна [14] и пленки [15]. Кроме того, при получении пленок существует разновидность RESS, в которой распыление сверхкритического раствора производят на нагретую подложку. При этом осаждающийся из раствора в сверхкритическом флюиде субстрат разлагается. Такой метод применяли для получения пленок серебра, меди, никеля [16]. В качестве растворителя, помимо наиболее широко распространенного в СКФ-технологиях CO<sub>2</sub>, в методе RESS используют N<sub>2</sub>O, пентан, диэтиловый эфир [16], пропан [8], этанол, воду [6], трифторметан [17], дифторхлорметан [18], аммиак, метанол, ацетон [19].

Очевидное преимущество метода RESS в его классическом варианте – полное отсутствие растворителя в получаемом продукте. С другой стороны, растворяющей способности сверхкритического флюида для большего числа веществ может быть недостаточно, что обуславливает необходимость использования соразтворителя [20]. Альтернативой может быть использование метода RESS-SC (Rapid Expansion of Supercritical Solution with Solid Cosolvent – быстрое расширение сверхкритического раствора с твердым соразтворителем). Суть метода RESS-SC состоит в том, что помимо целевого микронизируемого вещества в сверхкритическом флюиде растворяют также твердый соразтворитель (например, ментол), который приводит к увеличению растворимости микронизируемой субстанции в получаемом сверхкритическом растворе [21]. В работе [22] показано, что при использовании ментола в качестве соразтворителя можно увеличить растворимость гризеофульвина в сверхкритическом CO<sub>2</sub> в 28 раз. Кроме того, твердый соразтворитель не только увеличивает растворимость в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, но и препятствует росту образующихся ча-

стиц за счет подавления агломерации. RESS-SC позволяет получать микронизованные частицы гризеофульвина размером 50–250 нм, что в 10 раз меньше чем при использовании RESS без твердого соразтворителя.

Интересной модификацией метода RESS является RESOLV (Rapid Expansion of supercritical solution into liquid SOLvent – быстрое расширение сверхкритического раствора в жидкий растворитель), который основан на распылении сверхкритического раствора в жидкость, содержащую стабилизатор. Использование данной жидкости позволяет, во-первых, замедлить рост осаждаемых частиц. Во-вторых, открывается возможность совмещения процесса RESS и химической реакции за счет взаимодействия между получаемыми частицами и веществами в жидкой фазе. В работе [23] в раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  в этаноле или воде проводили распыление раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  в сверхкритическом аммиаке. Таким образом, методом RESS получали частицы  $\text{CdS}$  размером 3.3 нм. Раствор, в который производили распыление, также содержал поли (N-винил-2-пирролидон), который играл роль стабилизатора наночастиц. Аналогично, в работе [19] при использовании  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в сверхкритическом аммиаке получены частицы  $\text{PbS}$  размером 4 нм.

Близок по своей сути к процессу RESS-метод CPF (Concentrated Powder Form technology – технология концентрирования с помощью порошкообразных форм) [24]. На рис. 2 приведена схема процесса CPF. В методе CPF жидкость и сверхкритический флюид смешиваются с помощью статического смесителя (1), и сформированный таким образом раствор распыляется через сопло в сосуд с пониженным давлением (2). Одновременно через этот же сосуд пропускают аэрозоль вещества-носителя в потоке инертного газа. При расширении жидкость рассеивается в виде очень мелких капель, которые смешиваются с порошком [25]. Процесс CPF позволяет получать порошки, наполненные жидкостью, с концентрацией жидкости вплоть до 80–90 мас. % [26]. Описанная технология уже применяется в пищевой промышленности, например, в производстве специй с помощью метода CPF распыляются экстракты сельдерея, лавра, орегано, паприки и т.д. [27].

Главное ограничение метода RESS – он применим только к веществам, которые достаточно хорошо растворимы в выбранном сверхкритическом флюиде. К сожалению, большая часть полимерных и/или высокомолекулярных веществ имеют пренебрежимо малую растворимость в СК- $\text{CO}_2$ , который наиболее часто используется в качестве СКФ. Использование же соразтворителя в RESS, так же, как и в RESOLV, приводит к потере основного преимущества RESS: отсутствию растворителя в конечном продукте. Соот-

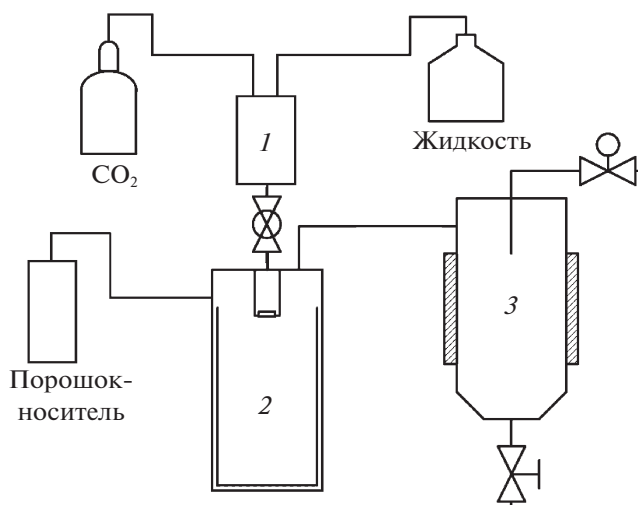


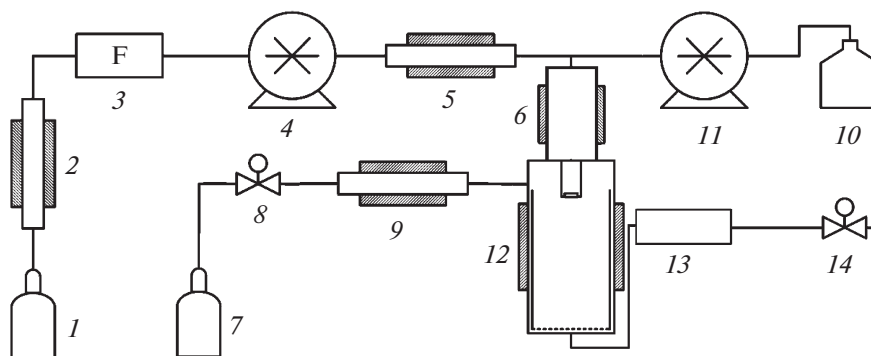
Рис. 2. Схема, иллюстрирующая процесс CPF: 1 – смеситель, 2 – сосуд распыления, 3 – сепаратор.

ответственно такие модификации метода RESS требуют дополнительных трудозатратных стадий очистки продукта от растворителя [28].

#### СКФ – РАСТВОРЕННОЕ ВЕЩЕСТВО (PGSS)

В методе PGSS (Particles from Gas Saturated Solution – частицы, формируемые из насыщенного газом раствора) сжатый газ (например,  $\text{CO}_2$ ) растворяют в расплавленном веществе, и затем через распылительное сопло быстро сбрасывают давление, что приводит к формированию частиц. В отличие от метода RESS, PGSS не требует полного растворения вещества в сверхкритическом флюиде, что дает возможность проводить процесс PGSS для гораздо большего числа веществ. Особенно актуально его использование для полимеров, которые поглощают большие количества  $\text{CO}_2$  (10–40 мас. %!), что приводит либо к набуханию, либо к разжижению полимера при существенно меньшей температуре плавления, чем при обычных условиях (на  $\sim 10$ – $50^\circ\text{C}$  меньше) [29].

Метод PGSS впервые описан Грейзером [30] и применен для рекристаллизации красителей из тонкоизмельченных необработанных органических пигментов. Сфера применимости метода PGSS ограничена, так как он фактически применим лишь для полимеров, способных набухать в  $\text{CO}_2$ . Однако, даже для полимеров, способных набухать в  $\text{CO}_2$ , PGSS часто оказывается неприменим, так как не всегда удается достичь существенного понижения температуры плавления. Кроме того, для проведения процесса PGSS часто нужна повышенная температура, которая может приводить к изменениям химической структуры микронизируемых веществ. Таким образом, для ве-



**Рис. 3.** Схема установки для проведения процесса SAA: 1 – источник CO<sub>2</sub>, 2 – охлаждающий теплообменник, 3 – измеритель потока, 4 – насос CO<sub>2</sub>, 5 – нагреватель, 6 – сосуд насыщения, 7 – источник инертного газа, 8 – кран, 9 – нагреватель, 10 – раствор микронизируемого вещества, 11 – растворный насос, 12 – сосуд осаждения, 13 – конденсатор, 14 – регулятор давления.

ществ, чувствительных к повышенной температуре, метод PGSS также малоприменим [31, 32]. К недостаткам метода можно отнести и достаточно большой разброс получаемых частиц по размерам и трудность контроля над ним.

Тем не менее, метод имеет ряд достоинств по сравнению с другими методами, основанными на сверхкритических флюидах. Так, расход углекислого газа в методе PGSS значительно меньше, чем в RESS. Кроме того, возможно непрерывное проведение процесса PGSS, в отличие от RESS. В отличие от метода SAS (см. ниже), метод PGSS не требует использования органических растворителей.

#### СКФ – СОРАСТВОРЕННОЕ ВЕЩЕСТВО (SAA, CAN-BD, DELOS)

Методы, в которых CO<sub>2</sub> используется в качестве соразтворенного вещества имеют много общего с микронизацией распылительной сушкой: СКФ и раствор смешиваются и затем распыляются в высушивающую среду. Такие методы очень привлекательны, так как могут быть применены к водорастворимым веществам, которые сложно обработать другими СКФ-методами в отсутствие органических растворителей. Распылению также содействует инертный газ (чаще всего азот), широко используемый в распылительной сушке.

Для микронизации гидрофильных веществ Сиверсом [33–36] был предложен метод CAN-BD (Carbon dioxide Assisted Nebulization-Bubble Dryer – распылительная сушка с использованием диоксида углерода). В процессе CAN-BD в тройнике малого объема (<0.1 мкл) путем смешения сверхкритического CO<sub>2</sub> и водного раствора микронизируемой субстанции создают двухфазную смесь. Двухфазная система проходит через короткий капилляр (50–70 мм) и быстро распыляется в сосуд с давлением, близким к атмосферному. Через тот же сосуд одновременно пропускают поток подогре-

того инертного газа, который испаряет растворитель из образующихся капель, и приводит к образованию микрочастиц. К недостаткам описанного метода относится плохая воспроизводимость, по всей видимости, связанная со значительными перепадами давления внутри распылительного капилляра и тройника малого объема. Используемая в методе CAN-BD конфигурация прибора обеспечивает малое время смешения потоков флюида и раствора (0.01–0.1 с).

Учитывая описанный недостаток метода CAN-BD, Ревершоном и др. был разработан процесс SAA (Supercritical Assisted Atomization – распыление с помощью сверхкритического флюида) [37, 38]. На рис. 3 приведена схема процесса SAA. Вместо тройника малого объема в процессе SAA используется термостатируемая камера насыщения (6), обеспечивающая не только лучшую степень смешивания потоков, но и растворение CO<sub>2</sub> до равновесной концентрации в растворе. Процесс широко применяется для микронизации фармацевтических препаратов [39–41], катализаторов [42], полимеров [43–45], красителей [46]. В качестве растворителя микронизируемых веществ применяют воду, метанол, ацетон. Существуют примеры реализации SAA и на пилотном оборудовании [47].

Распыление в SAA является двухстадийным. На первой стадии протекает формирование капель на выходе из форсунки, вызванное пневматическим эффектом. На второй стадии происходит распыление за счет расширения СК-флюида из капель, образованных на первой стадии. Таким образом, происходит образование вторичных капель [48].

Ограничение метода SAA: для термолабильных веществ он малоприменим. Если сброс давления производят в сосуд, находящийся при атмосферном давлении, то требуются достаточно высокие температуры для полного удаления рас-

творителя из продукта. По этой причине для термолabileльных веществ может быть уместно применение модификации SAA, в которой сосуд осаждения подключен к вакуумному насосу. Это позволяет проводить процесс при давлении ниже атмосферного, что дает возможность существенно уменьшить температуру. Тем самым становится возможным применение метода SAA для полимеров с низкой температурой стеклования и белков [49].

Разработана также модификация метода SAA-HCM (Supercritical fluid Assisted Atomization introduced by Hydrodynamic Cavitation Mixer – распыление с помощью сверхкритического флюида со встроенным кавитационным смесителем). Данное устройство используется для интенсификации массообмена между раствором и СК-флюидом, что приводит к осаждению частиц меньшего размера с более узким распределением [50–53].

Еще один процесс, в котором  $\text{CO}_2$  играет роль соразтворенного вещества, – DELOS (Depressurization of an Expanded Liquid Organic Solution – сброс давления в расширенном растворе в органическом растворителе) [54]. Суть метода состоит в том, что  $\text{CO}_2$  растворяют в растворе микронизируемого вещества, а затем резко сбрасывают полученную смесь в сосуд с атмосферным давлением. Расширение  $\text{CO}_2$  за счет перехода из СК-флюида в газообразное состояние при сбросе давления приводит к очень быстрому, но равномерному по объему, охлаждению. Как следствие, раствор находится в ситуации огромного пересыщения, при котором наблюдается образование частиц субмикронного и микронного размера. Процесс DELOS успешно применялся для микронизации красителей [55] и фармацевтических препаратов [56].

#### СКФ – АНТИРАСТВОРИТЕЛЬ (SAS, GAS, ASES, SEDS, PCA)

СКФ используется в качестве антирастворителя (осадителя) в достаточно большом количестве различных процессов, однако по своей сути они схожи во всех случаях. Необходимое условие протекания всех таких процессов – нерастворимость в сверхкритическом флюиде растворенного вещества и растворимость в нем жидкого растворителя. По этой причине смешивание раствора с сверхкритическим флюидом приводит к пересыщению раствора и выпадению в осадок растворенного вещества. Благодаря высоким скоростям массопереноса взаимное растворение растворителя и сверхкритического флюида происходит очень быстро, что обеспечивает формирование микро-, субмикро- и наночастиц. Наиболее существенным отличием в проведении процессов, в которых СКФ используют в качестве антираство-

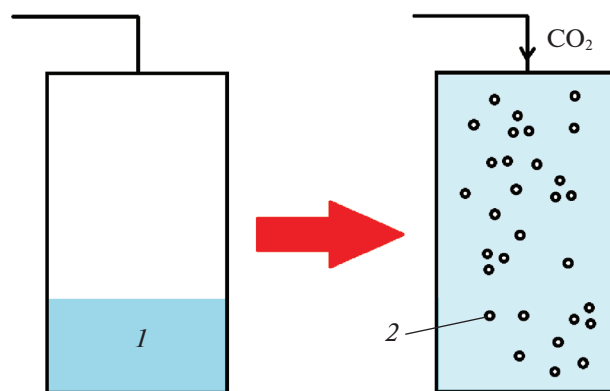


Рис. 4. Схема проведения процесса GAS; 1 – раствор микронизируемого вещества, 2 – микрочастицы.

рителя, является то, как проводят процесс – в полунепрерывном режиме или стационарно.

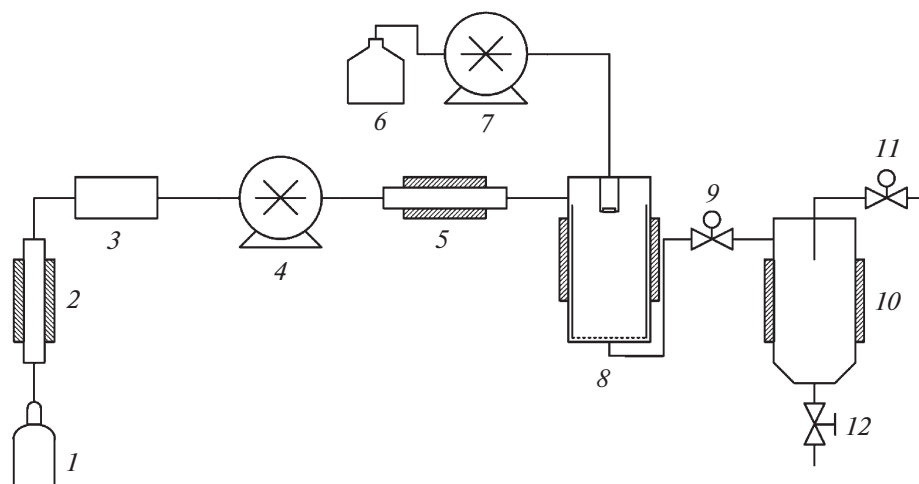
#### СТАЦИОНАРНЫЙ ПРОЦЕСС СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ (GAS)

В стационарном процессе (GAS: Gas AntiSolvent precipitation – осаждение в газофазном антирастворителе) осадительный сосуд заполняют определенным количеством раствора микронизируемого вещества. К раствору добавляют сверхкритический антирастворитель до необходимого давления, что приводит к объемному расширению жидкости и быстрому уменьшению плотности. Происходит резкое пересыщение и формирование малых частиц с узким распределением по размеру. На рис. 4 приведена схема, иллюстрирующая процесс GAS. Антирастворитель может подаваться сверху либо снизу осадительного сосуда.

Важным преимуществом процесса GAS является то, что, изменяя скорость добавления антирастворителя, исходную концентрацию субстанции в растворе и температуру, можно контролировать скорость зародышеобразования и роста частиц, и таким образом морфологию и размер осаждаемых частиц. В процессе GAS объемное расширение жидкости зависит от температуры, давления, типа растворителя и антирастворителя, и скорости перемешивания. Объемное расширение жидкости в свою очередь напрямую определяет степень пересыщения и соответственно распределение частиц по размеру [57]. Метод GAS позволяет получать частицы от сотен нанометров [58] до сотен микрон [59].

Помимо ввода антирастворителя в раствор, возможно также проведение процесса GAS, в котором сначала заполняют камеру осаждения антирастворителем, а затем производят (не непрерывно, в отличие от SAS) распыление раствора. Ключевым отличием между данными разновид-





**Рис. 5.** Схема установки для проведения сверхкритического антисольвентного осаждения: 1 – источник CO<sub>2</sub>, 2 – охлаждающий теплообменник, 3 – расходомер Кориолиса, 4 – насос CO<sub>2</sub>, 5 – нагреватель, 6 – раствор микронизируемого вещества, 7 – растворный насос, 8 – осадительный сосуд, 9 – автоматический регулятор давления, 10 – циклонный сепаратор, 11 – ручной регулятор давления, 12 – сливной кран.

ностями метода GAS состоит в том, что в первом случае осаждение происходит в фазе, насыщенной жидкостью, тогда как во втором – сверхкритическим флюидом [60].

Недостаток метода GAS в том, что процесс не проводится при фиксированных неизменяющихся параметрах, поэтому сложно оценить влияние каждого параметра на свойства конечного продукта. Во-вторых, для промышленного использования периодические процессы, к которым можно отнести GAS, часто менее приемлемы по сравнению с непрерывными. Кроме того, в отличие от RESS и PGSS, в методе GAS необходимо использовать органические растворители. Соответственно после проведения процесса осаждения сосуд промывают дополнительным количеством антирастворителя для удаления остатков растворителя из осаденного порошка. Если стадия промывки отсутствует или время промывки недостаточно, то остатки растворителя могут приводить к перерастворению получаемых частиц.

### ПОЛУНЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ (SAS)

В полунепрерывном режиме раствор и антирастворитель постоянно смешивают в осадительном сосуде в параллельных потоках или противотоком. Наиболее часто используемое на сегодняшний день название метода – SAS (Supercritical AntiSolvent precipitation, сверхкритическое антисольвентное осаждение). Однако, часто используют аббревиатуру ASES (Aerosol Solvent Extraction System – экстракция растворителя из аэрозолей). Суть ASES аналогична методу

SAS [61–63]. На рис. 5 представлена типичная схема установки для проведения сверхкритического антисольвентного осаждения в полунепрерывном режиме.

Метод SAS широко применяется для микронизации различных фармацевтических субстанций [64–67], при создании частиц катализаторов [68–71], энергонасыщенных материалов [72, 73], прекурсоров сверхпроводников [74], полимеров [75, 76], пигментов [46, 77] и т.д. В случае некоторых процессов микронизации методом SAS проведено успешное масштабирование на пилотном оборудовании [78–80].

Важную роль в полунепрерывном варианте метода сверхкритического антисольвентного осаждения играют различные способы интенсификации массообмена между антирастворителем и раствором микронизируемого вещества. Так, Робертсон и др. [81] использовали устройство предварительного смешения, в котором раствор микронизируемого вещества смешивается с сверхкритическим CO<sub>2</sub> перед вводом в распылительный сосуд.

Во многих случаях при реализации метода SAS используют различные модификации распылительного сопла. Оно предназначено для разбивания струи жидкости и формирования маленьких капель. Наиболее широко применяют метод SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical fluids – диспергирование раствора, усовершенствованное сверхкритическими флюидами), представляющий собой модификацию метода SAS, в которой для распыления раствора используют коаксиальное сопло [82]. Типичная схема коаксиального сопла приведена на рис. 6. Коаксиальное сопло представляет собой два соосно

расположенных капилляра, расположенных один в другом. Обычно, по внутреннему капилляру пропускают поток раствора микронизируемого вещества, а по внешнему – поток антирастворителя [83, 84]. Однако, используют и более сложные конфигурации сопел, включающие более двух капилляров [83], а также дополнительные приспособления внутри капилляров [85, 86].

Для дополнительного уменьшения размера получаемых методом SAS частиц используют также метод SAS-EM (Supercritical AntiSolvent with Enhanced Mass transfer – сверхкритическое анти-растворительное осаждение с улучшенным массопереносом), в котором к сосуду осаждения прикладывают ультразвуковое воздействие. Впервые метод предложен для микронизации в стационарном режиме (GAS). Таким образом получали частицы гризеофульвина и лизоцима размером менее 130 нм и ~190 нм соответственно [87, 88]. В дальнейшем метод SAS-EM применяли и в полунепрерывном режиме [89], в том числе и в варианте совмещения с коаксиальным соплом (SEDS-EM) [90].

Наиболее широко используемым антирастворителем для реализации метода сверхкритического антирастворительного осаждения является  $\text{CO}_2$ . Преимущества этого флюида – возможность проведения осаждения при относительно низких температурах и давлениях (критическая температура –  $31^\circ\text{C}$ , критическое давление – 73 бар), дешевизна, инертность, а также негорючесть. Помимо  $\text{CO}_2$  в литературе известны немногочисленные примеры использования в качестве антирастворителя этана [91], аммиака [92], 1,1,1,2-тетрафторэтана [93, 94] или смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  [95]. Однако, применение таких флюидов имеет собственные ограничения. Например, несмотря на перспективность использования низших алканов (этан, пропан) для ряда приложений, они характеризуются высокой пожароопасностью. СК-аммиак обладает высокой реакционной способностью, что далеко не всегда желательно, а также остро неприятным запахом и некоторой токсичностью; СК- $\text{N}_2$  обладает очень низкой растворяющей способностью.

В качестве растворителя в методе SAS можно использовать различные растворители, имеющие сродство с СК- $\text{CO}_2$ . Выбор растворителя сильно влияет на конечный продукт. Наиболее оптимальными растворителями, исходя из их сродства к СК- $\text{CO}_2$ , являются диметилсульфоксид (ДМСО) и N-метилпирролидон (NMP). Кроме того, широко применяются метанол, ацетон, толуол и этилацетат. Воду не используют в качестве растворителя из-за относительно малой растворимости в СК- $\text{CO}_2$ . Следовательно, методом SAS трудно проводить микронизацию гидрофильных веществ. Более того, при добавлении даже незна-

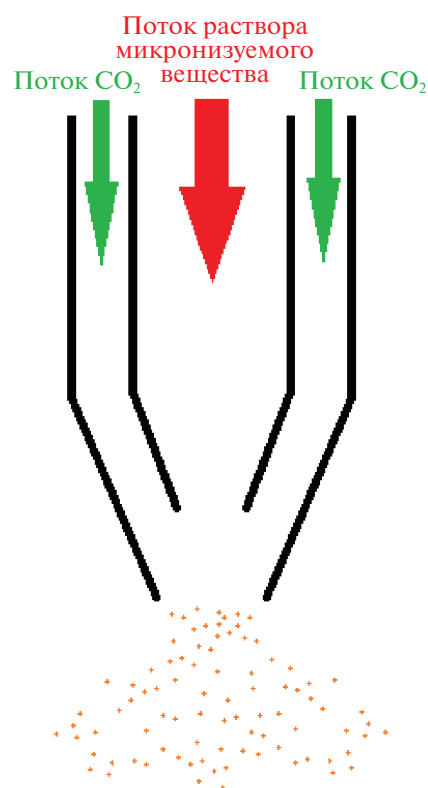


Рис. 6. Типичная схема потоков в методе SEDS.

чительных количеств воды к выбранному растворителю равновесие растворитель–антирастворитель существенно меняется. Однако, существуют подходы, позволяющие при определенных условиях использовать SAS гидрофильных веществ. Так, были найдены многие системы растворитель–антирастворитель, позволяющие обойти ограничение, связанное с низкой растворимостью воды в  $\text{CO}_2$  [96, 97].

Для не растворимых ни в  $\text{CO}_2$ , ни в органических растворителях субстанций, возможно применение суспензионного варианта метода SAS. Такая модификация метода SAS подходит для получения гибридных органико-неорганических материалов (рис. 7) и других композитов, в состав которых входят нерастворимые компоненты [68, 98].

#### ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СМЕСИ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕТОДОМ SAS НА МОРФОЛОГИЮ И РАЗМЕР ОСАЖДАЕМЫХ ЧАСТИЦ

Одно из центральных преимуществ метода SAS – широкие возможности управления размером и морфологией получаемых частиц, которые достигаются путем варьирования многочисленных параметров процесса. Помимо параметров, традиционных для растворных методов, таких

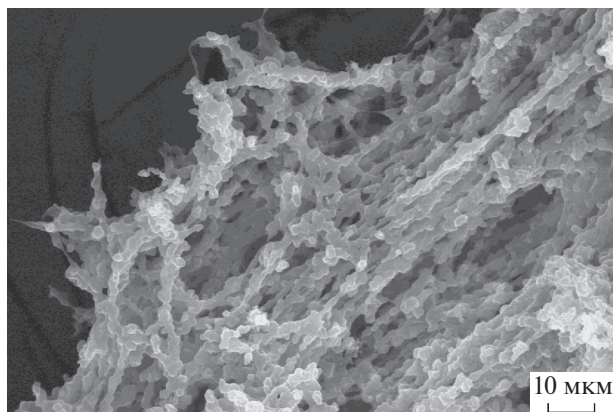


Рис. 7. Композит полиметилметакрилат–углеродные нанотрубки, полученный методом SAS.

как тип растворителя и концентрация целевой субстанции в растворе, метод SAS обладает рядом специфических параметров, характерных для сверхкритических флюидных технологий.

Один из факторов, который оказывает наибольшее влияние на морфологию и размер осаждаемых частиц в методе SAS, — фазовый состав системы, в которой производится осаждение. Необходимо учитывать, что система состоит из трех компонентов: антирастворителя, растворителя и растворенного вещества. К сожалению, определение фазового равновесия в такой трехкомпонентной системе представляется затруднительным, поэтому чаще всего пренебрегают влиянием растворенного вещества на фазовое равновесие растворитель — антирастворитель, и рассматривают двухкомпонентную систему [99]. Однако, существуют примеры работ, в которых показано, что растворенное вещество может существенно расширять двухфазную область на фазовой диаграмме двухкомпонентной системы, смещая критическую кривую в область более высоких давлений [100–102].

Как уже было отмечено выше, в роли антирастворителя в процессе SAS в подавляющем большинстве случаев выступает  $\text{CO}_2$ . Фазовые диаграммы двухкомпонентных смесей  $\text{CO}_2$  и растворителей, наиболее широко применяемых в методе SAS, известны по данным [103–108].  $\text{CO}_2$  и органические растворители, в основном, формируют системы I-го типа по классификации, предложенной Ван Коненбургом и Скоттом [109, 110].

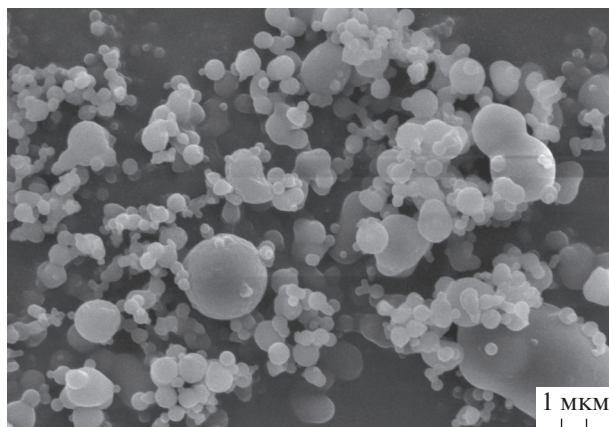
В зависимости от параметров состояния осадителя процесс SAS может проходить в двух принципиально различающихся режимах — абсолютной и частичной смешиваемости. После распыления раствора в  $\text{CO}_2$  начинают происходить два процесса: 1) смешение, сопровождающееся эволюцией остаточного межфазного натяжения и

2) гидродинамический разрыв струи. Для характеристики этих процессов в SAS предложено два характеристических времени [111]. Первое время  $t_{pc}$  (время разрыва струи) представляет собой время, за которое распыляемый раствор проходит расстояние от выхода из сопла до прохождения места разрыва струи. Второе характеристическое время  $t_{имн}$  (время исчезновения межфазного натяжения) — время, за которое полностью исчезает граница раздела фаз между распыляемой жидкостью и сверхкритическим флюидом. Как правило, в условиях частичной смешиваемости растворителя и антирастворителя время исчезновения остаточного межфазного натяжения существенно больше времени разрыва струи ( $t_{имн} \gg t_{pc}$ ). Поэтому образование частиц происходит внутри капель, формирующихся при разрыве струи до завершения смешения.

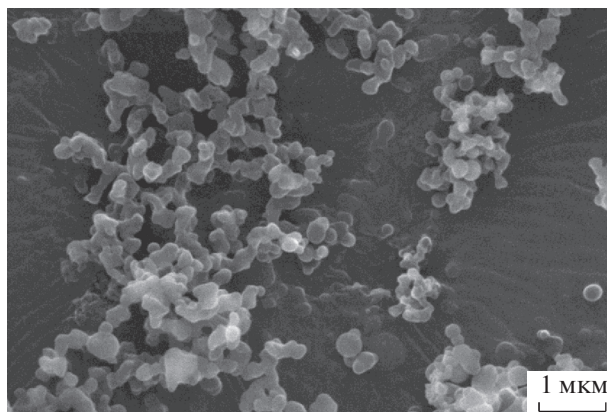
Капли раствора, образовавшиеся после разрыва струи, взаимодействуют с антирастворителем.  $\text{CO}_2$  диффундирует в капли, что вызывает их расширение и приводит к появлению градиента концентраций и степени пересыщения микронизируемых веществ по капле. В случае осаждения методом SAS аморфных веществ при работе в этой области чаще всего формируются полые сферические частицы микронного размера [112–114]. При расширении капли максимум пересыщения приходится на границы капли, поэтому там происходит наиболее интенсивное осаждение, приводящее к образованию внешней оболочки частицы. Эта оболочка может быть как монолитной, так и сформированной из множества наночастиц, в зависимости от того, какой процесс более медленный — массообмен между фазами или зародышеобразование [115, 116]. Если лимитирующей стадией является массообмен, то зародышеобразование успевает произойти во многих точках на границе капли, и образующаяся в результате частица состоит из множества наночастиц, скрепленных между собой. Если лимитирующая стадия — зародышеобразование, то необходимая степень пересыщения успеет сформироваться вдоль всей поверхности капли, и получается полая монолитная частица [117].

При давлении выше критического двухфазная система не может существовать ни при каком соотношении растворителя и антирастворителя. Однако, остаточное межфазное натяжение в системе растворитель–антирастворитель исчезает не мгновенно после распыления. В зависимости от параметров процесса могут реализовываться два различных сценария смешения [118]. Если разрыв струи происходит быстрее, чем успевает исчезнуть межфазное натяжение ( $t_{имн} > t_{pc}$ ), то осаждение идет по сценарию, аналогичному субкритическому, с тем лишь различием, что формирования полых частиц не происходит. Как прави-





**Рис. 8.** Частицы гидроксипропилметилцеллюлозы, осажденные методом SAS из ДМСО, концентрация в растворе 125 г/л, 150 бар.



**Рис. 9.** Частицы гидроксипропилметилцеллюлозы, осажденные методом SAS из хлороформа, концентрация в растворе 25 г/л, 150 бар.

ло, в случае аморфных веществ в таких условиях образуются сферические частицы микронного или субмикронного размера (рис. 8) [64, 119–121].  $\text{CO}_2$ , проникая в капли, вызывает падение растворяющей способности, приводящее к одновременному началу образования твердой фазы во многих точках внутри капли. Возникшие центры по мере роста срастаются воедино, поскольку они удерживаются рядом друг с другом межфазным натяжением, и размеры получающейся в результате частицы задаются размерами капли.

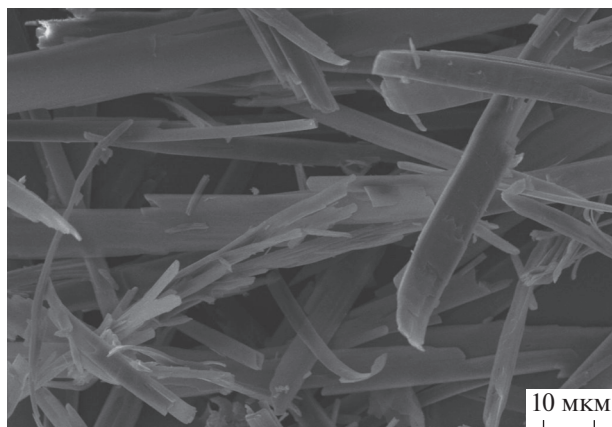
Если межфазное натяжение исчезает быстрее, чем происходит разрыв расплываемой струи ( $t_{\text{имн}} < t_{\text{pc}}$ ), и чем успевает начаться кристаллизация, то в таком случае смешение раствора и антирастворителя происходит газоподобным образом, и осаждение частиц идет из однофазной смеси в условиях высокой степени пересыщения. При реализации этого сценария чаще всего в случае аморфных веществ образуются наноразмерные частицы нерегулярной формы (рис. 9), поскольку формирование твердой фазы идет в условиях высокой степени пересыщения и в большом объеме. Примеры получения таких наночастиц показаны в работах [65, 122–125].

Повышение давления приводит к существенному увеличению скорости исчезновения межфазного натяжения. Первоначально считалось, что осаждение в первом режиме ( $t_{\text{имн}} > t_{\text{pc}}$ ) может происходить только при давлении ненамного выше критического (до ~120 бар при 40°C) для подавляющего большинства растворителей в SAS. Для некоторых растворителей с низкой вязкостью (ацетон) условие  $t_{\text{имн}} > t_{\text{pc}}$  не выполняется практически сразу при превышении критического давления смеси [126, 127]. Однако, в дальнейшем было показано, что область давлений, в которой кристаллизация происходит в короткоживущих каплях раствора, может быть гораздо более

широкой (выше 160 бар при 40°C). Такой эффект характерен в особенности для вязких растворителей, например, ДМСО и в случае высоких концентраций микронизируемого вещества в растворе, что также может заметно увеличивать вязкость раствора [128]. Экспериментально микрочастицы, образующиеся при выполнении условия  $t_{\text{имн}} > t_{\text{pc}}$ , были получены при 180 бар (40°C) [129].

Использование аморфных частиц может быть полезно для повышения скорости растворения фармацевтических препаратов. Однако, часто такие частицы могут быть нестабильны и склонны к перекристаллизации, в особенности под действием влаги воздуха. Поэтому для некоторых применений зачастую, наоборот, актуально получение кристаллических частиц [130]. Долгое время считалось, что образование кристаллических частиц характерно только при осаждении из двухфазной системы (при  $t_{\text{имн}} \gg t_{\text{pc}}$ ) [119]. Однако, в дальнейшем была показана возможность получения кристаллических частиц и при полной смешиваемости растворителя и  $\text{CO}_2$  [131, 132]. Пример таких частиц, полученных в условиях полной смешиваемости, представлен на рис. 10. Во многих работах продемонстрировано, что метод SAS обладает широкими возможностями по варьированию морфологии получаемых кристаллических частиц, а также их полиморфного состава [133–136]. В частности, за счет того, что при микронизации методом SAS кристаллизация происходит очень быстро, открываются возможности получения метастабильных полиморфных форм [137]. Особенно привлекательно это для фармацевтических применений, так как различные полиморфы обладают различными свойствами, в частности характеризуются различной кинетикой растворения [138]. Отдельные наблюдения о зависимости размера и морфологии кристаллических частиц, получаемых в SAS, неоднократно публиковались





**Рис. 10.** Частицы умифеновира, полученные микронизацией методом SAS, концентрация в растворе 25 г/л, 150 бар, растворитель – метанол.

и обсуждались в литературе, однако столь же стройного видения влияния различных параметров процесса на их формирование, как для аморфных частиц, в настоящий момент еще нет [117].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на разнообразие существующих методов микронизации, СКФ-подходы получения микро- и наночастиц активно развиваются в последние десятилетия. Обладая всеми преимуществами, характерными для восходящих методов (“bottom up”), ключевой отличительной особенностью данных технологий является отсутствие необходимости удаления растворителей из конечного продукта. Если СКФ используется в качестве растворителя, то удаление его происходит автоматически при сбросе давления за счет перехода в газовую фазу. В случае использования СКФ в качестве антирастворителя избавление от растворителя достигается путем промывки дополнительным количеством флюида получаемого продукта сразу после осаждения без дополнительных стадий очистки. Метод сверхкритического антисольвентного осаждения более универсален по сравнению с другими СКФ-подходами, так как позволяет проводить микронизацию значительно более широкого круга веществ, для которых задача направленного формирования частиц актуальна.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-29-06071).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martín A., Cocero M.J.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2008. V. 60. № 3. P. 339.
2. *Jung J., Perrut M.* // J. Supercrit. Fluids. 2001. V. 20. № 3. P. 179.
3. *Hannay J.B., Hogarth J.* // Proc. R. Soc. Lond. 1879. V. 29. № 196–199. P. 324.
4. *Krukonis V.J.* // Pap. 140f Present. AIChE Ann Meet. San Franc. 1984.
5. *Matson D.W., Petersen R.C., Smith R.D.* // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 1. № 3. P. 242.
6. *Matson D.W., Fulton J.L., Petersen R.C. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. № 11. P. 2298.
7. *Petersen R.C., Matson D.W., Smith R.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 8. P. 2100.
8. *Matson D.W., Petersen R.C., Smith R.D.* // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. № 6. P. 1919.
9. *Petersen R.C., Matson D.W., Smith R.D.* // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 22. P. 1693.
10. *Sane A., Taylor S., Sun Y.-P. et al.* // Chem. Commun. 2003. № 21. P. 2720.
11. *Karimi M., Raofie F.* // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 146. P. 172.
12. *Zeinolabedini Hezave A., Esmailzadeh F.* // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. № 22. P. 3373.
13. *Hsu Y.-T., Su C.-S.* // Pharmaceutics. 2020. V. 12. № 1. P. 42.
14. *Matson D.W., Petersen R.C., Smith R.D.* // Mater. Lett. 1986. V. 4. № 10. P. 429.
15. *Fulton J.L., Deverman G.S., Yonker C.R. et al.* // Polymer. 2003. V. 44. № 13. P. 3627.
16. *Hansen B.N., Hybertson B.M., Barkley R.M. et al.* // Chem. Mater. 1992. V. 4. № 4. P. 749.
17. *Fattahi A., Karimi-Sabet J., Keshavarz A. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2016. V. 107. P. 469.
18. *Lele A.K., Shine A.D.* // AIChE J. 1992. V. 38. № 5. P. 742.
19. *Sun Y.-P., Guduru R., Lin F. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. № 12. P. 4663.
20. *Asghari I., Esmailzadeh F.* // Int. J. Pharm. 2012. V. 433. № 1. P. 149.
21. *Thakur R., Gupta R.B.* // J. Supercrit. Fluids. 2006. V. 37. № 3. P. 307.
22. *Thakur R., Gupta R.B.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. № 19. P. 7380.
23. *Sun Y.-P., Rollins H.W.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 288. № 2. P. 585.
24. Pat. EP1021241A1 (2000)
25. *Wehowski M., Weidner E., Kilzer A.* // Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 2008. V. 331. № 1. P. 143.
26. *Lankes H., Sommer K., Weinreich B.* // Powder Technol. 2003. V. 134. № 3. P. 201.
27. *Petermann M., Weidner E., Grüner S. et al.* // Proc. Spray Dry. 2001. V. 1.
28. *Reverchon E., Adami R.* // J. Supercrit. Fluids. 2006. V. 37. № 1. P. 1.
29. *Nalawade S.P., Picchioni F., Janssen L.P.B.M.* // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 1. P. 19.
30. Pat. US4451654A (1984)

31. *Senčar-Božič P., Srčič S., Knez Z. et al.* // Int. J. Pharm. 1997. V. 148. № 2. P. 123.
32. *Kerč J., Srčič S., Knez Ž. et al.* // Int. J. Pharm. 1999. V. 182. № 1. P. 33.
33. *Xu C.Y., Sievers R.E., Karst U. et al.* // Green Chem. Front. Benign Chem. Synth. Process. Oxf. Univ. Press Oxf. 1998. P. 312.
34. *Sievers R.E.* // Aerosol Sci. Technol. 1999. V. 30. № 1. P. 3.
35. Pat. WO2000075281A2 (2000)
36. *Sellers S.P., Clark G.S., Sievers R.E. et al.* // J. Pharm. Sci. 2001. V. 90. № 6. P. 785.
37. *Reverchon E.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 10. P. 2405.
38. Pat. WO2003004142A1 (2003)
39. *Reverchon E., Della Porta G.* // J. Supercrit. Fluids. 2003. V. 26. № 3. P. 243.
40. *Reverchon E., Della Porta G.* // Int. J. Pharm. 2003. V. 258. № 1. P. 1.
41. *Reverchon E., Spada A.* // Powder Technol. 2004. V. 141. № 1. P. 100.
42. *Reverchon E., Spada A.* // Proceedings of the Sixth International Symposium on Supercritical Fluids. 2003. V. 3. P. 1665.
43. *Reverchon E., Antonacci A.* // J. Supercrit. Fluids. 2007. V. 39. № 3. P. 444.
44. *Liparoti S., Adami R., Reverchon E.* // Ibid. 2012. V. 72. P. 46.
45. *Adami R., Liparoti S., Izzo L. et al.* // Ibid. 2012. V. 72. P. 15.
46. *Reverchon E., Adami R., Marco I.D. et al.* // Ibid. 2005. V. 35. № 1. P. 76.
47. *Reverchon E., Adami R., Caputo G.* // Ibid. 2006. V. 37. № 3. P. 298.
48. *Reverchon E., Adami R., Cardea S. et al.* // Ibid. 2009. V. 47. № 3. P. 484.
49. *Adami R., Liparoti S., Reverchon E.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 173. № 1. P. 55.
50. *Cai M.-Q., Guan Y.-X., Yao S.-J. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2008. V. 43. № 3. P. 524.
51. *Wang Q., Guan Y.-X., Yao S.-J. et al.* // Chem. Eng. J. 2010. V. 159. № 1. P. 220.
52. *Wang Q., Guan Y.-X., Yao S.-J. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2011. V. 56. № 1. P. 97.
53. *Shen Y.-B., Du Z., Wang Q. et al.* // Powder Technol. 2014. V. 254. P. 416.
54. *Ventosa N., Sala S., Veciana J. et al.* // Cryst. Growth Des. 2001. V. 1. № 4. P. 299.
55. *Ventosa N., Sala S., Veciana J.* // J. Supercrit. Fluids. 2003. V. 26. № 1. P. 33.
56. *Gimeno M., Ventosa N., Sala S. et al.* // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. № 1. P. 23.
57. *Berends E.M., Bruinsma O.S., De Graauw J. et al.* // AIChE J. 1996. V. 42. № 2. P. 431.
58. *Esfandiari N., Ghoreishi S.M.* // AAPS PharmSciTech. 2015. V. 16. № 6. P. 1263.
59. *Jafari D., Yarnezhad I., Nowee S.M. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 14. P. 3685.
60. *Reverchon E.* // J. Supercrit. Fluids. 1999. V. 15. № 1. P. 1.
61. *Kunastitchai S., Pichert L., Sarisuta N. et al.* // Int. J. Pharm. 2006. V. 316. № 1. P. 93.
62. *Yan T., Zhang Y., Ji M. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 153. P. 104594.
63. *Tao C., Zhang J., Wang J. et al.* // Pharmaceutics. 2018. V. 10. № 3. P. 95.
64. *Montes A., Wehner L., Pereyra C. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2016. V. 112. P. 44.
65. *Yoon T.J., Son W.-S., Park H.J. et al.* // Ibid. 2016. V. 107. P. 51.
66. *Montes A., Wehner L., Pereyra C. et al.* // Ibid. 2016. V. 118. P. 1.
67. *Esfandiari N.* // Ibid. 2015. V. 100. P. 129.
68. *Nesterov N.S., Paharukova V.P., Yakovlev V.A. et al.* // Ibid. 2016. V. 112. P. 119.
69. *Jiang H., Zhang L., Zhao J. et al.* // J. Mater. Res. 2016. V. 31. № 6. P. 702.
70. *Nesterov N.S., Simentsova I.I., Yudanov V.F. et al.* // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 1. P. 90.
71. *Da Silva E.P., Winkler M.E., Giuffrida W.M. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 535. P. 245.
72. *Lee B.-M., Kim S.-J., Lee B.-C. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 15. P. 9107.
73. *Seo B., Kim T., Park H.J. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2016. V. 111. P. 112.
74. *Reverchon E., Della Porta G., Di Trollo A. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 3. P. 952.
75. *Prosapio V., Reverchon E., De Marco I.* // Powder Technol. 2016. V. 292. P. 140.
76. *Reverchon E., Della Porta G., De Rosa I. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2000. V. 18. № 3. P. 239.
77. *Hong L., Guo J., Gao Y. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. № 12. P. 4882.
78. *Adami R., Reverchon E., Järvenpää E. et al.* // Powder Technol. 2008. V. 182. № 1. P. 105.
79. *Jung J., Clavier J.-Y., Perrut M.* // Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids. 2003. V. 3. P. 1683.
80. *Reverchon E., De Marco I., Caputo G. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2003. V. 26. № 1. P. 1.
81. *Robertson J., King M.B., Seville J.P.K. et al.* // The 4th International Symposium on Supercritical Fluids. Sendai, 1997. P. 47.
82. Pat. WO1995001221A1 (1995)
83. Pat. US5795594A (1998)
84. *Franceschi E., De Cesaro A.M., Feiten M. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2008. V. 47. № 2. P. 259.
85. *He W.Z., Suo Q.L., Jiang Z.H. et al.* // Ibid. 2004. V. 31. № 1. P. 101.
86. *He W.Z., Suo Q.L., Li Y.X. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. № 6. P. 631.
87. *Chattopadhyay P., Gupta R.B.* // Int. J. Pharm. 2001. V. 228. № 1. P. 19.
88. *Chattopadhyay P., Gupta R.B.* // AIChE J. 2002. V. 48. № 2. P. 235.
89. *Jin H., Hemingway M., Gupta R.B. et al.* // Particulology. 2012. V. 10. № 1. P. 17.

90. Jin H.Y., Hemingway M., Xia F. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 23. P. 13475.
91. Schmitt W.J., Salada M.C., Shook G.G. et al. // *AIChE J.* 1995. V. 41. № 11. P. 2476.
92. Pat. WO2002045690A1 (2002)
93. Tan C.-S., Chang W.-W. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. № 5. P. 1821.
94. Hsu R.-Y., Tan C.-S., Chen J.-M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 84. № 9. P. 1657.
95. Ghaderi R., Artursson P., Carlfors J. // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2000. V. 10. № 1. P. 1.
96. Snavely W.K., Subramaniam B., Rajewski R.A. et al. // *J. Pharm. Sci.* 2002. V. 91. № 9. P. 2026.
97. De Marco I., Reverchon E. // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 187. P. 401.
98. Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B. et al. // *Polymer.* 2016. V. 95. P. 77.
99. Palakodaty S., York P. // *Pharm. Res.* 1999. V. 16. № 7. P. 976.
100. Reverchon E., Caputo G., De Marco I. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. № 25. P. 6406.
101. Reverchon E., De Marco I. // *J. Supercrit. Fluids.* 2004. V. 31. № 2. P. 207.
102. Reverchon E., De Marco I. // *Powder Technol.* 2006. V. 164. № 3. P. 139.
103. Tochigi K., Namae T., Suga T. et al. // *J. Supercrit. Fluids.* 2010. V. 55. № 2. P. 682.
104. Stievano M., Elvassore N. // *Ibid.* 2005. V. 33. № 1. P. 7.
105. Dohrn R., Brunner G. // *Fluid Phase Equilibria.* 1995. V. 106. № 1. P. 213.
106. Dohrn R., Peper S., Fonseca J.M.S. // *Ibid.* 2010. V. 288. № 1. P. 1.
107. Fonseca J.M.S., Dohrn R., Peper S. // *Ibid.* 2011. V. 300. № 1. P. 1.
108. Peper S., Fonseca J.M.S., Dohrn R. // *Ibid.* 2019. V. 484. P. 126.
109. Konyonenburg P.H. van, Scott R.L. // *Phil Trans Roy. Soc. L. A.* 1980. V. 298. № 1442. P. 495.
110. Page S.H., Sumpter S.R., Lee M.L. // *J. Microcolumn Sep.* 1992. V. 4. № 2. P. 91.
111. Dukhin S.S., Shen Y., Dave R. et al. // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2005. V. 261. № 1. P. 163.
112. Reverchon E., De Marco I., Adami R. et al. // *J. Supercrit. Fluids.* 2008. V. 44. № 1. P. 98.
113. Adami R., Osséo L.S., Huopalahti R. et al. // *Ibid.* 2007. V. 42. № 2. P. 288.
114. De Marco I., Reverchon E. // *Powder Technol.* 2008. V. 183. № 2. P. 239.
115. Werling J.O., Debenedetti P.G. // *J. Supercrit. Fluids.* 1999. V. 16. № 2. P. 167.
116. Werling J.O., Debenedetti P.G. // *Ibid.* 2000. V. 18. № 1. P. 11.
117. Reverchon E., De Marco I. // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 169. № 1. P. 358.
118. Braeuer A., Dowdy S., Torino E. et al. // *Ibid.* 2011. V. 173. № 1. P. 258.
119. Reverchon E., Adami R., Caputo G. et al. // *J. Supercrit. Fluids.* 2008. V. 47. № 1. P. 70.
120. Prosapio V., Reverchon E., De Marco I. // *Ibid.* 2016. V. 118. P. 19.
121. De Marco I., Rossmann M., Prosapio V. et al. // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 273. P. 344.
122. Vorobei A.M., Ustinovich K.B., Pokrovskiy O.I. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 9. № 8. P. 1103.
123. Reverchon E., De Marco I., Torino E. // *J. Supercrit. Fluids.* 2007. V. 43. № 1. P. 126.
124. Ha E.-S., Kim J.-S., Baek I. et al. // *Drug Des. Devel. Ther.* 2015. V. 9. P. 4269.
125. Kefeng X., Weiqiang W., Dedong H. et al. // *J. Nanomater.* 2016. V. 16. № 1. P. 392:392.
126. De Marco I., Knauer O., Cice F. et al. // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 203. P. 71.
127. Reverchon E., Torino E., Dowdy S. et al. // *Ibid.* 2010. V. 156. № 2. P. 446.
128. Marra F., De Marco I., Reverchon E. // *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 71. P. 39.
129. De Marco I., Reverchon E. // *J. Supercrit. Fluids.* 2011. V. 58. № 2. P. 295.
130. Adami R., Järvenpää E., Osséo L.S. et al. // *Adv. Powder Technol.* 2008. V. 19. № 6. P. 523.
131. Rossmann M., Braeuer A., Leipertz A. et al. // *J. Supercrit. Fluids.* 2013. V. 82. P. 230.
132. Rossmann M., Braeuer A., Dowdy S. et al. // *Ibid.* 2012. V. 66. P. 350.
133. Careno S., Boutin O., Badens E. // *J. Cryst. Growth.* 2012. V. 342. № 1. P. 34.
134. De Gioannis B., Jestin P., Subra P. // *Ibid.* 2004. V. 262. № 1. P. 519.
135. Rodrigues M.A., Tiago J.M., Duarte A. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. № 11. P. 6222.
136. Huang Y., Wang H., Liu G. et al. // *Int. J. Pharm.* 2015. V. 496. № 2. P. 551.
137. Weber Brun G., Martín Á., Cassel E. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2012. V. 12. № 4. P. 1943.
138. Brittain H.G. *Polymorphism in Pharmaceutical Solids.* CRC Press, 2016. 654 p.

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.123.21

ФИЗИКОХИМИЯ ВОДНЫХ ФЛЮИДОВ – ОСНОВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ С ИХ УЧАСТИЕМ

© 2021 г. М. Ю. Синев<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Российская академия наук, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова,  
Москва, Россия

\*e-mail: mysinev@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.09.2020 г.

После доработки 04.09.2020 г.

Принята к публикации 24.09.2020 г.

Рассмотрены некоторые физико-химические свойства водных флюидов (ВФ), лежащие в основе их практического использования, и критерии, позволяющие разграничить области параметров, в которых существуют качественные различия их физического состояния. Проанализирована качественная связь между типом и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий в различных веществах и их макроскопическими характеристиками – температурами нормального кипения и критической точки. Особое внимание уделено плотности как макроскопическому параметру, отражающему влияние межмолекулярных взаимодействий в ВФ. Показано, что при всей технологической важности изобарных зависимостей для понимания механизмов воздействия различных факторов на свойства флюидов необходимо рассматривать изохорные и изотермические зависимости, особенно при анализе диэлектрических свойств воды и ее диссоциации на противоионы.

*Ключевые слова:* водные флюиды, параметры состояния, критическая точка, плотность, сжимаемость, межмолекулярные взаимодействия, водородная связь, ионное произведение воды, диэлектрическая постоянная

DOI: 10.31857/S0044453721030201

Исследование физикохимии процессов в газах при высоких давлениях и создание технологий на их основе имеют в нашей стране богатые традиции. Прежде всего, необходимо указать работы академика В.Н. Ипатьева [1], заложившего основы нефтехимии в России и существенно повлиявшего на ее развитие в США. В 1918 г. была создана Центральная химическая лаборатория ВСНХ СССР, давшая начало НИФХИ им. Л.Я. Карпова, а в 1931 г. – Государственный институт азота, впоследствии – ГИАП. Эти две мощнейшие исследовательские организации сыграли ключевую роль в создании и становлении не только азотной, но и в целом – химической промышленности. Нельзя не вспомнить таких выдающихся исследователей, как М.И. Темкин, И.Р. Кричевский, Д.С. Циклис и многих других, внесших огромный вклад в понимание состояния вещества, механизма и кинетики процессов, адсорбции и гетерогенных равновесий, в технику эксперимента при высоких давлениях [2–10]. Без этого создание производств таких важнейших и крупнотоннажных продуктов, как аммиак, метанол, карбамид было бы невозможным. В течение десятилетий указанные направления развивались также в ряде академических и прикладных институтов, в вузах разных регионов быв-

шего СССР. Многие из этих работ обобщены в фундаментальных монографиях и справочниках, давно не переиздававшихся и ставших библиографической редкостью [11–15].

Можно с уверенностью считать, что в течение продолжительного времени отечественные исследования в области физической химии, как теперь принято говорить, флюидного состояния находились на самых передовых позициях в мире. Созданы методы исследования, анализа и описания свойств веществ и их смесей в широком диапазоне параметров состояния [2, 4–8, 10–13]; открыт ряд ранее неизвестных явлений, наиболее яркое из них, по-видимому, существование области ограниченного смешения газов (расслоения газовых смесей) [4, 9].

Драматические изменения в стране в 1980–90-е годы привели к оскудению многих научных направлений и фактическому исчезновению технологической базы химической промышленности, что в полной мере коснулось и рассматриваемой области. Это совпало со временем формирования в мире отдельного направления, связанного с широким использованием свойств околокритических жидкостей и плотных газов для самых раз-

ных практических приложений, что вызвало бурное развитие исследований флюидного состояния веществ, в том числе фундаментального характера. Организовывались конференции, создавались специализированные издания (*Journal of Molecular Liquids*, *Journal of Supercritical Fluids*, *Fluid Phase Equilibria*, *Supercritical Fluid Science and Technology*, ...), выделялись целевые гранты, формировалось сотрудничество между лабораториями.

В этих условиях возник целый ряд компаний, специализирующихся на производстве оборудования для исследований при высоких давлениях различного уровня (от лабораторного до пилотного) и различной степени оснащенности средствами контроля и анализа процессов — от довольно простых автоклавов для экстракции до реакторов различной конфигурации и систем микронизации, ректификации, флюидной хроматографии.

Отдельного упоминания заслуживает мероприятие, проходившее под эгидой НАТО в г. Кемер (Турция) с 18 по 31 июля 1993 г., — “Институт перспективных исследований сверхкритических флюидов — основы для приложений” (*Advanced Study Institute on Supercritical Fluids — Fundamentals for Applications*). В устоявшейся русскоязычной терминологии его следовало бы называть школой. По словам организаторов, их задача “... состояла в том, чтобы собрать вместе экспертов в данной области для критического обзора текущего состояния знаний и последних научных достижений в экспериментальных и теоретических методах”. По их убеждению (с которым невозможно не согласиться), приступающий к разработке технологий в этой сфере “... инженер должен быть знаком с широкой областью науки, простирающейся от фундаментальных физических теорий межмолекулярного взаимодействия и критических явлений до инженерных дисциплин, (теории) фазового поведения, моделирования термодинамических и транспортных свойств смесей флюидов, теории химической активности и кинетики, вплоть до (техники) экспериментов в незнакомой сильно сжимаемой среде” [16]. Прочитанные ведущими специалистами лекции легли в основу фундаментального издания, которое можно назвать энциклопедией по теории флюидного состояния и его практическим применениям [17]. Участниками школы стали 97 человек из 17 стран, включая некоторые части бывшего СССР.

Следует с сожалением констатировать, что по большому счету отечественные исследования и разработки оказались далеко в стороне от этих событий и бурного развития флюидных технологий. Хотя и нельзя считать, что в России в это время подобные исследования полностью прекратились. Оставались отдельные группы и лаборатории в организациях различного профиля и подчинения, которые либо продолжали уже начатые исследования, либо включались в них, несмотря на

крайне неблагоприятные условия. Однако все это было весьма далеко от описанной выше систематической работы, которая велась в данном направлении за рубежом.

Очевидно, что продвижение в новых, технически сложных и, по сути, комплексных междисциплинарных направлениях возможно только в том случае, когда имеется конкретный заказ — со стороны промышленности или государственных институтов, заинтересованных в ускоренном развитии и получении конкретных значимых результатов. К сожалению, такая заинтересованность в нашей стране до сих пор не сформировалась. В таких условиях, к счастью, началось движение “снизу”, т.е. со стороны исследователей и технических специалистов, понимавших огромный потенциал флюидных технологий.

История самоорганизации “сверхкритического сообщества” еще ждет своего летописца (индивидуального или коллективного). Здесь же необходимо отметить особо человека, без которого невозможно было бы прийти даже к тем относительно скромным результатам, которые мы имеем на сегодня. Речь идет о Валерии Васильевиче Лунине, академике РАН, многолетнем руководителе Химического факультета МГУ, ставшем безусловным и непререкаемым лидером российского сообщества специалистов в области сверхкритических и смежных исследований и технологий. Вместе с другими соратниками Валерия Васильевича автору этих строк уже довелось писать о той роли, которую он сыграл в “собирании” разрозненных и зачастую разнонаправленных сил российских “сверхкритиков”, в организации школ и конференций, в становлении единственного отечественного специализированного журнала по сверхкритическим (СК) флюидам [18]. Последним по времени крупным организационным проектом, который Валерий Васильевич реализовал вместе с соратниками по МГУ (проф. В.Н. Баграташвили, д.х.н. Е.Н. Голубевой, к.х.н. О.О. Паренаго и другими) стало создание Центра по сверхкритическим флюидам. Под его эгидой велись и продолжают исследования, организован общегородской семинар по СК-флюидам. Подробный рассказ обо всем этом требует иного формата. В настоящей работе хотелось бы осветить несколько иное — одно из важнейших научных направлений, которое было в центре внимания Валерия Васильевича. Речь идет о свойствах водных флюидов и процессах с их участием.

Интересно отметить два важных, и, казалось бы, не связанных между собой факта. Первый из них относится к уже упомянутой Школе в Кемере по СК-флюидам. Одной из главных тем, заявленных на ней, была химия с упором на процессы в водных средах [16]. Второй факт имеет прямое отношение к роли В.В. Лунина в активизации ис-

следований по СК-флюидам в России. В 2005 г. был опубликован его (совместно с А.А. Галкиным) обзор “Вода в суб- и сверхкритическом состоянии – универсальная среда для осуществления химических реакций” [19], который до сих пор остается одной из наиболее цитируемых работ в российском “сегменте” литературы по СК-флюидам. Такой интерес к водным флюидам не случаен: вода обладает набором уникальных свойств, качественно отличающих ее от других веществ и при этом, как никакое другое вещество, способна менять эти свойства при изменении параметров состояния. Принципиально важно и то, что вода, пожалуй, самый “зеленый” и одновременно самый доступный растворитель, может служить средой и участником многочисленных процессов, а водные высокотемпературные флюиды играли и играют колоссальную роль в эволюции земной коры.

Приходится с горечью констатировать, что среди авторов фундаментального труда [16] нет ни одного нашего соотечественника, а из 208 цитированных в обзоре [19] источников лишь три русскоязычных и еще девять работ опубликовано отечественными авторами в англоязычных изданиях. Это, к сожалению, довольно точно отражает вклад российских исследователей в развитие данной области науки технологии в последние годы.

Интерес В.В. Лунина к этой тематике далеко не случаен. В течение многих лет в руководимой им Лаборатории катализа и газовой электрохимии (КГЭ) Химического факультета МГУ велись и продолжают исследования в области синтеза и модифицирования оксидов в среде водных флюидов (см., например, [20–22]). Гидротермальный синтез оксидных систем (в том числе цеолитных) – катализаторов многочисленных процессов химии и нефтехимии – одно из главных направлений в Лаборатории кинетики и катализа (см., например, [23–25]), входящей в состав Кафедры физической химии, которой также руководил Валерий Васильевич. К этим работам он всегда относился с большим вниманием и интересом. Наконец, в период подготовки обзора [19] в Лаборатории КГЭ под его непосредственным руководством была создана установка и начались работы по синтезу оксидных систем в СК-воде в проточных условиях.

Число работ, посвященных свойствам водных флюидов и самым разным процессам в них, огромно. Имеются многочисленные базы данных и обзоры, посвященные их свойствам и применениям (см., например, [26, 27]). Тем не менее, можно с уверенностью считать, что их потенциал в качестве среды, реагента и катализатора не только не исчерпан, но даже не до конца оценен. Причина этого очевидна – уникальность физико-химических свойств воды, ее структуры и их зави-

симости от параметров состояния. Не повторяя всего изложенного в [19], следует, тем не менее, подчеркнуть и уточнить некоторые из затронутых там аспектов темы и, возможно, дополнить их. Этому был посвящен доклад автора настоящей работы на заседании упомянутого семинара на базе Центра по сверхкритическим флюидам МГУ 20 февраля 2020 г. – последнем при жизни Валерия Васильевича и прошедшем уже, к сожалению, без его непосредственного участия. Главной своей задачей автор считал определение “зоны ответственности” науки о СК-флюидах применительно к соответствующим технологиям. В докладе освещались следующие основные вопросы:

- 1) особенности СК-флюидного и примыкающих к нему по параметрам состояний вещества;
- 2) сопоставление свойств водных флюидов с другими средами, в том числе используемыми в СК- и родственных технологиях, анализ физических причин различий между ними;
- 3) определение свойств флюидов, непосредственно влияющих на протекание в их среде и/или с их участием процессов различных типов;
- 4) обсуждение некоторых новых данных, позволяющих уточнить механизмы процессов, интересных с практической точки зрения.

Некоторые положения этого выступления изложены ниже.

#### *Особенности сверхкритического флюидного состояния вещества*

Сама по себе постановка вопроса, вынесенная в подзаголовок, могла бы показаться странной для обсуждения на специализированном семинаре. Однако характер дискуссий, которые зачастую возникают в печати и на конференциях по СК-флюидам, показывает настоятельную необходимость в явном виде рассмотреть некоторые важные положения для того, чтобы участники диалога могли надеяться на взаимопонимание, по крайней мере, по его предмету и содержанию. Довольно подробно данная тема обсуждена в недавней публикации автора [28], поэтому здесь будет дано лишь краткое резюме из проведенного анализа.

Если за основу при определении физического состояния флюида взять его агрегатное состояние, то важнейшим параметром следует считать сжимаемость – способность изменять плотность или удельный объем при изменении внешнего давления. Эта способность может характеризоваться критерием, включающим производную плотности по давлению (дифференциальная характеристика)

$$\zeta = (\partial\rho/\partial P)_T RT/\mu$$

или параметром, называемым собственно сжимаемостью и непосредственно определяемым из термического уравнения состояния



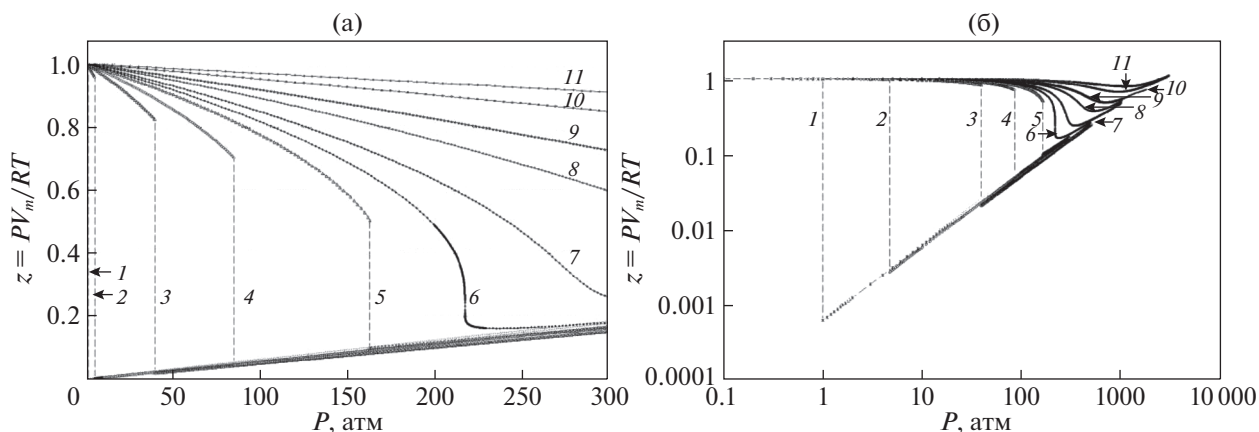


Рис. 1. Зависимости параметра  $Z$  от давления при 100 (1), 150 (2), 250 (3), 300 (4), 350 (5), 374 (6), 400 (7), 450 (8), 500 (9), 600 (10) и 700°C (11) в натуральных (а) и двойных логарифмических (б) координатах.

$$Z = PV_m/RT = P\mu/\rho RT,$$

где  $\rho$  – плотность флюида,  $P$  – давление,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $\mu$  – молекулярная масса вещества,  $V_m$  – мольный объем.

Можно легко показать, что для идеального газа (свободное движение невзаимодействующих частиц, занимающих суммарно малый объем по сравнению со свободным объемом системы)  $\zeta = 1$  и  $Z = 1$ , что следует из уравнения Клапейрона–Менделеева. Для идеальной несжимаемой жидкости ( $V_m, \rho$  не зависят от  $P$ )  $\zeta = 0$ ; при постоянной температуре  $Z \sim P$ , а при постоянном давлении  $Z \sim 1/T$ . Зависимость величины  $\zeta$  от параметров состояния для воды подробно обсуждается в работе [28]. Изотермы  $Z(P)$  для воды в диапазоне 100–700°C, построенные по данным [29], приведены на рис. 1. Как следует из этих данных, при температурах до ~250–300°C параметр  $Z$  для паровой фазы (малые давления, верхняя/левая ветвь кривых) отличается от значения, характерного для идеального газа ( $Z = 1$ ) не более, чем на 20–25%. При дальнейшем возрастании температуры отклонение от этого значения при приближении к кривой насыщения (ей соответствует разрыв кривых на рис. 1) становится все более значительным, что свидетельствует о нарастании неидеальности паровой фазы.

Следует отметить, что параметр  $Z$  менее чувствителен по сравнению с дифференциальным параметром  $\zeta$  к нарастанию сжимаемости жидкой фазы при приближении в этом диапазоне температур к кривой насыщения справа, т.е. из области высоких давлений: трудно заметить отклонение от линейности зависимости  $Z$  от  $P$  почти вплоть до достижения критической точки.

После достижения критической температуры поведение параметров, описывающих сжимаемость водного флюида, резко отличается от того,

что соответствует моделям идеального газа и несжимаемой жидкости. Диапазон параметров состояния, в котором такое поведение проявляется, можно было бы назвать областью существования сверхкритического водного флюида в собственном смысле слова.

При дальнейшем росте температуры неидеальность поведения, связанного со сжимаемостью вырождается, и уже выше температур 600–700°C при технически достижимых давлениях водные флюиды ведут себя во многом как идеальный газ.

Микроскопические причины такого поведения флюидов кратко рассмотрены в следующем разделе. Здесь же уместно сделать два уточняющих замечания.

Во-первых, строго говоря, резко неидеальное поведение СК-флюида при варьировании параметров состояния во многом следует тенденциям, которые нарастают в свойствах жидкой воды и плотного пара при приближении к кривой насыщения в области температур  $>300^\circ\text{C}$ . Отсутствие возможности наблюдения таких изменений при более низкой температуре связано с конденсацией пара при достижении уже относительно небольших плотностей, т.е. не с отсутствием влияния межмолекулярных сил на свойства флюидов, а, наоборот, с их более сильным проявлением при относительно низких температурах. И принципиально важным отличием областей до критической точки и после нее является то, что до критической температуры рост плотности паровой фазы при повышении давления приводит к конденсации, уже невозможной при более высоких температурах. Это свидетельствует о снижении вклада межмолекулярных взаимодействий в свойства и поведение флюидов с ростом температуры.

Во-вторых, величина давления, при которой возникает резкая неидеальность, может быть значительно ниже давления в критической точке (217.75 атм по данным [29]). Это свидетельствует о

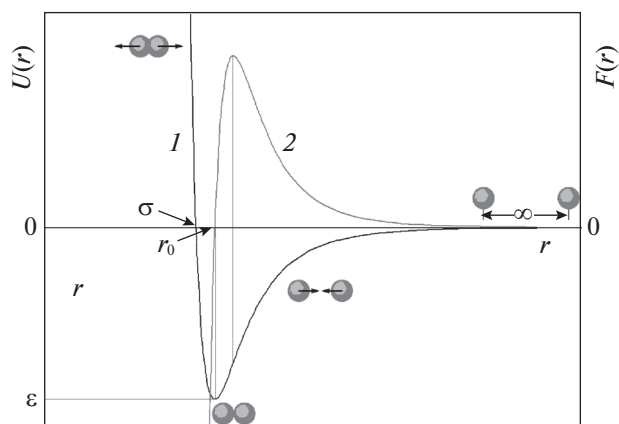


Рис. 2. Потенциал Леннарда-Джонса – зависимости энергии  $U(r)$  (1) и силы  $F(r)$  (2) взаимодействия между молекулами от расстояния между ними.

том, что определение границ существования СК-флюида, особенно для смесей веществ, требует достаточно скрупулезного анализа, при котором плотность и ее зависимость от давления – существенно более важные параметры, чем само давление. С одной стороны, физически состояние СК-флюида может достигаться при давлениях ниже критического, но с другой – смесь веществ может не попадать в эту область и при давлениях существенно выше давления в критической точке даже для компонента, присутствующего в максимальной концентрации.

В [30] проанализировано поведение параметров  $Z$  и  $\zeta$  при варьировании температуры и плотности воды, определены пределы и предложено уточнить терминологию для обозначения областей существования состояний водных флюидов (докритическая вода, субкритическая вода, разреженный пар, плотный пар, водный СК-флюид, область идеально-газового состояния), в свойствах которых имеются качественные различия, важные для реализации процессов различных типов.

#### *Межмолекулярные взаимодействия и макроскопические свойства флюидов*

Излишне указывать, что именно особенности физических и химических свойств водных флюидов во многом определяют возможности их практического использования. В свою очередь сами эти особенности определяются строением и свойствами молекулы воды и, в существенной мере, взаимодействиями между молекулами. В работах Л.П. Филиппова с соавт. [12, 31] проанализировано влияние формы потенциала межчастичного взаимодействия на макроскопические параметры веществ и показано, что именно подобие формы этого потенциала определяет подобие термодинамических свойств. На основе такого анализа были разработаны методы предсказания свойств ве-

ществ по их структурной формуле и алгоритмы подбора веществ с заданными свойствами для конкретных применений [13, 32]. Важно подчеркнуть, однако, что эти подходы хорошо работают в случае веществ, называемых Филипповым “нормальными” [12], к которым относятся неполярные соединения (например, инертные газы, молекулярный азот, углеводороды). Для таких веществ потенциал (энергия) межмолекулярного взаимодействия  $U(r)$  хорошо описывается простым уравнением Леннарда-Джонса [33] (их даже называют “леннард-джонсовыми флюидами”):

$$U(r) = \epsilon[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6]$$

или

$$U(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6].$$

Смысл параметров уравнения в обеих эквивалентных формах ясен из рис. 2:  $\epsilon$  – максимальная энергия взаимодействия между молекулами в точке равновесия сил притяжения и отталкивания;  $r_0$  – равновесное расстояние между центрами молекул ( $2r_0 \cong d$ , где  $d$  – газокинетический диаметр молекулы);  $\sigma$  – расстояние между центрами молекул, на котором энергия взаимодействия равна нулю. На рис. 2 также приведена зависимость силы взаимодействия между молекулами  $F(r)$ , которая равна нулю в точке  $r_0$ , где силы притяжения и отталкивания равны по величине, и положительная ветвь которой (притяжение) имеет максимум в точке перегиба кривой  $U(r)$ .

Показатель степени “6” у  $r$  во втором члене уравнения Леннарда-Джонса, выражающем энергию притяжения, имеет строгое физическое обоснование: энергии всех трех типов межмолекулярных взаимодействий, определяемых свойствами системы электронов молекулы (ориентационное, индукционное и дисперсионное), обратно пропорциональны  $r^6$ . Что касается показателя степени “12” при  $r$  в первом члене, то он не имеет теоретического обоснования, а лишь показывает, что энергия отталкивания возрастает гораздо быстрее, чем притяжение, при  $r \rightarrow 0$ .

Строго говоря, уравнение Леннарда-Джонса применимо к неполярным веществам, в молекулах которых электронная плотность имеет центрально-симметричное распределение. Однако оно очень наглядно показывает зависимость энергии взаимодействия между молекулами от расстояния и линейные масштабы, на которых могут проявляться основные качественные эффекты в поведении веществ.

Наличие дипольного момента у молекул приводит к необходимости введения дополнительных членов в описание потенциала взаимодействия. Важно также отметить, что при наличии дипольного момента у молекул в их взаимодействиях возникают выделенные направления, что



не позволяет уже изобразить потенциал в виде графика в плоской системе координат.

Все еще более усложняется в случае так называемых ассоциированных веществ [12], для которых существенно влияние водородных связей. Эта группа включает, например, спирты и ряд неорганических соединений, в число которых входит, безусловно, и вода. К ним, по свидетельству Л.П. Филиппова, неприменимы относительно простые модели, позволяющие предсказывать термодинамические зависимости без привлечения данных о критических параметрах [12].

Вода, безусловно, относится именно к этой категории. Описание  $U(r)$  для нее содержит дополнительные члены, учитывающие, как минимум, электростатический вклад в энергию взаимодействия. В частности, при расчетах для воды в конденсированных состояниях (жидкость, твердое) методами молекулярной динамики часто используются потенциалы группы ТР4Р (“4-Point Transferable Intermolecular Potentials” – четырехточечные переносимые межмолекулярные потенциалы) [34]. Четыре “точки”, которые являются в данном случае “опорными”, это атомы кислорода (один) и водорода (два), а также так называемый “М-центр”, лежащий на биссектрисе угла Н–О–Н в плоскости, образованной центрами двух атомов водорода и атома кислорода, на расстоянии  $\sim 0.15\text{--}0.16 \text{ \AA}$  от атома кислорода. Имеются и иные подходы к построению потенциалов для описания свойств воды в различных условиях [35], анализ которых не входит в задачу данной работы. Важно подчеркнуть, однако, что на сегодня существуют модели, в разной степени основанные на теоретических соображениях и эмпирических подходах, позволяющие описывать макроскопические свойства водных флюидов в широком диапазоне изменения параметров состояния.

После краткой характеристики межмолекулярных взаимодействий посмотрим, как они отражаются на макроскопических свойствах веществ. Приводимые ниже данные, как правило, взяты из справочников [36–39] или рассчитаны на основании информации, содержащейся в базе данных [29].

В табл. 1 приведены параметры ряда веществ – инертных газов и изоэлектронных им соединений 1–3 периодов с водородом; в таблицу внесены также параметры  $\text{CO}_2$  – наиболее востребованного на сегодня в СК-флюидных технологиях вещества. Анализ этих данных приводит к нескольким важным заключениям. Во-первых, при возрастании числа электронов в атомах инертных газов резко возрастает их способность конденсироваться – возрастают температуры нормального кипения  $T_{\text{кип}}$  и критической точки  $T_{\text{кр}}$  (т.е. температура, выше которой конденсация невозможна). Несмотря на то, что параллельно с ростом числа электронов возрастает масса ато-

мов, которая также может вносить вклад в конденсированность (ср. критические температуры  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ , а также изотопных молекул водорода), его нельзя считать доминирующим. Это доказывает обратная тенденция – снижение  $T_{\text{кр}}$  при замещении протия на дейтерий в молекулах гидридов. Анализ большого массива данных показывает [40], что данная закономерность – общая для гидридов элементов, начиная от углерода и выше, а также то, что в указанных случаях эффект от снижения интенсивности межмолекулярных взаимодействий у дейтерозамещенных веществ, безусловно, превалирует над вкладом от увеличения массы молекул. Иными словами, даже в случае предельно неполярных веществ вклад электронных взаимодействий (дисперсионных) в макроскопические свойства будет основным.

Второе важное заключение касается влияния полярности молекул на макроскопические свойства. На рис. 3 приведены зависимости критической температуры веществ от дипольного момента для 10- и 18-электронных молекул. Эти две зависимости качественно близки: для первых трех соединений (гидриды элементов групп IV–VI) наблюдается монотонный рост  $T_{\text{кр}}$ , который объясняется ростом полярности связей, дипольных моментов и соответственно энергии обусловленных ими взаимодействий. После этого происходит снижение ее величины для гидрида элемента VII группы. Указанная закономерность связана с числом полярных связей, присутствующих в молекуле: халькогениды водорода, имеющие в молекуле две полярные связи, имеют больше возможностей дипольного связывания между собой, чем молекулы галогенидов.

Третье наблюдение напрямую связано с водородными связями. Рисунок 3 наглядно показывает, что все значения  $T_{\text{кр}}$  для гидридов элементов III периода лежат между ее значениями для метана и аммиака – гидридов соседних элементов II периода. Причина в том, что молекулы метана – полностью симметричные, образованные элементами с близкими значениями электроотрицательности и содержащие 10 электронов – имеют на восемь электронов меньше, чем молекулы моносилана при близких геометрии и соотношении электроотрицательностей (хотя и с обратным знаком) образующих его атомов. Соответственно энергия взаимодействия между молекулами последнего, обусловленная дисперсионными силами, существенно выше. Однако уже молекулы аммиака связаны в конденсированном состоянии более прочно, чем молекулы не только фосфина, но и сероводорода. Это обусловлено не только более высокой электроотрицательностью атома азота по сравнению с серой (и соответственно более выраженными зарядами на атомах в молекуле и интенсивностью ориентационных взаимодей-

**Таблица 1.** Параметры молекул и характерные температуры некоторых веществ ( $N$  – число электронов в молекуле,  $\mu$  – дипольный момент)

Вещество	$N$	$\mu, D$	$T_{\text{кип}}, K$ (при 1 атм)	$T_{\text{кр}}, K$	$T_{\text{кр}}/T_{\text{кип}}$
$^3\text{He}$	2	0	3.19	3.35	1.05
$^4\text{He}$	2	0	4.2	5.26	1.25
$\text{H}_2$	2	0	20.39	32.98	1.62
$\text{HD}$	2	0	22.13	35.91	1.62
$\text{D}_2$	2	0	22.92	38.35	1.67
$\text{CH}_4$	10	0	111.6	190.6	1.71
$\text{NH}_3$	10	1.46	239.8	405.7 (405.5)	1.69
$\text{H}_2\text{O}$	10	1.855	373.2	647.4 (644.7)	1.73
$\text{HF}$	10	1.98	292.7	461.2	1.58
$\text{Ne}$	10	0	27.1	44.4	1.64
$\text{SiH}_4$	18	0	161.2	270	1.67
$\text{PH}_3$	18	0.58	185.2	324.2 (323.5)	1.75
$\text{H}_2\text{S}$	18	1.02	212.9	373.3 (372.2)	1.75
$\text{HCl}$	18	1.08	188.1	324.2 (323.5)	1.72
$\text{Ar}$	18	0	87.3	151.0	1.73
$\text{CO}_2$	22	0	194.7	304.2	1.56

Примечание. Образование водородных связей отмечено только для  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$ .

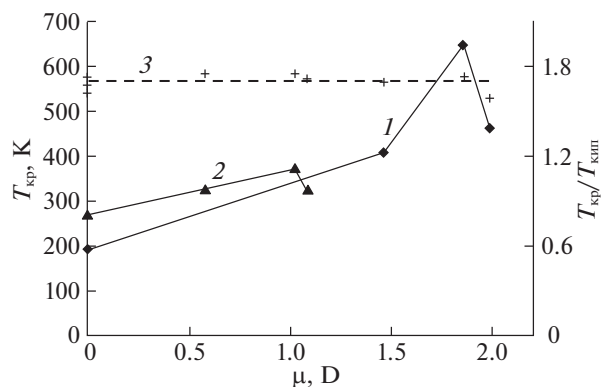
В скобках указаны критические температуры полностью дейтерированных соединений; величины  $T_{\text{кр}}$  веществ, для которых приведены параметры дейтерированных производных, даны по [40].

ствий), но и способностью к образованию водородных связей, которая практически не выражена у гидридов элементов III периода. При дальнейшем росте полярности связей “элемент–водород” энергия водородных связей монотонно возрастает в ряду  $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$ . Однако это не приводит к росту  $T_{\text{кр}}$  у  $\text{HF}$  по сравнению с водой. Главным фактором здесь служит наличие в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  двух протонированных атомов водорода и двух неподеленных пар электронов у атомов кислорода. В результате, несмотря на то, что энергия каждой водородной связи во фтористом водороде выше, чем в воде, его молекулы могут образовывать лишь цепочки типа  $\text{H}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}$ , в то время как молекулы воды способны формировать тетраэдрические структуры – трехмерные сетки, в которых каждая молекула образует с другими вплоть до четырех водородных связей. Этим и обусловлены как рекордное для гидридов значение  $T_{\text{кр}}$ , (647.1 К по данным [29]), так и многие другие аномальные свойства воды.

Наконец, еще одна закономерность, которая прослеживается в данных табл. 1, связана с отношением  $T_{\text{кр}}/T_{\text{кип}}$ . Несмотря на значительные различия в характеристиках молекул, о чем шла речь выше, это отношение практически постоянно для всех приведенных веществ за исключением гелия и лежит в пределах 1.56–1.75. Причем, как видно из табл. 1 и рис. 3, никакой закономерности в вариациях указанного отношения в зависимости от строения и иных особенностей веществ не прослеживается. Если следовать подходам, развитым в [12, 13], это дает основания полагать,

что будут работоспособными и иные корреляции, общие даже для столь разнородных веществ, как инертные газы и ассоциированные флюиды, включая воду, поскольку обе точки (нормального кипения и критическая) принадлежат кривой насыщения – линии на “ $P$ – $T$ ”-диаграмме состояния, на которой сосуществуют равновесные жидкая и паровая фазы.

Намеченная в последней части монографии [12] “исследовательская программа” продолжает оставаться актуальной, как в части создания теории термодинамического подобия для многокомпонентных систем (смесей, растворов), так и в отношении распространения развитых ее автором подходов, позволяющих связать особенности по-



**Рис. 3.** Зависимости от величины дипольного момента критической температуры молекул гидридов элементов II (кривая 1) и III периодов (кривая 2) и отношения  $T_{\text{кр}}/T_{\text{кип}}$  для них (прерывистая линия 3).

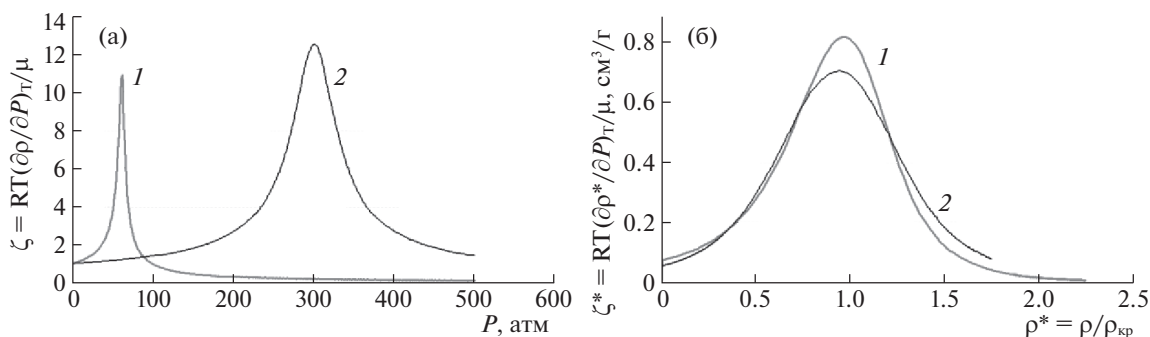


Рис. 4. Зависимости величины дифференциального критерия  $\zeta$  от давления (а) и приведенного критерия  $\zeta^*$  (см. текст) от приведенной плотности (б) для аргона (1) и воды (2).

тенциалов взаимодействия с макроскопическим поведением, на ассоциированные вещества, включая воду. То, что данная программа имеет хорошие перспективы реализации, показывает относительно простой пример.

Выше отмечалось, в сколь сильной степени макроскопическое поведение определяется характером и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий. В этом смысле инертные газы (максимально неполярные вещества, типичные леннард-джонсоновские флюиды) и вода (вещество, способное существовать в форме максимально ассоциированного флюида) представляют собой две противоположные крайности. Из табл. 1 видно, в какой степени различны их характеристики. Так, температуры нормального кипения и критической точки различаются на  $\sim 500$  К, а их отношение — более чем в 4 раза.

На рис. 4а представлены зависимости критерия  $\zeta$  от давления для аргона и воды при равных значениях приведенной температуры  $\tau = T/T_{\text{кр}} = 1.05$ . Физические температуры при этом весьма различны — 158.2 К для аргона и 679.5 К для воды. Видно, что в области низких давлений состояние обоих веществ близко к идеально-газовому ( $\zeta \rightarrow 1$  при  $P \rightarrow 0$ ), а с ростом давления сжимаемость резко возрастает, что характерно для состояния СК-флюида. Ход этих зависимостей, однако, совершенно различен. Если же воспользоваться хорошо известной процедурой замены физических величин на их приведенные значения ( $\pi = P/P_{\text{кр}}$ ,  $\rho^* = \rho/\rho_{\text{кр}}$ ) и построить зависимость величины  $\zeta^*$  (вычисленной с использованием приведенной плотности  $\rho^*$  вместо физической плотности  $\rho$ ), от  $\rho^*$ , то, как видно на рис. 4б, можно получить почти совпадающие зависимости. Это показывает, что даже для столь различных по строению и свойствам молекул веществ подходы теории термодинамического подобия, в данном случае — метод соответственных состояний, вполне работоспособны. Как известно, указанный метод основан на тождественности уравнений состояния (например, уравнения Ван-дер-Ваальса), применимых для

описания различных веществ. Анализ уравнений состояния, применимых к различным группам веществ и физических соображений, лежащих в их основе, может привести к дальнейшему продвижению в реализации “исследовательской программы”, сформулированной Л.П. Филипповым [12].

Резюмируя изложенное в данном разделе, важно еще раз подчеркнуть: существование области неидеальности макроскопических свойств в районе критической точки, как и возможность конденсации паровой фазы при более низких температурах, — следствие действия сил межмолекулярного взаимодействия. Резкое возрастание сжимаемости газо- или парообразных флюидов при возрастании их плотности и уменьшении мольного объема связано напрямую с тем, что расстояния между молекулами снижаются до величин, при которых ускоренно растет сила притяжения между ними (в области  $r < (2-3)r_0$  — см. рис. 2). Иными словами, при этих плотностях межмолекулярные силы притяжения действуют совместно и однонаправленно с внешним давлением. Сильная зависимость интенсивности взаимодействия между молекулами от плотности флюида приводит к высокой параметрической чувствительности многих их свойств, представляющих технологический интерес, в первую очередь — растворяющей способности. В сочетании с возможностью технического относительно простого варьирования плотности это делает флюидные технологии столь востребованными.

*Свойства водных флюидов, определяющие технологический интерес к ним*

Несмотря на очевидное преимущество воды как, пожалуй, самого “зеленого” растворителя, высокие параметры (температура, давление) ее критической точки делают ее значительно менее привлекательной по сравнению с другими флюидами для относительно простых технических приложений. Тем не менее, вода обладает рядом уникальных свойств, благодаря которым она остается весьма интересным и востребованным растворителем, реагентом, средой для проведе-

ния процессов различных типов. Главное ее отличие и преимущество – ионный характер водных сред и сильная зависимость диэлектрических свойств и ионной силы от параметров состояния. Именно этими свойствами водных флюидов определяется их способность селективно растворять и разделять вещества различной полярности, участвовать в реакциях, включающих стадии гидролиза и обратимой гидратации, играть роль катализатора кислотно-основных процессов.

Важна также способность воды вступать в реакции окислительно-восстановительного типа при достаточно высоких температурах. Однако эта способность, по-видимому, не имеет прямого отношения к физическому состоянию водных флюидов.

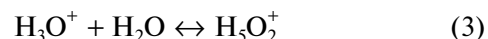
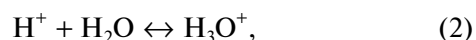
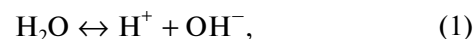
Если выше были рассмотрены свойства воды, которыми она принципиально не отличается от иных веществ, что доказывается применимостью к описанию состояния водных флюидов общих подходов, развитых в теории термодинамического подобия [12], то в данном разделе мы остановимся на уникальных свойствах воды как высокополярного вещества и ионной системы. Этим свойствам уделено пристальное внимание и в обзоре [19].

Однако здесь необходимо сделать важное уточнение: существует принципиальное различие в изменениях рассматриваемых свойств водных флюидов при движении вдоль изобары (т.е. при  $P = \text{const}$ ) и вдоль изохоры ( $\rho = \text{const}$ ). Технически и технологически (особенно для процессов, ведущихся в потоке) более приемлемо рассмотрение изобарных зависимостей, которые проще исследовать экспериментально. Техника измерения давления и поддержания его постоянства прекрасно отработана. Измерение и поддержание постоянства плотности – гораздо более сложная задача. Единственный надежный метод на сегодня – проведение процессов в автоклавах, однако и здесь существует ряд сложностей, неучет которых может приводить к существенным неопределенностям и даже ошибкам при проведении экспериментов и анализе их результатов [41]. Ситуация может измениться при более широком использовании методов непосредственного контроля плотности среды [42]; они, однако, пока не стали элементом стандартных экспериментальных методик. Так или иначе, сегодня рассмотрение изохорных свойств и поведения флюидных систем еще не стало общепринятым, хотя для специалистов, занимающихся анализом данных по свойствам флюидных систем, преимущественно именно такого подхода совершенно очевидно (см., например, [43–45]).

При рассмотрении диэлектрических свойств и ионного поведения воды необходимость изохорного рассмотрения еще более очевидна, чем в случае анализа термодинамических и динамических свойств. И дело далеко не только в том, что

при изохорном описании получаются более простые уравнения и зависимости [43, 44]. Совершенно очевидно, что многие свойства флюидных систем определяются соотношением энергий теплового движения (температура) и межмолекулярного взаимодействия. Интенсивность последнего, как уже отмечено, напрямую связана с плотностью, которая служит мерой количества вещества в единице объема и, следовательно, отражает расстояния между молекулами во флюиде. Если же мы рассматриваем диэлектрические свойства вещества, то они также зависят от числа элементарных диполей и поляризуемых частиц в единице объема, их взаимной ориентации (корреляции), т.е. опять-таки, от плотности. Для воды, как и прочих ассоциированных флюидов, существенное влияние на диэлектрические свойства оказывают водородные связи [44], среднее число которых на одну молекулу и время жизни существенно зависят от параметров состояния [46].

Пожалуй, еще более важным фактором плотности является при рассмотрении диссоциации воды на противоионы и на форму их существования в системе. Действительно, если мы рассмотрим процессы диссоциации воды и сольватации продуктов диссоциации (можно ограничиться протоном), то по закону действующих масс равновесие реакций:



и т.д.

и, следовательно, степень диссоциации воды, концентрации ионов, ионная сила системы зависят от концентрации воды, а она напрямую связана с плотностью водного флюида, так как для чистой воды ее молярная концентрация  $C$  практически эквивалентна плотности (с точностью до единиц измерения объема):

$$C = \rho/\mu. \quad (4)$$

Если это не принимать во внимание, то возникает кажущийся парадокс: диссоциация воды – заведомо эндотермический процесс, однако степень диссоциации и концентрации противоионов с ростом температуры резко снижаются. Приводя такую зависимость авторы [19], конечно же, указывают, что она определена при постоянном давлении. Однако было бы весьма важно также подчеркнуть, что сложная форма зависимости ионного произведения (ИП) воды от температуры на изобаре есть следствие наложения трех зависимостей:

(а) собственно ИП от плотности/концентрации (закон действующих масс);

(б) констант равновесия реакций (1)–(3), в первую очередь, диссоциации, от температуры (уравнение Вант-Гоффа);

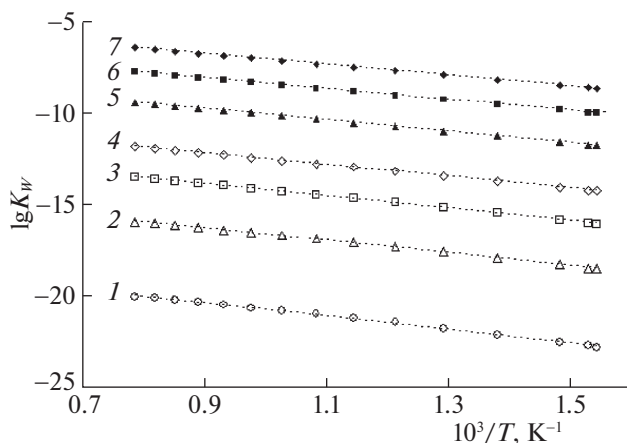


Рис. 5. Температурные зависимости величины ионного произведения воды по уравнению (5) при различных плотностях водного флюида: 1 – 0,1, 2 – 0,2, 3 – 0,3, 4 – 0,4, 5 – 0,6, 6 – 0,8, 7 – 1,0 г/см<sup>3</sup>.

(в) плотности от давления (уравнение состояния флюида).

Из изохорного описания последний фактор – наиболее сложный и наименее определенный – исключается. Именно это и дало основание авторам [43] упростить зависимости при переходе от изобарных к изохорным. Здесь же хотелось более подчеркнуть физическую суть отличий двух описаний и причину, по которой они оказываются мнимо противоречивыми: убывающий характер изобарной зависимости ИП от температуры при том, что изохорная зависимость – возрастающая, определяется исключительно снижением плотности воды с ростом температуры при  $P = \text{const}$ .

В работе [43] проведен анализ экспериментальных данных по зависимостям ИП воды от различных параметров и получено уравнение, описывающее зависимость ионного произведения воды (пропорционального константе равновесия диссоциации)  $K_W$  от температуры и плотности следующего вида:

$$\lg K_W = A + B/T + CT^2 + D/T^3 + (E + F/T + G/T^2) \lg r. \quad (5)$$

Построенные по уравнению (5) и приведенным в [43] значениям его параметров зависимости приведены на рис. 5. Они показывают хорошее согласие температурной зависимости  $K_W$  с уравнением Вант-Гоффа

$$d(\ln K_W)/dT = \Delta U_{(1)}/RT^2 \quad (6a)$$

или

$$K_W = (K_W)_0 \exp[-\Delta U_{(1)}/RT], \quad (6b)$$

температурный коэффициент в котором связан с изменением внутренней энергии в реакции (1)  $\Delta U_{(1)}$ , а величина предэкспонента  $\lg(K_W)_0$  – с изменением энтропии. Как показывает рис. 6, обе

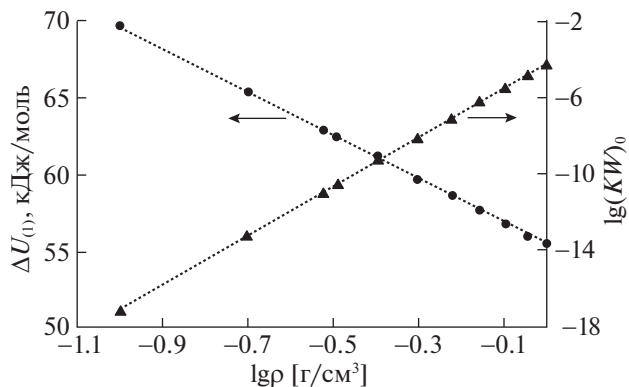


Рис. 6. Зависимости параметров уравнения (6б) от плотности водного флюида.

эти величины линейно изменяются с ростом плотности водного флюида, причем эндотермичность процесса снижается, а величина предэкспоненты растет. В результате обе зависимости  $K_W$  – от температуры при постоянной плотности и от плотности при постоянной температуре – согласно уравнению (5) возрастают почти экспоненциально. И лишь наложение убывающей зависимости плотности от температуры при постоянном давлении приводит к падению ИП воды на изобаре [19].

Важно подчеркнуть: на полученных в экспериментах зависимостях ИП воды от температуры и плотности, которые использованы при получении уравнения (5), не наблюдается никаких изломов, перегибов или иных особенностей, которые указывали бы на влияние каких-либо структурных перестроек в водных флюидах на диссоциацию молекул. По данным авторов [43], полученное описание работоспособно в широкой области параметров состояния: при температурах от тройной точки до 1000°C и давлениях от 1 до 10<sup>4</sup> атм.

В работе [44] проанализирован большой объем экспериментальных данных, а также различные теоретические подходы к описанию зависимости диэлектрической постоянной и связанных с ней свойств водных флюидов от параметров состояния. Как и в случае с диссоциацией воды, авторы указывают, что существенно более информативны зависимости от плотности, нежели от давления. В целом же, авторы вынуждены констатировать, что “Отсутствие прочной физической основы для формулирования поведения диэлектрической проницаемости воды и пара до боли очевидно, несмотря на длительные и сосредоточенные усилия некоторых из величайших умов в области физической химии”. Они также сетуют на большие противоречия в экспериментальных данных, включая сверхкритическую область.

Тем не менее, в результате скрупулезного анализа вопроса авторам удалось сформировать достаточно удобную для использования базу данных, включающую оптимизированное аналити-



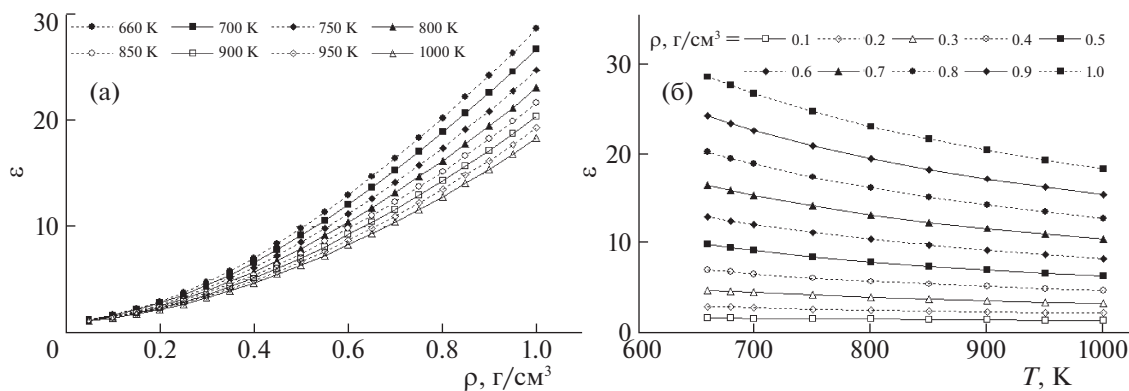


Рис. 7. Зависимости статической диэлектрической постоянной воды от плотности при постоянной температуре (а) и от температуры при постоянной плотности (б).

ческое описание и вычисленные на его основе табулированные зависимости статической диэлектрической постоянной воды в зависимости от температуры, давления и плотности, по которым построены кривые, приведенные на рис. 7. Они показывают, что эта величина монотонно возрастает при увеличении плотности флюида и снижается с ростом температуры. Как и в случае ионного произведения воды, на кривых нет изломов, перегибов или еще каких-либо особенностей.

Следует подчеркнуть еще раз, что представленные на рис. 5–7 зависимости построены по аналитическим выражениям, которые, в свою очередь, получены обработкой больших массивов экспериментальных данных. Хотя это не есть результат прямых измерений свойств водных флюидов, их можно считать максимально надежными на данном этапе развития исследований.

Анализ данных, представленных в этом разделе, заставляет более внимательно оценивать получаемые зависимости скорости химических процессов, протекающих в водных флюидах, от их плотности. Ранее [47] при рассмотрении структурирования аморфного кремнезема в среде водных флюидов различной плотности мы обсуждали ее влияние исключительно в терминах кинетического закона действующих масс, т.е. с точки зрения зависимости скорости процесса от концентрации воды как реагента. Возможно, однако, в данном случае имеет определенное значение и изменение диэлектрических свойств и степени диссоциации воды (ионной силы среды). Разделение этих эффектов потребует отдельных исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ изменения макроскопических свойств водных флюидов при изменении параметров состояния показывает, что

– ослабление влияния сил межмолекулярного взаимодействия на свойства жидкости возникает до достижения критической температуры в обла-

сти, которую принято называть областью существования субкритической воды;

– влияние сил межмолекулярного взаимодействия на свойства флюида быстро снижается с ростом температуры выше критической точки;

– давление – “плохой” параметр для характеристики состояния флюида; тенденции изменения свойств вдоль изобары могут вводить в заблуждение относительно их природы, особенно в районе критической точки и при  $T > T_{\text{кр}}$ ;

– основные параметры, влияющие на состояние и свойства флюида, – плотность (количество вещества в единице объема, расстояние между молекулами, возможность определенных ориентаций и движений определенного характера, ...) и температура; именно они определяют соотношение между силами взаимодействия молекул и интенсивностью теплового движения, которое выражается в макроскопических свойствах веществ;

– сильная зависимость разнородных свойств водных флюидов (термодинамических, динамических, диэлектрических, химических) от параметров состояния требует развития новых подходов к исследованиям влияния различных факторов на протекание процессов с их участием.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор с глубокой благодарностью хранит память о годах, когда он имел счастье общаться с академиком Луниным и работать с ним вместе – как над различными проектами в рамках “сверхкритического” сообщества, так и в редакциях журналов, которыми руководил Валерий Васильевич. С благодарностью и скорбью автор вспоминает своего первого непосредственного начальника и близкого ему человека – также недавно ушедшего Александра Захаровича Шабутова, вместе с которым пришлось “поднимать” тяжелую тематику – исследование растворимости хлора и хлористого водорода в различных средах, осваивать конструирование аппаратов и технику экспериментальной работы под давлением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-29-06055).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ипатьев В.Н.* Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях: 1900–1933. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1936. 774 с.
2. *Кричевский И.Р., Казарновский Я.С.* // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. С. 378.
3. *Кричевский И.Р., Гамбург Д.Ю.* // Там же. 1943. Т. 17. № 4. С. 215.
4. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.–Л.: Госхимиздат, 1946. 120 с.
5. *Кричевский И.Р.* Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов. М.: Химия, 1975. 120 с.
6. *Темкин М., Пыжжев В.* // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. № 7. С. 851.
7. *Темкин М.* // Там же. 1943. Т. 17. № 4. С. 269.
8. *Темкин М.* // Там же. 1943. Т. 17. № 5–6. С. 414.
9. *Циклис Д.С.* Расслоение газовых смесей. М.: Химия, 1969. 160 с.
10. *Циклис Д.С.* Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. Изд. 4-е, пер. и доп. М.: Химия, 1976. 432 с.
11. *Гоникберг М.Г.* Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд. 2-е, М.: Изд-во АН СССР, 1960. 272 с.
12. *Филиппов Л.П.* Подобие свойств веществ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. 256 с.
13. *Филиппов Л.П.* Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1988. 166 с.
14. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 721 с.
15. Справочник азотчика (в 2-х томах) / Под ред. Е.Я. Мельникова. 2-е изд., М.: Химия, 1986–87. 512+464 с.
16. *Kiran E., Levelt Sengers J.M.H.* Preface; in *Supercritical Fluids. Fundamentals for Application.* / Ed. by E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers. NATO Science Series E: Applied Science, V. 273. Springer-Science+Business Media, B.V., 1994. p. IX–XII.
17. *Supercritical Fluids. Fundamentals for Application* / Ed. by E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers. NATO Science Series E: Applied Science, V. 273. Springer-Science+Business Media, B.V., 1994. 800 p.
18. “In Memoriam – Воспоминания о Валерии Васильевиче Лунине” // СКФ-ТП. 2020. Т. 15. № 1. С. 3.
19. *Галкин А.А., Лунин В.В.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. 2005. С. 24.
20. *Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Torbin S.N. et al.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 5. P. 1385.
21. *Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Torbin S.N., Muravieva G.P.* // J. Supercritical Fluids. 2008. V. 46, Iss. 3. P. 358.
22. *Синев М.Ю., Ивакин Ю.Д., Шашкин Д.П. и др.* // СКФ-ТП. 2019. Т. 14. № 3. С. 45.
23. *Маерле А.А., Касьянов И.А., Московская И.Ф., Романовский Б.В.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 902.
24. *Ivanova I.I., Kolyagin Y.G., Kasyanov I.A. et al.* // *Angewandte Chemie – International Edition*, 2017. V. 56. № 48. P. 15344.
25. *Шкуропатов А.В., Князева Е.Е., Пономарева О.А., Иванова И.И.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 5. С. 529.
26. *Brunner G.* *Hydrothermal and Supercritical Water Processes.* *Supercritical Fluid Science and Technology.* Elsevier Book Series, V. 5, 1st ed., 2014. 604 p.
27. *Near-Critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries* / Ed. by Zh. Fang, Ch. Xu. Springer Science+Business Media, Dordrecht, 2014, 474 p.
28. *Синев М.Ю., Шаповалова О.В.* // СКФ-ТП. 2020. Т. 15. № 3. С. ... . В печати.
29. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, 2018 (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>); <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
30. *Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д., Синев М.Ю. и др.* // СКФ-ТП. 2019. Т. 14. № 4. С. 49.
31. *Толстунов Д.А., Филиппов Л.П.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 129.
32. *Охоцимский А.Д., Филиппов Л.П.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 3. С. 60.
33. *Jones J.E.* // Proc. Roy. Soc. London. 1924. V. A 106. P. 463.
34. *Abascal J.L.F., Vega C.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 234505.
35. *Cisneros G.A., Wikfeldt K.T., Ojamäe L. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 13. P. 7501.
36. Справочник химика, т. 1. Л.–М.: Госхимиздат, 1963, 1072 с.
37. *Карапетьяни М.Х., Карапетьяни М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 472 с.
38. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Изд. 7-е. Л.: Химия, 1974. 200 с.
39. Свойства неорганических соединений. Справочник / Под ред. В.А. Рабиновича. Л.: Химия, 1983. 392 с.
40. *Рабинович И.Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.
41. *Синев М.Ю., Гордиенко Ю.А., Пономарева Е.А., Ивакин Ю.Д.* // СКФ-ТП. 2019. Т. 14. № 2. С. 116.
42. *Авдеев М.В., Баграташвили В.Н., Коновалов А.Н. и др.* // Там же. 2007. Т. 2. № 1. С. 28.
43. *Marshall W.L., Franck E.U.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. V. 10. № 2. P. 295.
44. *Fernández D.P., Goodwin A.R.H., Lemmon E.W. et al.* // Ibid. 1997. V. 26. № 4. P. 1125.
45. *Абдулагатов И.М., Скрипов П.В.* // СКФ-ТП. 2020. Т. 15. № 1. С. 34.
46. *Горбатый Ю.Е.* Влияние температуры и давления на ближний порядок в жидкой и надкритической воде: Дис. ... докт. физ.-мат. наук, М.: ИХФ АН СССР, 1988 г. 301 с.
47. *Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д., Синев М.Ю. и др.* // СКФ-ТП. 2019. Т. 14. № 4. С. 49.

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.12+536.77

ВОЗМОЖНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ  
КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Ю. К. Товбин<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 28.08.2020 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принята к публикации 31.08.2020 г.

Рассмотрены современные возможности моделирования кинетики сверхкритических процессов на основе представлений теории абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем, учитывающей межмолекулярные взаимодействия, которые меняют эффективную энергию активации элементарных стадий. Установлено, что это позволяет теории описывать скорости элементарных стадий для произвольных температур и плотностей реагентов в разных фазах. Рассмотрено применение данной теории в широкой области изменения параметров состояния (давления и температуры) при расчете элементарных бимолекулярных реакций и диссипативных коэффициентов в сверхкритических условиях. Приведены расчеты обобщенных зависимостей в рамках закона соответственных состояний для коэффициентов сжимаемости, вязкости и теплопроводности чистых веществ, а также для бинарных смесей (коэффициенты сжимаемости, самодиффузии, взаимной диффузии, и вязкости). Продемонстрировано влияние плотности и температуры на скорости элементарных стадий в сверхкритических условиях: эффективные энергии активации реакций, коэффициенты диффузии и сдвига, а также константы равновесия адсорбции. Обсуждены различия в моделях, использующих эффективные параметры моделей, и перспективы развития этих моделей за счет учета различий в размерах, вкладов колебательных движений компонентов, а также повышение точности описания эффектов корреляции.

*Ключевые слова:* сверхкритические условия, неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, модель решеточного газа

DOI: 10.31857/S0044453721030237

Переход к сверхкритическим (СК) состояниям газовой смеси связан с повышением в системе температуры и давления [1–4]. К процессам, протекающим в СК-средах, относятся гомогенные химические реакции в объемных фазах и гетерогенные каталитические реакции, процессы создания новых материалов, в том числе, и наноразмерных частиц, экстракции, хроматографии, физико-химические процессы в пористых средах и т.д. СК-среды могут резко изменить условия протекания химических реакций по сравнению с нормальными условиями при давлении в одну атмосферу и температурах ниже критической. Это происходит за счет высокой плотности среды по сравнению с газовой фазой и быстрого теплоотвода. Изменения условий в реакционной системе смещает все химические равновесия и скорости реакций, что позволяет осуществлять такие процессы, которые при нормальных условиях маловероятны. На этом основан поиск новых физико-химических процессов, реализация которых обеспечит разработку более экологически чистых

производств. Важность указанных процессов определяет необходимость разработки физико-химических и математических моделей процессов, связанных с использованием СК-флюидов (СКФ) в качестве среды, реагентов или растворителей. Варьирование давления в газе – один из путей управления общим ходом процесса. Одновременно в СК-процессах повышается температура, и оба фактора по-разному влияют на характеристики объемных и поверхностных процессов, в том числе процессов адсорбции на открытых поверхностях и внутри пористых материалов. Известно, что повышение температуры уменьшает величину адсорбции, тогда как увеличение давления увеличивает величину адсорбции.

В данной работе рассматриваются существующие возможности моделирования физико-химических процессов, которые реализуются в однородных СК-фазах на молекулярном уровне. Одна из главных проблем расчета скоростей реакций в конденсированных фазах заключается в учете влияния среды [5–11]. В конденсированной фазе



молекулы реагентов постоянно находятся в поле действия соседних молекул. Потенциалы взаимодействия реагентов и соседних молекул влияют на потенциальную поверхность реакции, которая меняет свои характеристики по отношению к той же реакции в отсутствие соседей (как это имеет место в газовой фазе).

Скорость элементарной стадии бимолекулярной реакции рассчитывается на основании закона действующих масс [12–14]:

$$w_{ij} = k_{ij} n_i n_j, \quad k_{ij} = k_{ij}^0 \exp(-E_{ij}/k_B T), \quad (1)$$

где  $k_{ij}$  – константа скорости элементарной реакции  $i + j \rightarrow \text{продукты}$ ,  $n_i$  – концентрация молекул, измеряемая как число молекул сорта  $i$  в единице объема,  $k_{ij}^0$  – предэкспонента константы скорости,  $E_{ij}$  – энергия активации реакции между реагентами  $i$  и  $j$ ,  $k_B$  – константа Больцмана. Если в случае гетерогенного процесса площадь поверхности не меняется в ходе реакции, то поверхностную концентрацию частиц можно характеризовать как “степень заполнения” поверхности  $\theta_i$ , тогда  $w_{ij} = k_{ij} \theta_i \theta_j$  [15]. Для расчета констант скоростей реакций наибольшее распространение получила теория абсолютных скоростей реакций (ТАСР) [12], которая связывает константы скорости реакций со статистическими суммами реагентов и активированного комплекса (АК).

Уравнения закона действующих масс предполагают, что реализуется равновесное распределение молекул в реакционной системе и лимитирует стадия химического превращения, т.е. предполагается отсутствие диффузионного торможения на макроскопическом уровне, диффузионно-контролируемого режима реакции на молекулярном уровне и, наконец, влияния межмолекулярных взаимодействий.

В плотных фазах межмолекулярные взаимодействия приводят к отклонениям от законов идеальных реакционных систем, поэтому рассматриваются неидеальные реакционные системы. Впервые влияние повышения давления относительно атмосферного на каталитический процесс синтеза аммиака было исследовано в работе М.И. Темкина [16] (см. также [17, 18]). В ней было показано, что неидеальность реакционной системы при повышенных давлениях приводит к изменению констант скоростей элементарных стадий.

В неидеальных реакционных системах основными выражениями для скорости элементарных стадий являются построенные в рамках ТАСР [12]. Для бимолекулярной стадии, вместо уравнения (1), скорость запишется как

$$U_{ij} = k_{ij}^* n_i n_j, \quad (2)$$

где  $k_{ij}^*$  – константы скоростей элементарных реакций, которые представляются в виде

$$k_{ij}^* = k_{ij}^0 \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}^*} \exp(-E_{ij}/k_B T) = k_{ij} \alpha_i \alpha_j / \alpha_{ij}^*, \quad (3)$$

где  $k_{ij}^0$  – предэкспонента констант скоростей,  $E_{ij}$  – энергии активации реакции  $i + j \rightarrow \text{продукты}$ ;  $k_{ij}$  – константа скорости в идеальной реакционной системе (1);  $\alpha_i$  – коэффициент активности реагентов сорта  $i$ ,  $\alpha_{ij}^*$  – коэффициенты активности активированных комплексов (АК). Расчет коэффициентов активности предполагает использование связей, которые дает равновесная теория неидеальных растворов [19–21].

Из выражения (1) следует, что с повышением температуры скорость реакции экспоненциально увеличивается. Выражение (1) отражает влияние СКФ через произведение концентраций реагентов, если молекулы СКФ вступают в химическую реакцию с другими компонентами реакционной смеси, и никак не отражает влияние СКФ, если молекулы СКФ не вступают в реакцию. Однако при повышении давления даже в случае присутствия инертного СКФ скорость реакции уменьшается. Это уменьшение обусловлено тем, что: 1) СКФ занимает объем системы и “мешает” встрече реагентов и 2) латеральное притяжение между реагентами и СКФ создает вокруг каждого реагента ассоциат из молекул инертного вещества.

Реальный химический процесс всегда состоит из нескольких стадий, зависящих от механизма брутто-реакции и транспорта молекул. Знание концентрационных зависимостей транспортных коэффициентов также важно для моделирования общего СК-процесса в аппаратах непрерывного или периодического действия. Поэтому ниже обсуждается влияние межмолекулярных взаимодействий на коэффициенты самодиффузии и вязкости в однородных системах (объемной фазе или на однородной поверхности) при увеличении концентрации СКФ.

В общем случае при обсуждении влияния СКФ на брутто-процессы следует учитывать разные аспекты данной проблемы: 1) повышение давления (плотности) повышает роль латеральных взаимодействий; 2) повышение температуры смещает равновесные концентрации компонентов в реакционных системах, что может приводить к протеканию химических реакций, которые были маловероятны при низких температурах (например, термическая диссоциация воды, приводящая к значительному повышению величины ионного произведения) [1, 22]; 3) переход к СК-условиям меняет состояние материалов реакционной системы (например, под влиянием СКФ меняются состояние кокса на катализаторах или

свойства полимерных матриц в мембранах). Все эти вопросы должны рассматриваться совместно, но главным среди них остается первый вопрос: как меняются скорости отдельных стадий, из которых формируются механизмы брутто-процессов, указанных в пунктах 2 и 3 [23]. От решения этого вопроса зависит точность описания брутто-процесса.

Описание свойств конденсированных фаз основано на учете межмолекулярных взаимодействий, поэтому необходимо иметь адекватную процедуру описания потенциалов межмолекулярного взаимодействия. В качестве сверхкритических растворителей используют молекулы воды, CO<sub>2</sub>, фреонов, низкомолекулярных алканов, спиртов и т.д.; процессы с участием таких растворителей протекают в многокомпонентных растворах. Поэтому в первую очередь необходимо уметь описывать свойства СКФ в объемной фазе и при контакте с поверхностями твердых пористых и непористых тел. Для непористых тел возможно влияние СКФ на поверхность, приводящее к его растворимости, например, в полимерных матрицах. Чтобы описать свойства этих флюидов и их разнообразных растворов необходимо учитывать области применения молекулярно-кинетической теории в рамках модели решеточного газа (МРГ) [10, 11], разработанной ранее для взаимодействующих компонентов смесей с короткодействующим сферическим потенциалом взаимодействия, а также переход на более сложные межмолекулярные потенциалы. Равновесные распределения компонентов в МРГ рассматривались ранее в работах [19–21, 24]. Эти потенциалы отражают форму многоатомных молекул, а также наличие направленных связей и многочастичных взаимодействий (специфические взаимодействия и поляризацию молекул).

### ТЕОРИЯ НЕИДЕАЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Для теоретического анализа используется ТАСР неидеальных реакционных систем в рамках МРГ, которая оперирует параметрами межмолекулярного взаимодействия [10, 11, 25, 26]. Будем учитывать латеральные взаимодействия между всеми ближайшими соседними молекулами (реактантами и СКФ) в квазихимическом приближении (КХП), которое описывает эффекты корреляции ближнего порядка. Напомним, что эта теория позволяет рассматривать весь диапазон плотностей флюидов от разреженного газа до жидкости и в широком диапазоне температур от тройной точки системы до температур, многократно превышающих критическую температуру. Данный подход обеспечивает получение самосогласованного описания равновесного состояния реакционной смеси и скоростей элементарных

стадий, что дает возможность рассмотрения сложных многостадийных физико-химических процессов на основе моделей атомно-молекулярного уровня. Основные положения этой теории многократно публиковались, поэтому здесь для наглядности ограничимся уравнениями для скорости бимолекулярной реакции и уравнениями для равновесного распределения компонентов.

В МРГ объем системы разбивается на ячейки размером порядка среднего размера молекулы. В МРГ любая ячейка может быть занята частицей сорта  $i$ , где  $1 \leq i \leq s - 1$  ( $s$  – число компонентов системы), или быть свободной (вакантной), в этом случае индекс  $i = s$ . Как указано выше,  $\theta_i$  – степень заполнения решеточной системы частицами сорта  $i$  (или ее числовая плотность), причем  $\sum_{j=1}^s \theta_j = 1$ , а  $\theta$  – полное заполнение решеточной системы всеми компонентами системы  $i$ ,  $1 \leq i \leq s - 1$ ,  $\theta = \sum_{j=1}^{s-1} \theta_j$ , т.е. доля свободных узлов равна  $\theta_s = 1 - \theta$ . Отношения  $x_i = \theta_i / \theta$  представляют собой мольную долю компонента  $i$  среди всех молекул смеси.

Каждая ячейка имеет  $z$  ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное взаимодействие. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц  $ij$  обозначим через  $\epsilon_{ij}$ . Параметр взаимодействия любой частицы с вакансией равен нулю. Межчастичные взаимодействия приводят к коррелированному пространственному распределению реагентов (вместо хаотического). Для описания этого факта необходимо использовать парные функции распределений частиц  $\theta_{ij}$ , характеризующие вероятность встречи реагентов, необходимой для реализации химического превращения, которая протекает на малых расстояниях между реагентами. Именно этот факт позволяет в задачах химической кинетики ограничиться, в первую очередь, рассмотрением пространственного распределения только ближайших соседей.

Выражение для скорости бимолекулярной реакции типа Ленгмюра–Хиншельвуда  $w_{fg}^{AB}$ , протекающей на двух соседних узлах  $f$  и  $g$  однородной системы между компонентами  $A + B$ , согласно теории неидеальных реакционных систем [25, 26], запишется следующим образом:

$$w_{fg}^{AB} = k_{fg}^{AB} \exp(-\beta \epsilon_{AB}) \theta_{fg}^{AB} \Lambda_{fg}^{AB}, \quad (4)$$

где  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $k_B T$  – произведение константы Больцмана  $k_B$  на абсолютную температуру  $T$ ; функция неидеальности  $\Lambda_{fg}^{AB}$  имеет вид

$$\Lambda_{fg}^{AB} = \prod_{h \in (z(f)-1)} S_{fh}^A \prod_{h \in (z(g)-1)} S_{gh}^B, \quad (5)$$

$$S_{fh}^A = \sum_{j=1}^s t_{fh}^{Aj} \exp(\beta(\epsilon_{Aj}^* - \epsilon_{Aj})).$$

Здесь индекс  $h$  относится к ближайшим соседям узла  $f$  или  $g$ , но без включения самих индексов  $g$  или  $f$  соответственно; для функции  $S_{gh}^B$  одновременно индексы  $A$  и  $f$  в (5) заменяются на индексы  $B$  и  $g$ ;  $\epsilon_{Aj}^*$  — параметр взаимодействия АК реакции, образующегося из частицы сорта  $i$  с соседней частицей сорта  $j$ .

В выражениях (4) и (5) функция  $t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij}/\theta_j^i$  — условная вероятность нахождения частиц  $j$  рядом с частицами  $i$ , здесь функции  $\theta_{fh}^{ij}$  имеют смысл вероятности нахождения рядом двух частиц  $i$  и  $j$ . Так как система однородна, то здесь нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только для того, чтобы указать на различия в положениях реагентов:  $\theta_{fh}^{ij} = \theta_{ij}$  и  $t_{fh}^{ij} = t_{ij}$ . В обсуждаемом приближении  $k_{AB}$  — константа скорости полагается постоянной и равной константе скорости в уравнении (1). В общем случае  $\theta_{ij} \neq \theta_i\theta_j$ . В отсутствие взаимодействия молекул уравнения переходят в хорошо известные уравнения идеальных реакционных систем, для которых  $\theta_{ij} = \theta_i\theta_j$ .

Латеральные взаимодействия двояко влияют на скорости элементарных реакций. Они меняют: 1) вероятность встречи реагентов (в формуле (4) находится сомножитель  $\theta_{AB}$  вместо произведения  $\theta_A\theta_B$ ); и 2) высоты активационных барьеров по сравнению с идеальной системой (с газовой фазой) — этот вклад описывает функция неидеальности  $\Lambda_{fg}^{AB}$ . В функциях  $S_A$  и  $S_B$  суммирование ведется по всем  $s$  сортам соседних частиц, обозначаемых индексом  $j$ . Функции  $S_i$  представляют собой компоненты функции неидеальности реакционной системы, которые учитывают влияние соседних частиц на высоту активационного барьера реакции. Разность  $\delta\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ij}$ , присутствующая в формуле (5), определяет изменение энергии активации реакции  $A + B$  за счет влияния соседней частицы  $j$ , находящейся рядом с реагентом  $i$ , по сравнению с величиной энергии активации  $E_{AB}$  в формуле (1) для малых степеней заполнения (или для идеальной системы).

В химической кинетике для газовых фаз наибольшее внимание уделяется температурной зависимости скорости реакции [13, 14], которая изменяется по экспоненциальному закону, а концентрационная зависимость для бимолекулярной реакции — по квадратичному закону. Для неидеальных систем, как видно из выражений (4) и (5), в которых функция неидеальности состоит из

произведения функций  $\exp(\beta\delta\epsilon_{ij})$  и  $t_{ij}$ , температурный и концентрационный факторы взаимосвязаны друг с другом, поэтому концентрационные зависимости становятся такими же важными, как и температурные.

Равновесное распределение молекул в однородной системе отвечает функциям  $\theta_{ij}$ , определяемым в квазихимическом приближении (КХП) из решения алгебраической системы уравнений совместно с условием нормировки:

$$\theta_{ij}\theta_{ss} = \theta_{is}\theta_{sj} \exp(-\beta\epsilon_{ij}), \quad \sum_{j=1}^s \theta_{ij} = \theta_i. \quad (6)$$

Из уравнений (6) следует, что  $\theta_{ij} > \theta_i\theta_j$ , если частицы  $i$  и  $j$  притягиваются между собой при  $\epsilon_{ij} > 0$ , аналогично  $\theta_{ij} < \theta_i\theta_j$ , если частицы  $i$  и  $j$  отталкиваются при  $\epsilon_{ij} < 0$ .

Для расчета бимолекулярной реакции на однородной поверхности следует учитывать, что поверхностные концентрации молекул, входящие в уравнения для скорости реакции, определяются из уравнений адсорбции основных реагентов  $A$  и  $B$  в присутствии СК-компонента  $C$ . Уравнения, описывающие адсорбцию смеси на однородной поверхности, записываются в КХП с учетом межчастичного взаимодействия как

$$a_i p_i = \left(\frac{\theta_i}{\theta_s}\right) S_i^z, \quad S_i = 1 + \sum_{j=1}^{s-1} x_{ij} t_{ij}, \quad (7)$$

где парциальные изотермы связывают давления  $p_i$  в паровой фазе ( $1 \leq i \leq s-1$ ) со степенью заполнения поверхности частицами  $\theta_i$ ;  $a_i = a_{i0} \exp(\beta Q_i)$ ,  $a_{i0}$  — предэкспонента константы Генри,  $Q_i$  — энергия связи частицы  $i$  с поверхностью,  $x_{ij} = \exp(-\beta\epsilon_{ij}) - 1$ .

Наличие парных функции распределений частиц  $\theta_{ij}$  отражает эффекты корреляции и самосогласованность описания равновесия скоростей элементарных стадий и равновесия в системе. Если эффекты корреляции отсутствуют, то в системе нарушается данное самосогласование, и константы скоростей элементарных стадий в прямом и обратном направлениях не обеспечивают расчет константы локального равновесия [10, 11, 25, 26]. Корректность расчета элементарных стадий, в свою очередь, позволяет рассчитать все диссипативные коэффициенты при переносе импульса (коэффициент сдвиговой вязкости), энергии (коэффициент теплопроводности) и массы (коэффициенты самодиффузии и взаимной диффузии).

## МОДЕЛЬ ЭФФЕКТИВНОГО ПАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Учет только ближайших соседей на жесткой решетке сужает возможности количественного

описания многих экспериментальных кривых даже в равновесии [19–21, 24]. В работе [27] было расширено использование МРГ за счет учета внутренних движений частицы внутри ячеек, что привело к интегральным уравнениям [28] как в теории жидкого состояния [29–32], однако, сохранилось условие невозможности множественного заполнения ячеек разными частицами как в МРГ. Это позволило получить континуальное КХП, которое упрощается за счет учета свойств системы [33], если использовать характерные решеточные построения, включающие концепции об исключенном объеме для центра масс частиц в ячейке, о мягкости решеточной структуры и колебаниях соседних молекул.

Эти построения непосредственно связаны с разными степенями свободы молекул [27]. Так, поступательные движения молекул реализуются в “свободном” объеме; “мягкость” решеточной структуры определяется средней величиной относительного смещения молекул, а колебательные движения молекул реализуются в их связанном состоянии. Эти понятия о разных типах движений четко определены в разреженном газе и твердой фазе. В плотных газах и жидкостях все молекулы постоянно находятся в поле друг друга, и понятия о “чистых” движениях имеют условный смысл.

“Исключенный” объем [33]. В плотных фазах соседние молекулы препятствуют движению произвольно выбранной центральной частицы, в результате чего часть объема системы оказывается ей недоступна. Влияние соседей на величину исключенного объема легко пояснить на примере свободной и заполненной решетки. В первом случае центр массы молекулы может находиться в любой точке ячейки; во втором – только в малой центральной части ячейки, так как остальной объем блокирован соседями, фиксированными в центрах своих ячеек. Величину этого объема  $V(\theta \sim 1) = \kappa^3$ , доступного для движения центра массы центральной молекулы можно определить из простой геометрической модели, где  $\kappa$  – среднеквадратичное смещение частиц в твердом теле в гармоническом приближении для температур выше температуры Дебая. Среднеквадратичное смещение выражается через параметры леннард-джонсовского взаимодействия без привлечения дополнительных подгоночных параметров [33]. Отношение  $V(\theta)/V(\theta = 0) = L(\theta)^d$ , где  $L(\theta)$  – линейный размер области, доступный центру масс молекулы в данной ячейке, характеризует долю свободного объема, в которой движется центр массы молекулы. В самом простейшем приближении  $L(\theta) = t_{Av} + \kappa t_{AA}$ , где  $t_{AA}$  – условная вероятность нахождения рядом двух молекул. Более точно исключенный объем аппроксимируется в рам-

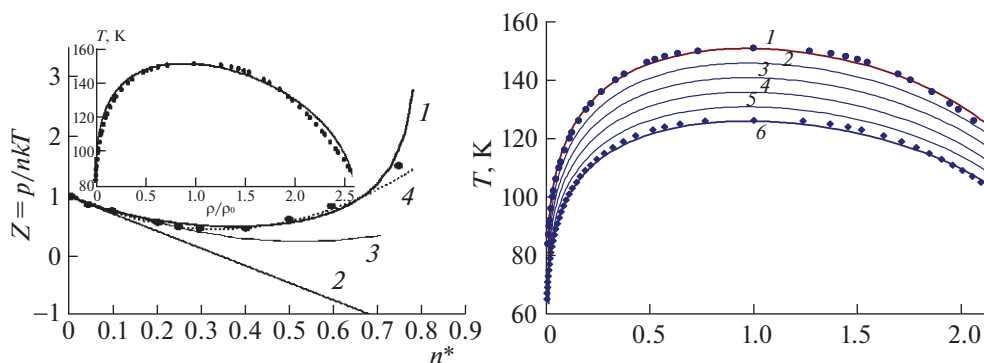
ках геометрической модели, фиксирующей положения соседних молекул [33].

*Мягкость решетки* характеризует среднее расстояние  $\lambda$  между узлами (средний размер ячейки), которое определяется из минимума свободной энергии системы. Для газообразного состояния размер ячейки связан с расстоянием молекул в изолированном димере. Для твердого тела средний размер ячейки определяется взаимодействиями молекулы со всеми окружающими соседями. Для определения среднего размера ячейки  $\lambda$  не используется никаких дополнительных параметров. Он находится из условия минимума свободной энергии системы [34] или через теорему вириала [35, 36]. В результате с ростом плотности происходит уменьшение размера ячейки. Эти изменения играют важную роль при количественном расчете фазовых диаграмм, так как меняется положение жидкофазной ветви (относительно такой же ветви для жесткой решетки), которая дает плотность тройной точки  $\rho \sim 0.81–0.86$  (в зависимости от  $z$ ), что близко к экспериментальному значению плотности в тройной точке и к результатам численного моделирования методом молекулярной динамики.

*Колебания молекул* характеризуют их тепловое движение в связанном состоянии. Колебания влияют на средние значения межмолекулярных взаимодействий и, соответственно, через условие мягкости решетки на все равновесные распределения. Учет малых отклонений молекул при их колебаниях относительно среднего размера ячейки (с учетом ангармонических вкладов эта техника была разработана в [37–39]) приводит к появлению температурной зависимости параметра латеральных взаимодействий:  $\epsilon = \epsilon_0(1 - uT)$ , где функция  $u$  аппроксимирует вклад колебательного движения молекул. Факт температурной зависимости энергетического параметра хорошо известен для решеточных моделей [19–21, 40–42], когда функция  $u$  рассматривалась в качестве подгоночного параметра. Подход [27] позволяет связать эту функцию с потенциальными атом-атомными кривыми без введения каких-либо параметров.

Учет указанных молекулярных свойств решеточной системы резко упрощает аппроксимацию континуального распределения молекул, сохраняя традиционную технику решения системы алгебраических уравнений в МРГ, что уменьшает время расчета равновесного распределения молекул до двух-трех порядков по сравнению с использованием интегральных уравнений.

*Приложения к паро-жидкостным системам.* При описании экспериментальных данных в широком диапазоне плотностей важную роль играет тип межмолекулярного потенциала. Для расчета газообразных и жидких фаз наиболее часто ис-



**Рис. 1.** а – Концентрационные зависимости фактора сжимаемости аргона [46]; эксперимент при 162 К [52] (кружки), расчет по МРГ (кривая 1); расчет по вириальным уравнениям [51]: 2 – учет второго вириального коэффициента, 3 – учет второго и третьего вириальных коэффициентов, 4 – учет со второго по четвертый вириальных коэффициентов; на вставке: фазовая диаграмма аргона, значки – экспериментальные значения [53], сплошная линия – расчет [50] при  $d_t = 0.15$ ,  $u = 0.00075$ ; б – фазовые диаграммы Ag, N<sub>2</sub> и смеси Ag–N<sub>2</sub> при различных составах с мольной долей азота  $x_{N_2} = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0 (6); эксперимент [54] – значки, расчет – сплошные линии [55].

пользуется леннард-джонсовский потенциал с параметрами:  $\sigma$  (диаметр твердой сферы) и  $\epsilon_0$  (глубина потенциальной ямы изолированного димера) [43]. Эти параметры были получены из экспериментальных данных о втором вириальном коэффициенте и коэффициенте сдвиговой вязкости при низких плотностях, и их традиционно используют в методах Монте-Карло и молекулярной динамики при любых плотностях. Однако, хорошо известно, что для высоких плотностей необходим учет вклада тройных взаимодействий [31, 43–45]. Для работы во всем диапазоне плотностей в МРГ была построена следующая аппроксимация эффективного парного потенциала типа Леннард-Джонса [46–48]:

$$\epsilon_{AA}(r) = 4\epsilon_{ef} \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (8)$$

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_0(1 - d_{tr}\Delta_{tr}t_{AA})(1 - uT),$$

где  $\epsilon_{ef}$  – глубина ямы эффективного парного потенциала, зависящая от вкладов тройных взаимодействий ( $d_{tr}$ ) и от температуры ( $u$ ). Тройные вклады учитываются только для ближайших соседей ( $\Delta_{tr}$  – символ Кронекера);  $d_{tr}$  – параметр тройного взаимодействия, связанный с энергией тройного взаимодействия  $\epsilon_3$ :  $d_{tr} = 0.2(z - 1)\epsilon_3/\epsilon_0$  [10, 49]. Функция  $t_{AA}$  – условная вероятность нахождения рядом третьей частицы А. При малых плотностях глубина ямы имеет обычное значение  $\epsilon_0$ . В формуле (8) принято, что температурные и концентрационные вклады влияют независимо (в общем случае происходит зацепление температурного и концентрационного вкладов). Для адекватного описания экспериментальных систем необходимо рассматривать взаимодействия на расстояниях до четырех координационных сфер.

(Для многокомпонентной смеси сохраняется такая же структура эффективных потенциалов [50].)

Возможности указанных выше модификаций МРГ для описания экспериментальных данных иллюстрируются на примере плотных газов аргона ( $\sigma = 0.34$  нм и  $\epsilon_0 = 119$  К [43]) в объемной фазе на рис. 1а. На поле сопоставлены расчеты фактора сжимаемости  $Z = p/nkT$ , где  $n$  – числовая плотность, в МРГ [46] и по вириальному разложению [51] с экспериментальными данными при температурах  $T = 162$  К [52] (кривая 2). Видно, что для описания экспериментальных данных и для достижения согласия с решеточной моделью необходимо использовать как минимум пять членов вириального разложения. На вставке показана кривая расслаивания аргона, рассчитанная с учетом калибровки (см. ниже) и температурной зависимости (8) и экспериментальные данные [53]. Плотность аргона отложена в нормированном виде  $\rho/\rho_c$ , где  $\rho_c$  – плотность в критической точке. Во всей области температур имеется удовлетворительное согласие. Критический показатель  $\beta$  для рассчитанной и экспериментальной кривых равен 0.37.

На рис. 1б показано применение обсуждаемой модели к расчету кривых расслаивания бинарной смеси Ag–N<sub>2</sub> при различных составах с различной мольной долей азота [54].

Теория дает удовлетворительное согласие с экспериментом и для других газов [56]. Для плотных газов, подчиняющихся “закону” соответственных состояний (молекулы которых не обладают специфическими взаимодействиями) имеет место так называемый обобщенный коэффициент сжимаемости [43, 51, 57]: в координатах  $Z$  – “приведенное” давление для разных “приведенных” температур все вещества имеют одни и те же

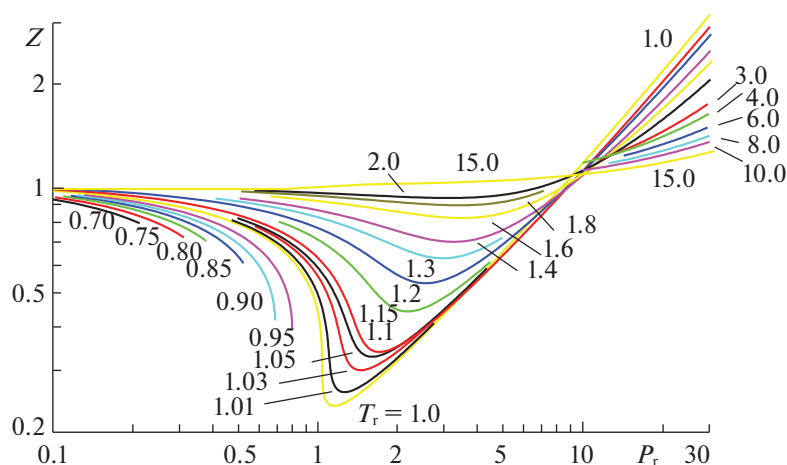


Рис. 2. Обобщенные величины фактора сжимаемости плотных газов, подчиняющихся закону соответственных состояний [56].

кривые (“приведенные” величины нормированы на соответствующие значения в критических точках). На рис. 2 приведены обобщенные коэффициенты сжимаемости в широком диапазоне температур. Видно, что основные особенности коэффициента сжимаемости простейших газов для разных температур удовлетворительно отражаются в МРГ до 1000 атм [47]. Рассчитанные кривые [47] с точностью до 3–4% описывают обобщенный коэффициент сжимаемости, построенный по экспериментальным данным [43, 51, 57]. Важная особенность обобщенных зависимостей: если компоненты смеси не нарушают применимость закона соответственных состояний (как это показано на рис. 1б), то эти зависимости могут применяться для оценок и для смесей [57].

Рассмотренная обобщенная величина фактора сжимаемости плотных газов, подчиняющихся закону соответственных состояний включает в себя критическую область [56]. На основе идей скейлинговой теории [58–60] в работах [28, 61] был предложен приближенный способ расчета равновесных распределений вблизи критической области с помощью калибровочных функций. Суть этого способа заключается в возможности разделения вкладов близкодействующего потенциала и влияния крупномасштабных флуктуаций, которые не зависят от локальных свойств потенциальных функций. Калибровочная функция отражает вклады крупномасштабных флуктуаций по отношению к вкладам от близкодействующих эффектов. Более подробно о калибровочной функции см. также [62–64].

Также приведем пример использования полученных параметров межчастичного взаимодействия для расчета равновесных характеристик смесей при высоких давлениях. Возможность используемой модели для описания расслоения га-

зов в объемной фазе при высоких давлениях продемонстрирована на рис. 3. Расчет достаточно удовлетворительно соотносится с экспериментальными данными для широкого диапазона изменения параметров состояния. В расчете использовались традиционные представления о законе соответственных состояний компонентов смеси, хотя аммиак несколько выпадает из области применимости данного закона. С увеличением давления этот закон нарушается, тем не менее, данный пример показывает, что используемый подход может быть применен и в случае отклонений от закона соответственных состояний с целью получения качественных результатов.

*Влияние СКФ на характеристики адсорбционных процессов.* Повышение давления в газовой фазе при протекании поверхностных процессов (адсорбционных, каталитических, мембранных и т.д.) влияет как на скорости элементарных стадий с участием газовых компонентов реакционной системы, так и на их условия равновесия [1–3]. В общем случае такое влияние можно разделить на два случая в зависимости от состава газовой смеси. Будем относить к первому случаю газовую смесь, содержащую молекулы, которые хорошо адсорбируются и принимают участие в поверхностных процессах. Повышение давления в системе непосредственно увеличивает концентрацию адсорбированных частиц (реагентов). Классический пример такой системы – процесс синтеза аммиака [16], протекающего при давлениях в несколько сотен атмосфер.

Ко второму случаю следует относить газовую смесь, содержащую в большом количестве молекулы, которые слабо адсорбируются или практически не адсорбируются (инертные компоненты). Повышение давления также непосредственно увеличивает степень заполнения основных реа-



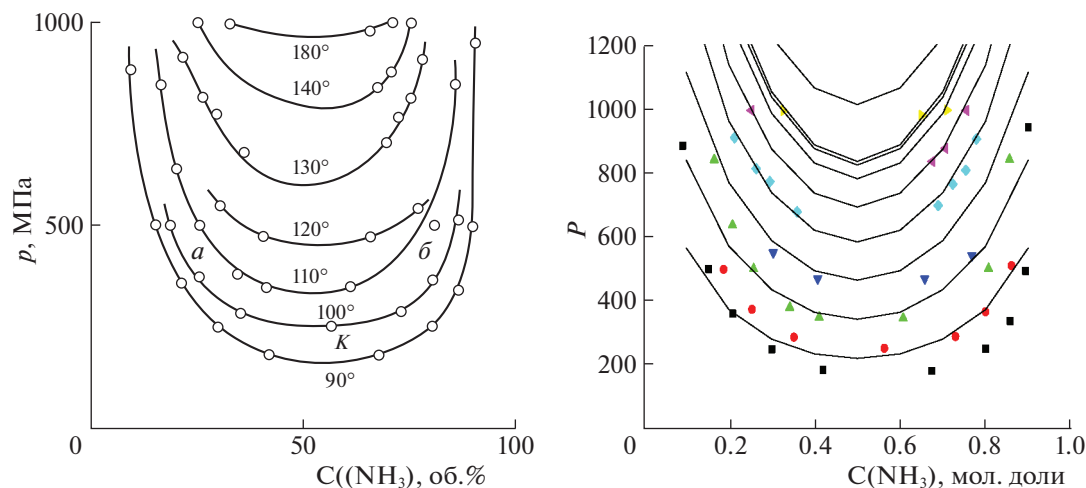


Рис. 3. Зависимости давления системы от концентрации аммиака в бинарной смеси аммиак–азот при различных температурах (эксперимент [65] – слева, расчет – справа).

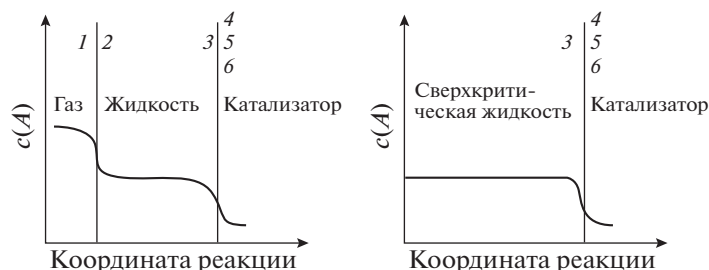


Рис. 4. Профили фаз по нормали к поверхности адсорбента или катализатора

гентов, которые хорошо адсорбируются, но одновременно “принуждает” плохо адсорбирующиеся молекул также увеличивать свою степень заполнения. Если количество плохо адсорбирующихся молекул в газовой фазе значительно превышает количество основных реагентов, то их степени заполнения могут быть соизмеримы, и на этом может быть основана возможность более мягкого управления протеканием процесса. К этому типу систем относятся многие полимерные системы, взаимодействие которых, особенно, со сверхкритическим диоксидом углерода (СК- $\text{CO}_2$ ) активно исследуются [66, 67]. Повышенное внимание объясняется тем, что СК- $\text{CO}_2$  служит растворителем или пластификатором для целого ряда полимеров, обладая при этом такими преимуществами в сравнении с традиционными растворителями, как низкая стоимость, экологическая чистота, негорючесть, легкость удаления из полимера после проведения процесса и другие (см. ниже).

В работе [68] показано, что главный фактор влияния на характеристики адсорбционных процессов на однородной поверхности – концентрация СКФ, одного из компонентов адсорбирующей

щейся смеси, и его влияние определяется конкурирующим соотношением энергий связи между адсорбентом и основным компонентом и СКФ. Анализ проведен как для физической, так и для химической адсорбции в зависимости от степени заполнения поверхности. Методы численного исследования адсорбционных систем изложены в [10, 64].

*Приповерхностная область.* Для поверхностных процессов важную роль играют распределения адсорбирующихся компонентов и реагентов вблизи поверхности в СК-условиях. Эти распределения схематически обычно представляются (рис. 4) в виде профилей фаз по нормали к поверхности адсорбента или катализатора [1].

Молекулярная теория дает возможность рассчитать детальные молекулярные распределения компонентов реакционных смесей (реагентов и СКФ-растворителя) в поле твердого тела. На рис. 5 представлены типичные равновесные распределения (профили плотности) смеси адсорбата и СКФ вблизи адсорбента в СК-условиях. Расчеты сделаны при фиксированном значении количества основного компонента  $\theta_A = 0.1$  (кривые 1) и

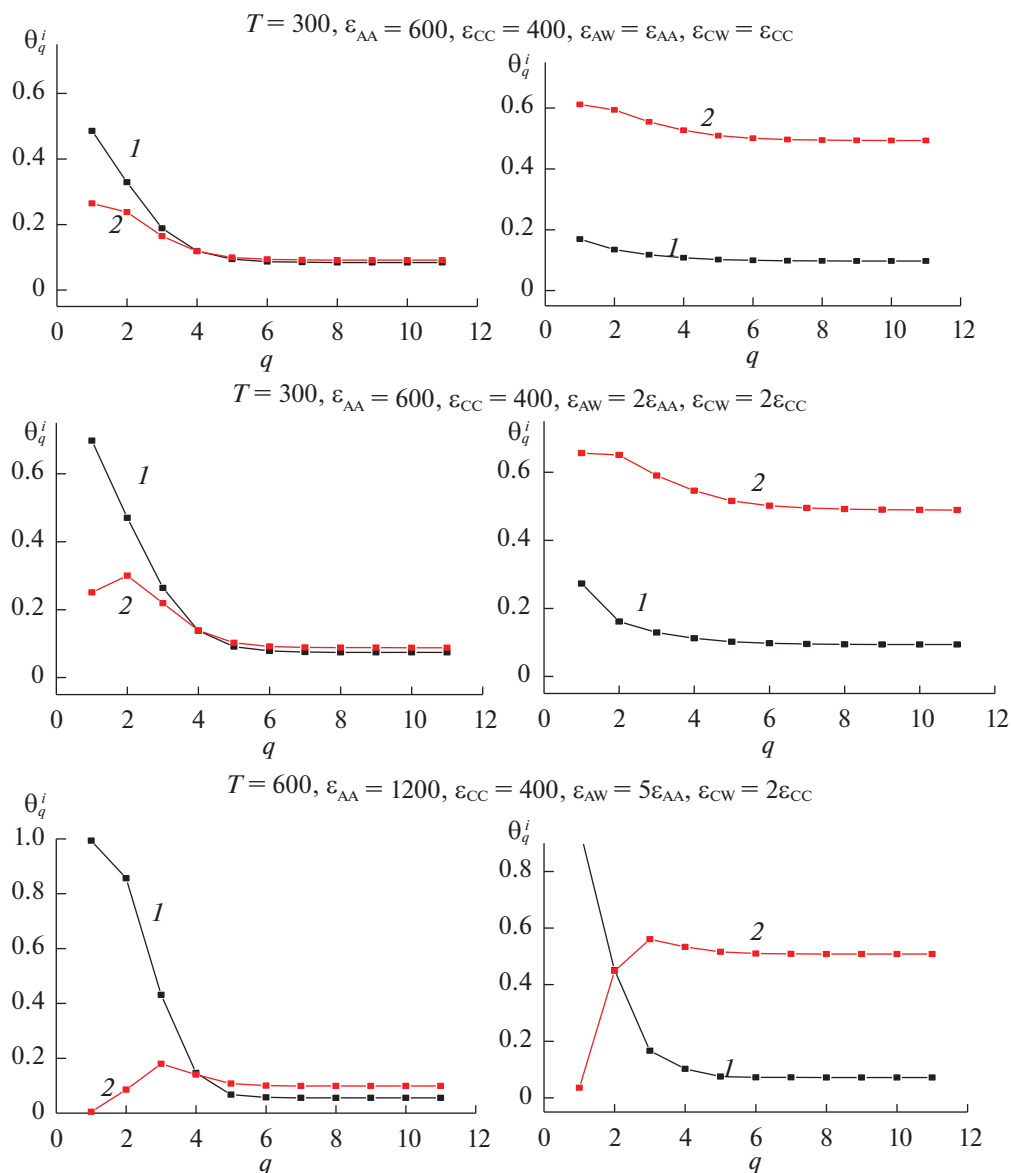


Рис. 5. Концентрационные профили основного компонента А и СКФ (С). Пояснения в тексте.

варьировании доли СКФ (компонент С – кривые 2). Правая колонка относится к  $\theta_C = 0.1$ , а левая – к  $\theta_C = 0.5$ . В каждом ряду указаны температура  $T$  и межчастичные параметры взаимодействия (в кал/моль). Варьируется энергия взаимодействия компонентов смеси со стенкой: первый ряд относится к слабому взаимодействию, второй к промежуточному и третий ряд – к сильному взаимодействию. Значения номера  $q$  меняются от первого монослоя до 11. Видно, что основное изменение плотности происходит на расстояниях шестого монослоя. Предельные значения плотности вдали от поверхности отвечают общей мольной доле компонента.

Кривые на рис. 5 показывают, что схематическое представление [1] в целом соответствует молекулярным расчетам, хотя детали таких распределений могут существенно отличаться. Однако при низких температурах схематические представления о жидкой прослойке для СКФ-систем в общем случае могут не отвечать молекулярным распределениям. Анализ показал, что двукратное повышение температуры при слабых энергиях взаимодействия молекул со стенкой оказывает заметное влияние на концентрационный профиль, тогда как при сильных межчастичных взаимодействиях вариация температуры не может существенно изменить этот профиль. Такое поведение коррелирует с анализом влияния СКФ на сорбционные и кинетические характеристики в



объемной фазе. В целом, молекулярная теория позволяет исследовать концентрационные профили многокомпонентных смесей вблизи всех границ раздела фаз в широких пределах варьирования плотности и температуры системы.

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

*Влияние СКФ на концентрационные зависимости скорости реакции.* Эффективная энергия активации бимолекулярной реакции  $E_{AB}^{\text{эф}}$  определяется через соотношение (4) как [23]

$$W_{12} = w_{AB}/(k_{AB}^0 \theta_A \theta_B) = \exp[-\beta E_{AB}^{\text{эф}}], \quad (9)$$

или  $E_{AB}^{\text{эф}} = E_{AB} + \varepsilon_{AB} - \beta^{-1} \ln(\theta_{AB}/\theta_A \theta_B) - (z - 1) \ln(S_A S_B)$ . При малых степенях заполнения  $E_{AB}^{\text{эф}} = E_{AB}$ , а в случае больших заполнений, когда степени заполнения поверхности реагентами А и В малы, а доля СКФ велика ( $\theta_C \gg \theta_A + \theta_B$ ) тогда  $E_{AB}^{\text{эф}} \approx E_{AB} - (z - 1)(\delta\varepsilon_{AC} + \delta\varepsilon_{BC}) = E_{AB} + (z - 1)(1 - \alpha)(\varepsilon_{AC} + \varepsilon_{BC})$ , где во втором равенстве использовано одинаковое отношение  $\alpha_{ij} = \alpha$  для обоих реагентов. Данное выражение демонстрирует влияние взаимодействия реагентов с молекулами СКФ на эффективную энергию активации. Если  $\alpha < 1$ , то формирование ассоциатов СКФ вокруг реагентов повышает эффективную энергию активации реакции. Если  $\alpha > 1$ , то формирование ассоциатов СКФ понижает величину  $E_{AB}^{\text{эф}}$ . Разность  $\Delta E_{AB}(\theta) = E_{AB}^{\text{эф}} - E_{AB}$  характеризует роль концентрационного фактора за счет повышения давления СКФ и его влияния на энергию активации через латеральные взаимодействия.

Если СКФ выступает в роли растворителя, то данное влияние можно оценить по роли латеральных взаимодействий в изменении эффективной энергии активации химической реакции  $E_{AB}^{\text{эф}}$  при варьировании температуры и давления системы. В случае очень большой величины  $E_{AB}$  присутствие СКФ практически не влияет на скорость реакции, если она остается в кинетическом режиме. Однако по мере увеличения давления в реакционной системе за счет добавления инертных молекул СКФ можно перейти из кинетического режима бимолекулярной реакции в диффузионный.

В работе [23] был проведен подробный анализ вариантов соотношений между энергиями активации элементарных стадий химических превращений и транспортных коэффициентов диффузии и вязкости, вкладов межчастичных взаимодействий и брутто-плотностью системы при разных температурах для СКФ растворителя. Использование теории неидеальных реакционных систем позволяет разделить вклады от температу-

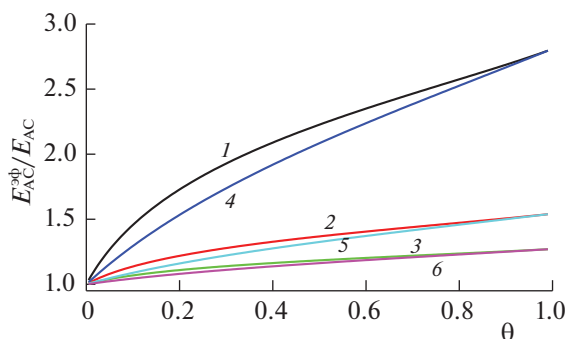
ры и давления в СК-процессах: если преобладает вклад температуры, то отличия между  $E_{ij}^{\text{эф}}$  и  $E_{ij}$  малы (и можно использовать уравнения (1)). В противном случае вклад от изменения давления становится существенным, и отличия между  $E_{ij}^{\text{эф}}$  и  $E_{ij}$  определяют область по плотности СКФ, в которой сохраняются свойства идеальных систем.

Такая постановка отделяет химические аспекты реакционных систем от кооперативных свойств многокомпонентных смесей при высоких давлениях. Неслучайно для молекул воды превышение температуры на  $\sim 10$  К выше критической температуры приводит к резкому уменьшению ее плотности, и СКФ представляет собой плотный пар вплоть до очень высоких давлений (на порядок больше критического давления  $P_C$ ), которые не обсуждаются в практических приложениях [69].

На рис. 6 приведены зависимости эффективной энергии активации реакции для случая, когда СКФ является реагентом. Рассматривается влияние СКФ-компонента С на скорости бимолекулярной реакции А + С в трехкомпонентной системе А–В–С при различном содержании компонента С. В отношении  $E_{AC}^{\text{эф}}/E_{AC}$  величина  $E_{AC}$  – энергия активации реакции в идеальной системе, а  $E_{AC}^{\text{эф}}$  – эффективная энергия активации той же стадии в неидеальных СК-условиях. По оси абсцисс отложено полное содержание вещества в системе  $\theta = \theta_A + \theta_B + \theta_C$  (здесь  $\theta_A = \theta_B$ ). Относительный вклад латеральных взаимодействий в этом случае меньше, чем для бимолекулярной реакции типа А + В (для которой такое отношение достигает 4–5), однако концентрация СКФ входит в виде множителя в уравнение для скорости реакции в идеальной системе, поэтому в целом роль СК-компонента в брутто-процессе возрастает. С ростом энергии активации  $E_{AC}$  вклад от латеральных взаимодействий уменьшается (кривые 3 и 6).

При повышении плотности инертного СКФ ( $\theta \rightarrow 1$ ) всегда можно достигнуть такого состояния, когда реакция может перейти из области с лимитирующим химическим превращением в область, когда лимитирует транспорт реагентов, особенно при малых концентрациях реагентов. Эта проблема отсутствует, если СКФ является одним из реагентов стадии: в избытке СКФ бимолекулярная реакция переходит в квазиномолекулярную. В этом случае главным становится вопрос о химических процессах, реализуемых при высоких температурах.

В целом, при анализе роли СК-условий необходимо учитывать не только увеличение скорости реакции при повышении температуры и уменьшение скорости реакции и коэффициента самодиффузии (+ увеличение вязкости) при повыше-



**Рис. 6.** Зависимости  $E_{AC}^{эф}/E_{AC}$  от степени заполнения  $\theta$  при значениях  $\epsilon_{CC} = 0.38$  (энергии в ккал/моль),  $\epsilon_{AA} = 4\epsilon_{CC}$ ,  $\epsilon_{BB} = 2.4\epsilon_{CC}$  для  $T = 1.1 T_c$ ,  $E_{12} = 3$  (1), 10 (2), 20 (3) и  $T = 2.5 T_c$ ,  $E_{12} = 3$  (4), 10 (5), 20 (6). Кривые относятся к концентрации реагентов  $x_A = x_B = 0.01$  мол. доли.

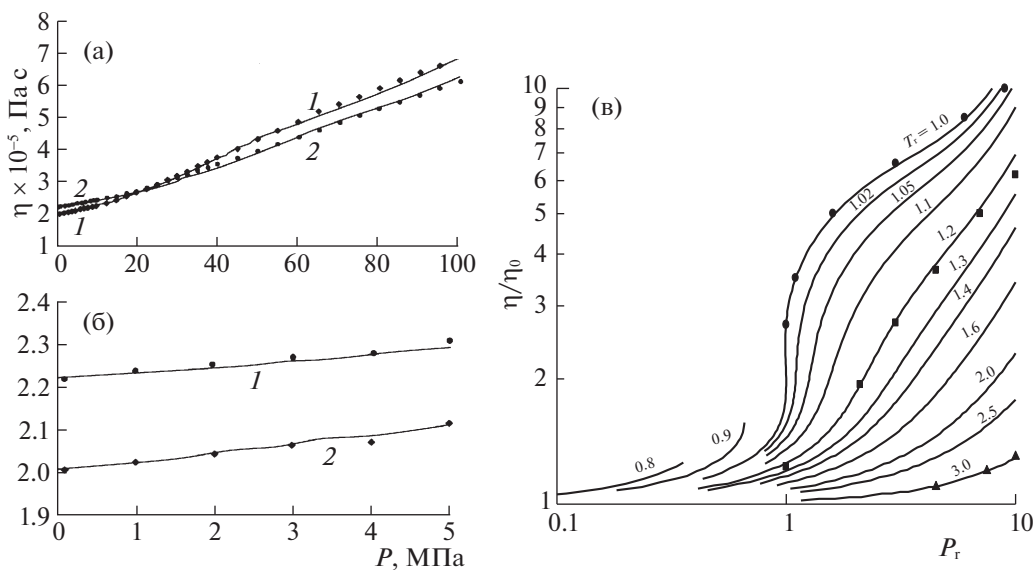
нии давления, но и возможные изменения с температурой и давлением механизма процесса и состояния других материалов. Для реализации СК-процессов важен поиск оптимальных условий между скоростями реакций и подвижностью реагентов. Простое увеличение одного из параметров состояний (температуры или давления) может привести к ухудшению условий реализации элементарных стадий. При переходе к конкретным механизмам брутто-процессов теория неидеальных реакционных систем дает возможность связать кинетические характеристики, на-

блюдаемые в нормальных условиях при атмосферном давлении, с аналогичными характеристиками для СК-условий.

**Диссипативные коэффициенты.** Реальные СКФ-процессы реализуются в технологических аппаратах, которые включают в себя не только изменения скоростей конкретных реакций, но и общие теплофизические балансы, которые основаны на анализе потоков импульса, энергии и массы. Эффективный парный потенциал (8) использовался также и для расчета диссипативных коэффициентов. С этой целью были рассмотрены возможности описания диссипативных коэффициентов: вязкости и теплопроводности чистых веществ, а также коэффициенты самодиффузии, взаимной диффузии и вязкости для бинарных смесей. Как и выше, расчеты проводились как для свойств индивидуальных веществ, так и для их обобщенных диаграмм, которые отражают совокупные свойства множества родственных веществ, подчиняющихся закону соответственных состояний. Формально данному закону подчиняются многие вещества, в которых отсутствуют специфические взаимодействия, приводящие к формированию более прочных связей. Для индивидуальных веществ такого рода закономерности гарантируют точность порядка 3–5%.

На рис. 7 показаны коэффициенты сдвиговой вязкости, которые теория описывает с точностью до ~5%.

Важным технологическим коэффициентом является коэффициент теплопроводности. На рис. 8а приведены эти коэффициенты для атомов



**Рис. 7.** а – Зависимости сдвиговой вязкости ( $\eta$ )  $O_2$  от давления  $P$  при различных температурах газа: 1 – 289, 2 – 328 К, точки – эксперимент [70]; б – аналогичные зависимости для малых плотностей; в – обобщенная диаграмма приведенной сдвиговой вязкости  $\eta/\eta_0$  в зависимости от приведенного давления  $P_r$  при различных значениях приведенной температуры  $T_r$ , точки – эксперимент [43, 57].

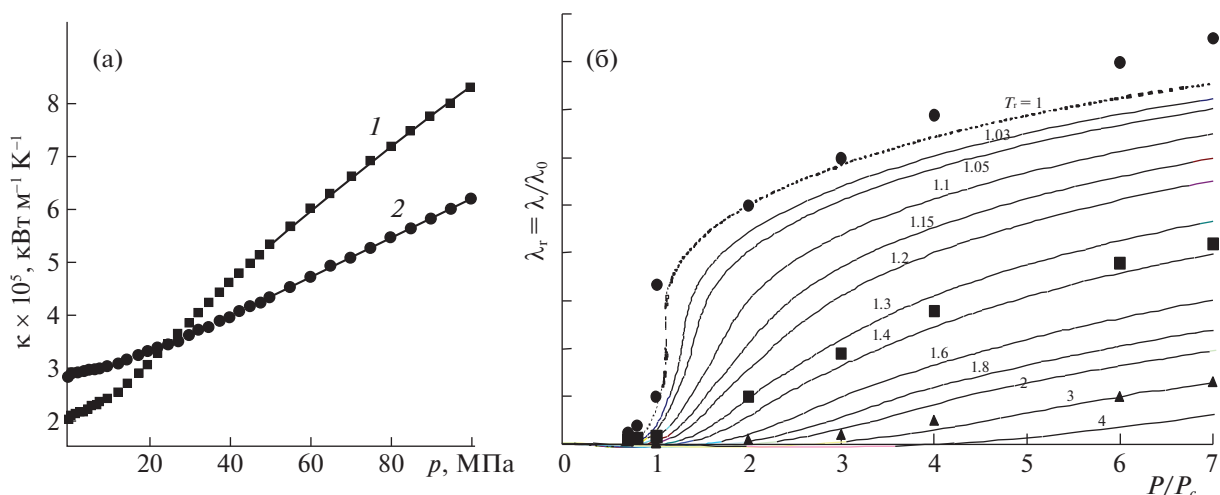


Рис. 8. а – Коэффициенты теплопроводности аргона при 273 (1) и 400 К (2); точки – эксперимент [53, 70], линии – расчет [47]; б – экспериментальные данные по обобщенному коэффициенту теплопроводности [57], точки – расчет.

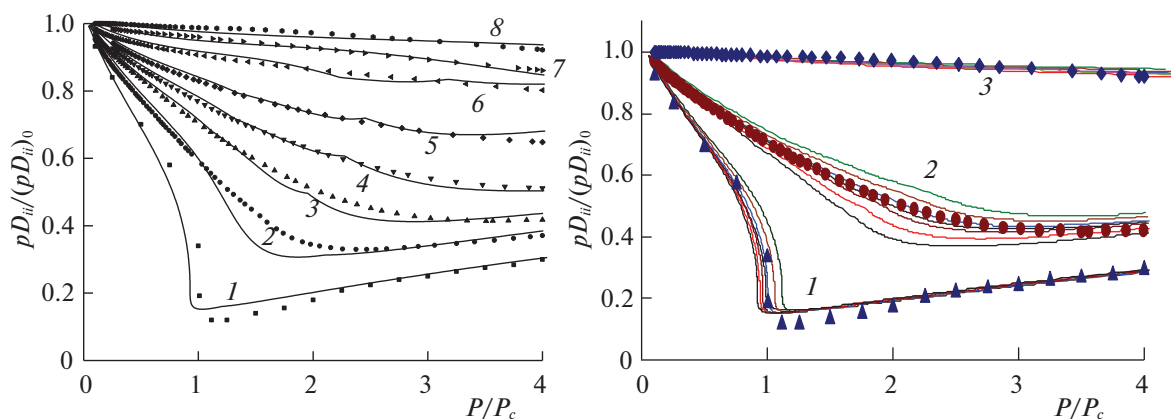


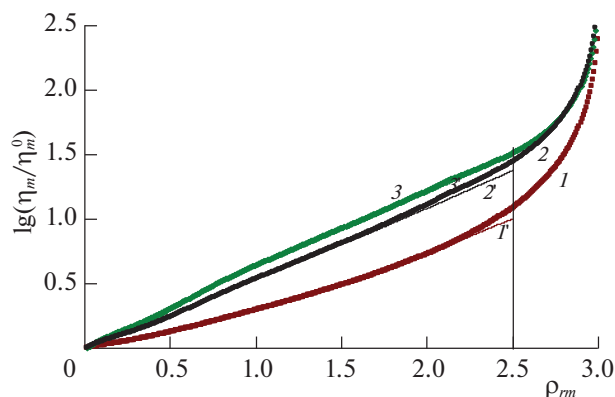
Рис. 9. а – Обобщенные диаграммы коэффициента самодиффузии для диапазона давлений  $P/P_c < 4$  (линии – расчет [55], точки – эксперимент [57]) при значениях  $\tau = 1$  (1), 1.1 (2), 1.2 (3), 1.3 (4), 1.4 (5), 1.6 (6), 2 (7) и 3 (8); б – обобщенные диаграммы коэффициентов взаимной диффузии смеси  $\text{Ar}-\text{N}_2$  для  $x_{\text{N}_2} = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$  мол. доли при  $\tau = 1$  (1), 1.3 (2) и 3 (3) в диапазоне давлений  $P/P_c < 4$ ; рассчитанные кривые в пучке для каждого значения  $\tau$  расположены снизу вверх в порядке возрастания концентрации азота [55]; точки – пересчет экспериментальных данных по правилам [57].

аргона при  $T = 273$  и  $400 \text{ K}$  в объемной фазе, а на рис. 8б показаны обобщенные зависимости коэффициента теплопроводности по данным [57]. Расчет основан на использовании двух каналов механизма тепла (диффузионный – за счет движения атомов аргона, а также через механизм столкновения, впервые введенного в теории Энского для разреженных газов [71]).

Для многокомпонентных смесей необходимы коэффициенты самодиффузии и взаимной диффузии, они приведены на рис. 9. Коэффициент самодиффузии характеризует движение метки в однокомпонентных веществах при условии равновесного распределения молекул во всей рассматриваемой области. Коэффициент взаимной

диффузии характеризует неравновесие по составу смеси. Экспериментальные данные группируются по средневзвешенным корреляциям, как описано в работе [57]. Это позволяет давать оценки коэффициентов само- и взаимной диффузии для широкого диапазона давлений и температур. На рис. 9б эти данные относятся к индивидуальным газам и для смеси атомов аргона с молекулами азота.

Один из наиболее популярных методов расчета вязкости смесей неполярных плотных газов был разработан Дином и Стилом (цитируется по [57]). На основании обработки большого количества экспериментальных данных по бинарным смесям легких углеводородов, углеводородов с



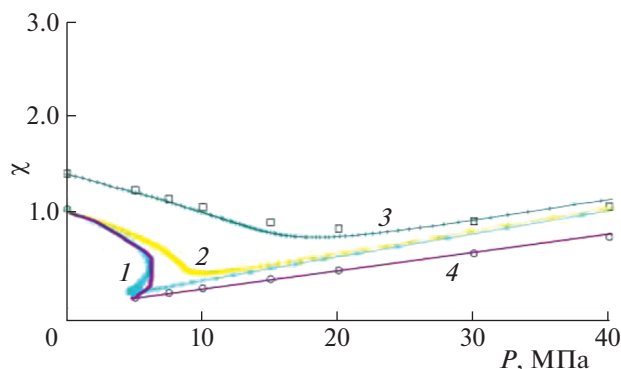
**Рис. 10.** Логарифмические зависимости  $\eta_m/\eta_m^0$  от приведенной плотности  $\rho_{rm}$ , полученные для бинарной смеси Ar – N<sub>2</sub> при различных значениях приведенной температуры  $\tau$ : 1 – 0.75, 2 – 1, 3 – 3.

инертными газами и компонентами воздуха была получена универсальная формула [57], которая представлена на рис. 10 тонкими линиями, отражающими эксперимент, (толстые – расчет МРГ [55]). Сопоставлены зависимости  $\eta_m/\eta_m^0$  (нормировка на свойства разреженного газа) от приведенной плотности  $\rho_{rm}$ , полученные для бинарной смеси Ar–N<sub>2</sub> для трех значений  $\tau = 0.75, 1$  и  $3$  по этой эмпирической формуле и по МРГ. Приведенные температуры  $\tau$  относятся к критическим значениям для соответствующих составов смеси. При построении этих зависимостей использовался логарифмический масштаб, в котором зависимости близки к линейным. В окрестности приведенной плотности  $\rho_{rm} = 2.4$  теоретические кривые резко уходят вверх, отражая резкое повышение вязкости в жидкой фазе.

### БОЛЕЕ СЛОЖНЫЕ МОДЕЛИ

В данном разделе дан краткий перечень примеров развития теории на базе МРГ, которая отражает ключевые вопросы моделирования кинетики в СК-условиях. К ним относятся вопросы по 1) уточнению потенциальных функций, 2) статистическому описанию распределения молекул, 3) о природе критической области парожидкостных систем и 4) о переходе на общие модели для описания трехагрегатных состояний и о кинетических моделях для их эволюции, включая самосогласованное описание элементарных стадий и локального равновесия в сложных СКФ-системах.

**Потенциальные функции.** Один из способов улучшения описания потенциальных функций – отказ от сферически симметричных функций типа (8) и использование атом-атомных потенциальных функций для больших молекул, в том числе и учет их размера и формы. Это старый вопрос



**Рис. 11.** Сравнение экспериментального [76] (точки) и рассчитанного (линии) фактора сжимаемости для молекул CO<sub>2</sub>; расчет при  $T = 273$  (1, 2, 4) и  $373$  К (3).

для решеточных моделей [19–22] (см. также [72–74]), который традиционно применяется для учета взаимодействия ближайших соседей, в виде взаимодействия ближайших контактов. Данный вопрос был рассмотрен в работе [75], чтобы учесть отличия размеров молекул, “твердые сферы” которых занимают нецелое число ячеек. Так, например, молекула CO<sub>2</sub> – один из наиболее частых СКФ, имеет отношение длинной частицы молекул к ее сечению, равное 1.38. На рис. 11 показаны кривые для фактора сжимаемости  $\chi = PV/(PV)_s$ , где  $(PV)_s$  относится к давлению и удельному объему, взятым при нормальных условиях для молекул CO<sub>2</sub>, полученным с учетом предложенной модификации потенциала.

Кривые 1–3 получены при использовании одноузельной модели, кривая 4 – при использовании аппроксимационной модели для твердой сердцевины. (Кривая 2 относится к модельному расчету с сильным тройным отталкиванием соседей.) Введенная модификация лучше отражает эксперимент [76]. Кривые 1 и 4 отражают расслаивание молекул CO<sub>2</sub> при температуре 273 К – ниже критической температуры 304 К. Следует отметить, что для кривых расслаивания парожидкостной системы оба варианта дают примерно близкие результаты, поэтому выбор модели по кривой расслаивания не является столь же чувствительным.

Данная модель взаимодействия между продолговатыми молекулами учитывает несферичность твердой сердцевины молекулы и зависимость энергии контактных взаимодействий для их разных взаимных ориентаций. В этом отношении статистическое описание ориентационных состояний молекул сохраняет пространственную дискретизацию как для молекул с кратным отношением линейных сторон молекул, но общий баланс заполненных узлов и, самое главное, влияние межчастичных потенциалов через функцию

неидеальности отражает реальные размеры молекул. Сформулированные подходы к рассмотрению нецелых отношений линейных размеров молекул могут быть использованы для широкого круга веществ. Такие уточнения позволяют перекрыть весь рабочий диапазон по температурам практически для многих других сверхкритических флюидов. Пренебрежение несферичностью молекулы может приводить к изменению значений коэффициентов самодиффузии и других транспортных характеристик.

В случае поверхностных процессов и внутри пористых материалов требуется дополнительная апробация новой техники учета несоразмерности молекул, так как влияние внешнего потенциала стенки усиливает роль асимметрии твердой сферы молекулы. Однако следует отметить, что такой подход годится для описания ближнего порядка в отсутствие строгой упорядоченности молекул. Наличие дальнего порядка может быть более чувствительно к вариациям длины молекулы.

Другим активно используемым СКФ является вода. В работах [77, 78] был рассмотрен вариант потенциала, объединяющего парный ЛД- и дипольный потенциалы. Данная модель обобщает ранее проведенные расчеты в приближении среднего поля [79, 80] на случай учета эффектов корреляции в КХП. Недостаточность использования одного электростатического взаимодействия также давно известна [5–9]. Учет же обоих эффектов позволяет с количественной точностью воспроизводить ряд термодинамических свойств воды [81, 82]. Такую же потенциальную возможность можно предположить и для других дипольных жидкостей, так как модель отражает атомистическую природу вещества без привлечения макроскопических характеристик типа диэлектрической проницаемости. В частности, модель показала, что кривую расслаивания пар–жидкость для водных систем она описывает практически с той же точностью, что и кривую расслаивания для аргона (отличия между двумя системами обусловлены только самим потенциалом). С другой стороны, та же модель [78] позволяет описать [83] экспериментальные данные [82] по самодиффузии молекул воды.

*Распределения молекул.* Вопросами статистики в кинетике достаточно часто пренебрегают. Самым известным примером такого некорректного использования статистики является использование в ТАСР представлений о коэффициенте активности АК – уравнения (2) и (3). Анализ применимости ТАСР к конденсированным фазам в виде уравнений (3) показал [64, 83–86], что в них нарушено основное условие ТАСР о наличии равновесия между АК и окружающими молекулами. Так как времена релаксации окружения соседей много больше, чем время формирования АК,

использование уравнений (3) вместо уравнений (4) может приводить к заметным отличиям в величинах скоростей, особенно при малых и больших плотностях. Аналогичное замечание относится и к скоростям мономолекулярных стадий. Уравнения, связывающие между собой константы скоростей элементарных химических стадий для экспериментов, проведенных при атмосферном давлении, и для сверхкритических условий, которые заменяют традиционные уравнения ТАСР (3) с использованием коэффициента активности для активированного комплекса, обсуждаются в работе [85].

Теория на основе МРГ обеспечивает получение самосогласованного описания равновесного состояния реакционной смеси и скоростей элементарных стадий: его суть состоит в том, что приравнивая скорости противоположно направленных процессов любой стадии, получают уравнение равновесного распределения компонентов. Этим свойством обладают только приближения, учитывающие ближние корреляции типа КХП. Все приближения, в которых допускается некоррелированное распределение частиц не обеспечивают самосогласованности описания скоростей стадий и равновесия (подробнее см. [10, 11, 87, 88]).

Важным фактором уточнения статистики описания распределений компонентов смесей в растворах является явный учет степеней свободы всех компонентов. Все традиционные принципы построения скоростей реакций в рамках ТАСР (см. например, [6, 12, 17, 18, 89]) исключают в плотных фазах описание межмолекулярных колебаний, неявно или явно предполагая, что реагенты имеют внутренние статсуммы, отделяемые от их трансляций и вращений. Однако в работе [90] было показано, что учет зацеплений межмолекулярных колебаний и внутримолекулярных колебаний и трансляций компонентов резко усложняет структуру выражений для их равновесного распределения.

*О природе критической области.* Обсуждая вопросы статистики, следует отметить, что хотя выяснение природы критического состояния, относительно которого в большинстве случаев считается достаточным ограничиться скейлинговым приближением [58–60], продолжается, она остается в центре внимания макроскопических подходов. Это касается уточнения методов описания акустических измерений [91] и термодинамических трактовок [92]. В первом случае авторы включили учет коллективных колебательных движений молекул в рамках макроскопической модели Дебая, а во втором случае упор сделан на анализе роли изохорной теплоемкости как ключевого термодинамического свойства вещества в исследовании критических и СК-явлений. Такое



рассмотрение выявляет физическую природу асимметрии кривой сосуществования жидкость–газ вблизи критической точки и оценивает вклад химического потенциала в расходимость двухфазной изохорной теплоемкости в критической точке. В обеих работах [91, 92] уделено внимание СК-фазовым переходам и определению линии Widom, которая отделяет жидкоподобную область от газоподобной в СК-состояниях, т.е. определяет границы сосуществования жидко- и газоподобных фаз в СКФ.

Вместе с тем, эти макроскопические подходы мало внимания уделяют эффектам ближнего порядка, которые собственно и определяют кинетику элементарных стадий и механизмы их протекания. Реакция реализуется в малом элементарном объеме, содержащем реагенты, и здесь в первую очередь важны корреляции ближайших соседей. Это тот аспект, которому уделяется главное внимание в МРГ. В теории скейлинга [58–60] центральная величина теории  $T_{\text{крит}}$  считается особой точкой, и она берется из эксперимента. Расчет величины  $T_{\text{крит}}$  тесно связан с эффектами корреляции. В то же время ее значения зависят от локальных корреляций и точности их описания. Для химической кинетики и процессов фазообразования важны локальные эффекты, влияющие на локальные активационные энергии/барьеры. Для согласования описания эффектов ближнего порядка и крупномасштабных флуктуаций была введена калибровочная функция [61–64], которая играет роль поправочной функции и позволяет получить квазиточные значения термодинамических функций и соответственно скоростей элементарных стадий.

Следует также напомнить, что для успешной реализации химических превращений в СК-условиях необходимо смещаться по температуре вверх от критической точки фазовых переходов первого рода как в твердых, так и в жидких фазах. Иначе вблизи критической точки замедляются процессы выравнивания плотности (затрудняются транспортные, т.е. диффузионные стадии), и это затрудняет течение химических многостадийных процессов [93–96].

*Кинетические уравнения.* Усложнение математических моделей происходит при увеличении числа стадий в брутто-процессе, при наличии влияния внешних полей, при наличии в системе нескольких фаз и наличии разномасштабных времен релаксаций в неравновесности состояний реагентов в разных фазах. Во всех этих случаях необходимо использовать для моделирования кинетические уравнения.

Эти уравнения должны быть построены на основе выражений для элементарных стадий с учетом неидеальности реакционной системы [10, 11], а также новых разработок, указанных выше. Так, все уравнения состояния и построения для дис-

сипативных коэффициентов, указанные выше, были обобщены на сложные пористые материалы, в которых реализуются как фазовые, так и СК-состояния [64]. Стенки пор формируют внешние поля, внутри которых распределяются пар и жидкость, а также внутри которых возможно протекание химических/каталитических реакций. На базе этих походов была сформулирована микроскопическая гидродинамика [64]. Точно также методы [86], разработанные для процессов формирования новых фаз, естественным образом отражают процессы, реализуемые в СК-условиях. Учет различий в размерах молекул, обсуждаемый выше, был включен в кинетические уравнения [97], а наличие заряженных частиц в системе, и в частности электрона, было отражено в уравнениях [98, 99].

Общая тенденция разработок кинетических уравнений в МРГ позволила сформулировать общие подходы к трехагрегатным системам [86, 100] и с единых позиций рассматривать самые разнообразные процессы. К ним относятся часто встречающиеся в СКФ-процессы изменения фазового состояния материалов под влиянием как самого СКФ, так и при сопутствующих химических реакциях. В качестве примера отметим работу по разработке основ молекулярной модели набухания полимерных матриц под влиянием СК-флюида  $\text{CO}_2$  [97, 101]. В данной работе изложен метод построения кинетических уравнений процессов набухания полимерной матрицы при сорбции низкомолекулярных молекул на базе МРГ. Несмотря на актуальность проблемы, до настоящего времени не существует полной молекулярной теории набухания полимеров в СКФ.

Работы [23, 68] указывают на возможности СКФ достаточно сильно влиять на состояния адсорбентов и катализаторов (разрыхлять материалы и стабилизировать химически активные частицы), что нашло свое качественное подтверждение при изучении совместного влияния СКФ- $\text{CO}_2$  и озона на коксоподобные отложения на поверхности биметаллических катализаторов риформинга Pt-Re/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  102.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Давно отмечено [103], что по точности расчета всех термодинамических характеристик, исключая структурные свойства, МРГ не уступает методам Монте-Карло, молекулярной динамики и интегральным уравнениям. Дать подробный обзор работ в многочисленных областях приложений МРГ не представляется возможным. Последующие разработки [10, 11] статистической техники МРГ для сильно неоднородных систем (в задачах адсорбции и абсорбции) позволили усилить данную технику, а переход на учет внутрен-

них движений молекул внутри ячеек МРГ [27, 28, 33] позволил перейти к единому описанию трехагрегатных систем [86, 101]. Эти шаги, естественно, приводят к возможности работы с более сложными многочастичными потенциалами, в том числе и с квантово-химическими расчетами межмолекулярных взаимодействий [10, 11, 104, 105], а также и с кулоновским потенциалом [99, 106]. Статистическое обоснование потенциальных кривых типа (8) устраняет подгоночный характер энергетических параметров и позволяет оперировать с межмолекулярными потенциалами взаимодействия, как и во всех других методах молекулярного уровня. Решение обратных задач в МРГ реализуется значительно быстрее, стабильней и точнее, чем в других методах, что позволяет искать потенциальные функции из соответствующих экспериментов. Молекулярные параметры МРГ: размер ячейки, доля “исключенного” объема, и вклад колебаний ближайших связанных молекул, не требуют дополнительных параметров. Они определяются только из свойств потенциальных функций при минимизации свободной энергии по параметрам разбиения объема на ячейки.

Как и термодинамический подход [107, 108], МРГ применима к любой из фаз. Современные молекулярно-статистические подходы на основе МРГ [10, 11, 64, 86] применяются для моделирования: характера распределения компонентов гетерогенных систем и их фазовых диаграмм в широкой области изменения температур и давлений, химических реакций синтеза неорганических и органических соединений, включая иницирование и рост полимерных цепей, процессов адсорбции, катализа и роста кристаллов, стадий транспорта через разнообразие пористые материалы, мембраны и тонкие пленки, реологических свойств молекулярных и полидисперсных систем и других аспектов физико-химической механики, и т.д.

Для задач СК-процессов теория позволяет исследовать влияние плотности и температуры на все перечисленные процессы, в частности на скорости элементарных реакций, процессы адсорбции и абсорбции в пористые материалы, вязкости флюида, деформируемости материалов и т.д., по сравнению с обычными условиями при низких температурах и давлении в 1 атм.

Основы разработанных подходов на базе МРГ могут быть применены для: 1) оценки характерных времен для стадии набухания полимерных матриц под воздействием СК-СО<sub>2</sub>; 2) моделирования синтеза наноразмерных частиц в СКФ объемных фазах как процесс роста новой фазы, анализа кластеризации наночастиц при восстановлении, роль температуры, другие факторы, влияющие на размер кластера; 3) анализа кон-

центрационных эффектов за счет молекул СКФ и реагентов при разных соотношениях мольных долей, с учетом стерического фактора СК-молекул (учет их влияния на критическую температуру и на смещения констант равновесий и реакций); 4) факторов, влияющие на кинетику химических реакций и константы равновесия в пористых системах в присутствии СК-среды, особенно, специфика роли потенциала стенок для процессов роста новой фазы в порах и на поверхностях твердых тел в СК-условиях; 5) влияния перехода системы через критические точки в объемной фазе и внутри пористых тел на процессы с учетом включения молекул СКФ в химические реакции, транспорт в порах, отвод тепла, и т.д.

Разработанные математические модели обеспечивают выход на уровень моделирования равновесных состояний, скоростей реакций, транспортных характеристик и замедленных релаксационных процессов в трехагрегатных состояниях. По точности МРГ теория не уступает, а по быстродействию, не менее, чем на 2–4 порядка быстрее по сравнению с методом молекулярной динамики.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкин А.А., Лунин В.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 24.
2. Savage P.E., Gopalan S., Mizan T.I. et al. // AIChE Journal. 1995. V. 41. № 7. P. 1723.
3. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкрит. флюиды. Теория и практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 27.
4. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. // Там же. 2006. Т. 1. № 2. С. 5.
5. Энтелис С.Г., Тигер Р.Л. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 416 с.
6. Мелвин-Хьюз Б.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 470 с.
7. Marcus R.A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1964. V. 15. P. 1.
8. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. Т. 5. М.: ВИНТИ, 1978. С. 5.
9. Kuznetsov A.M., Ulstrup J. Electron Transfer in Chemistry and Biology. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. 1999. 350 p.
10. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
11. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. P. 1–236.
12. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с. (S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Princeton Univ., New York, 1941.)
13. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964. 308 с.

14. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. 374 с.
15. *Темкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. № 2. С. 169.
16. *Темкин М.И.* // Там же. 1950. Т. 24. С. 1312.
17. *Киперман С.Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 607 с.
18. *Киперман С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 350 с.
19. *Guggenheim E.A.* Mixtures. Oxford: Clarendon Press, 1952. 271 p.
20. *Пригожин И.Р.* Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с. (Prigogine I.P. The Molecular Theory of Solutions. Interscience Publishers Inc., Amsterdam, New York, 1957).
21. *Смирнова Н.А.* Молекулярная теория растворов. Л.: Химия, 1987. 360 с.
22. *Kruse A., Dinjus E.* // J. Supercritical Fluids. 2007. V. 39. P. 362.
23. *Рабинович А.Б., Товбин Ю.К.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 4. С. 483.
24. *Hill T.L.* Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1956.
25. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 273.
26. *Товбин Ю.К.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 4. С. 821.
27. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 118.
28. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 775.
29. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946.
30. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
31. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с. (Croxtton C.A., Liquid State Physics - A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge Univ. Press. Cambridge. 1974.)
32. *Мартьянов Г.А.* Классическая статическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
33. *Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 304.
34. *Оно S.* // Mem. Fac. Eng. Kyushi. Univ. 1947. V. 10. P. 190.
35. *Федянин В.К.* // Поверхностные явления в жидкостях. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. С. 232.
36. *Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 12. С. 3020.
37. *Плакида Н.М.* Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 238.
38. *Загребнов В.А., Федянин В.К.* // ТМФ. 1972. Т. 10. С. 127.
39. *Федянин В.К.* Теоретические методы описания свойств растворов. Межвузовский сборник научных трудов. Иваново, 1987. С. 40.
40. *Barker J.A.* Lattice Theories of the Liquid State. Oxford: Pergamon Press, 1963.
41. *Шахпаронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. М.: ГИТТЛ, 1956. 507 с.
42. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость-пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
43. *Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. (Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.V. Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley. 1954.)
44. *Rac Z., Collins M.F.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 20. P. 229.
45. *Rodrigues S.P.J., Fernandes F.M.S.S.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 3917.
46. *Егоров Б.В., Комаров В.Н., Маркачев Ю.Е., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 882.
47. *Товбин Ю.К., Комаров В.Н.* // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 562.
48. *Комаров В.Н., Товбин Ю.К.* // ТВТ. 2003. Т. 41. № 2. С. 1.
49. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2711.
50. *Товбин Ю.К., Комаров В.Н.* // Там же. 2005. Т. 79. № 11. С. 2031.
51. *Reid R.C., Sherwood T.K.* The Properties of Gases and Liquids. (The Restimation and Correlation). New York, San Francis., Toronto, London, Sydney: McGraw-Hill Boch Company, 1966.
52. *Levelt J.* // Physica. 1960. V. 26. № 6. P. 361.
53. *Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С.* Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Стандартгиз, 1976.
54. *Crain E.W., Santag R.E.* // Adv. in Cryog. Eng. 1966. V. 11. P. 379.
55. *Комаров В.Н., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К.* // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 4. С. 463.
56. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2140.
57. *Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е.* Явления переноса. М.: Химия, 1974. 687 с.
58. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
59. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с. (Stanley H.E., Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford: Clarendon Press. 1971.)
60. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. (Ma Sh.-K. Modern Theory of Critical Phenomena, W.A.Benjamin, Inc., London, 1976.)
61. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2254.
62. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1531.
63. *Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 12. P. 6041.

64. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (Tovbin Yu.K. Moleculat Theory of Adsorption in Porous Solids. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2017.)
65. *Циклис Д.С.* Плотные газы. М.: Химия, 1977. 165 с.
66. *Cooper A.I.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 207.
67. *McHugh M.A., Krukonis V.J.* Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Stoneham, 1994.
68. *Рабинович А.Б., Товбин Ю.К.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 10. С. 1815.
69. *Franck E.U.* // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 829.
70. *Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В.* Термодинамика критического состояния. М.: Энергоатомиздат, 1990. 190 с.
71. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с.
72. *DiMarzio E.A.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 658.
73. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
74. *Базаров И.П., Геворкян Э.В.* Статистическая теория твердых и жидких кристаллов, Москва: Изд-во МГУ, 1983. 262 с.
75. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 788.
76. *Вукалович М.П., Алтунин В.В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Атомиздат, 1965. 410 с.
77. *Титов С.В., Товбин Ю.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 1. С. 12.
78. *Титов С.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 243.
79. *Bell G.M.* // J. Phys. C. 1972. V. 5. № 9. P. 889.
80. *Bell G.M., Salt D.W.* // J. Chem. Soc: Faraday Trans. Pt. 2. 1976. V. 72. № 1. P. 76.
81. Water. A Comprehensive Treatise. / Ed. By F. Franks. New York; London: Plenum, 1972. V. 1. 596 p.
82. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоздат, 1975. 280 с.
83. *Титов С.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 2. С. 205.
84. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 1. С. 271.
85. *Товбин Ю.К., Титов С.В.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2011. Т. 6. № 2. С. 35.
86. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (Tovbin Yu.K. Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2019.)
87. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 929.
88. *Товбин Ю.К.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 428.
89. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 470 с.
90. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 485.
91. *Бражский В.В., Ляпин А.Г., Рыжов В.Н. и др.* // УФН. 2012. Т. 182. № 11. С. 1137.
92. *Абдулагатов И.М., Скрипов П.В.* // СКФ-ТП. 2020. Т. 15. № 1. С. 34.
93. *Лифшиц И.М.* // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. С. 481.
94. *Фишер И.З.* // Проблемы многих тел и физика плазмы. М.: Наука, 1967. С. 204.
95. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия при высоких давлениях. М.: Госхимиздат, 1963.
96. *Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова Ю.Э., Угасте Ю.Э.* Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К.П. Гурова. М.: Наука, 1973. 360 с.
97. *Товбин Ю.К.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 4. С. 27.
98. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 289.
99. *Товбин Ю.К.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 12. С. 30.
100. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 381.
101. *Николаев А.Ю., Лазутин А.А., Товбин Ю.К.* // Тр. Всероссийской конф. "Физико-химические аспекты технологий наноматериалов, их свойства и применение". М., НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2009. Обнинск: МАН "Интеллект будущего", 2011. С. 121–135.
102. *Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Гурьев Ю.В. и др.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2010. Т. 5. № 3. С. 76.
103. *Barker I.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 46. № 4. P. 587.
104. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.
105. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1987. Т. 61. С. 2711.
106. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1996. Т. 70. N 10. С. 1783
107. *Гиббс Дж.В.* Избранные труды. Термодинамика. М.: Наука. 1982. С. 9.
108. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с. (Prigogine I., Defay R., Chemical Thermodynamics. London: Longmans Green and Co. 1954.)

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.16

СТРУКТУРНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСИ  
ВОДА–ЭТАНОЛ–2-МЕТОКСИ-4-(2-ГИДРОКСИПРОПИЛ)ФЕНОЛ  
В СУБКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Т. В. Богдан<sup>a,b,\*</sup>, В. Е. Петренко<sup>c</sup>, М. Л. Антипова<sup>c</sup>, А. А. Филиппова<sup>d</sup>, В. И. Богдан<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, 119991, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, 119991, Россия

<sup>c</sup> Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, 153045, г. Иваново, Россия

<sup>d</sup> Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения РФ (Сеченовский университет), 119991, Москва, Россия

\*e-mail: chemist2014@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.09.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 14.09.2020 г.

Молекула 2-метокси-4-(2-гидроксипропил)фенола (ГПФ) представляет собой структурную единицу хвойного лигнина. Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования структурных и динамических параметров трехкомпонентной смеси вода–этанол–ГПФ при температуре 573 К и плотности 0.737 г/см<sup>3</sup>, что отвечает субкритическим условиям состояния флюида. Рассчитаны функции радиального распределения между центрами масс молекул ГПФ и молекул смешанного растворителя, количество молекул воды и этанола в сольватных оболочках, средние числа и средние времена жизни водородных связей, коэффициенты самодиффузии молекул растворителя. Показано, что молекулы ГПФ образуют между собой, а также с водой и этанолом водородные связи. При этом водородные связи между молекулами ГПФ оказываются наиболее стабильными и долгоживущими.

**Ключевые слова:** лигнин, пропилфенол, метокси-гидроксипропил-фенол, водно-этанольные растворы, субкритические условия, сольватные оболочки, времена жизни водородных связей, средние числа водородных связей

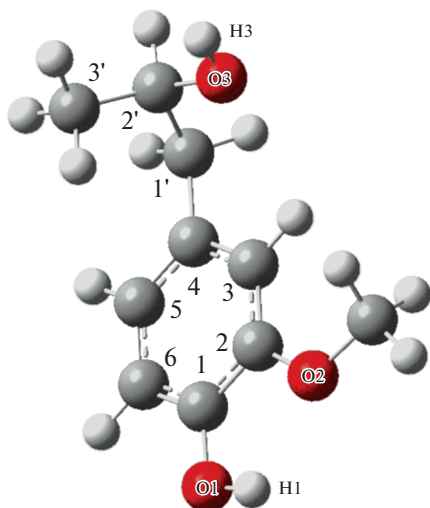
DOI: 10.31857/S0044453721030079

Лигнин – нерегулярный природный полимер с сильно разветвленной структурой и с высокой молекулярной массой. Основным мономером лигнина является гваяцил-пропильная единица. В настоящее время лигнин в наиболее больших объемах получается в результате переработки целлюлозы (целлюлозно-бумажная промышленность, гидролизные производства). Благодаря своей доступности и обилию активных функциональных групп лигнин рассматривается как идеальное исходное сырье для производства разнообразных ценных материалов (фенольные смолы, эпоксидные смолы, клеи, полиолефины, связующие вещества и др.), в том числе, возобновляемого биотоплива. Среди научных направлений, разрабатываемых под руководством академика В.В. Лунина, в последнее десятилетие выделилось исследование природных полимеров, в частности, лигнина и их трансформации в условиях воздействия повышенных температур и давле-

ния. Установлено, что использование сверхкритических флюидов состава: суб- и сверхкритическая вода/водно-органический раствор, – является очень перспективным направлением деполимеризации лигнина и расщепления его на малые молекулы. При этом увеличения растворимости ароматического каркаса лигнина при делигнификации достигают использованием водно-органических смесей, в частности: вода–фенол, вода–этанол, вода–метанол. Одним из наиболее экологически чистых органических со- растворителей воды является этанол [1].

К настоящему времени получено не так много сведений по закономерностям химической трансформации лигнина, поскольку сильная зависимость молекулярной структуры лигнина от параметров состояния, природы и концентрации растворителей затрудняет их выявление. Кроме этого, проведение эксперимента в суб- и сверхкритических условиях препятствует использова-





**Рис. 1.** Молекула 2-метокси-4-(2-гидроксипропил)фенола после оптимизации геометрии. Показана нумерация атомов.

нию структурно-чувствительной техники. Все это приводит к возрастанию роли компьютерного эксперимента в поиске закономерностей превращения лигнина. В настоящей работе исследовано поведение молекулы мономерного звена лигнина в водно-этанольном растворе в субкритических условиях с использованием классического молекулярно-динамического моделирования. В качестве модели была взята молекула 2-метокси-4-(2-гидроксипропил)фенола (ГПФ) (рис. 1), способная образовывать  $\beta$ -О-4 связь с другой молекулой. Молекула ГПФ является одной из основных структурных единиц хвойного лигнина. Растворение лигнина в суб- и сверхкритических водно-этанольных смесях сопровождается разрушением его полимерной структуры, в результате чего составлявшие ее мономерные соединения переходят в раствор. Таким образом, исследуемые в данной работе флюидные системы представляют собой модели растворов, образующихся в результате деполимеризации хвойного лигнина в суб- и сверхкритических водно-этанольных смесях.

Ранее, в работе [2], было проведено исследование сольватации молекулы ГПФ в водно-этанольных растворах разной концентрации (0.020, 0.115, 0.285 мольных долей (м.д.) этанола) при температуре 573 К и плотностях, соответствующих экспериментальному давлению 23 МПа. Было показано, что ГПФ образует водородные связи (ВС) как с водой, так и с этанолом, которые характеризуются более высокой продолжительностью жизни, чем ВС вода–вода, этанол–этанол, вода–этанол. При этом в окружении ГПФ преимущественно находятся молекулы воды, а не этанола. Включение молекул этанола в сольватные оболочки происходит только вокруг гидрок-

сильных групп О1Н1 и О3Н3. С ростом концентрации этанола уменьшается общее количество ВС во флюиде, но при этом увеличивается продолжительность их жизни. Сольватные комплексы, образуемые ГПФ с водой и этанолом, ведут себя в среде субкритического флюида как относительно стабильные структуры, существующие более длительное время по сравнению с ассоциатами из молекул воды и спирта. При повышении концентрации этанола во флюиде наблюдается увеличение времени жизни ВС, т.е. происходит стабилизация сольватных комплексов и структурирование сольватных оболочек. Повышение концентрации этанола во флюиде не влияет на общее число водородных связей, образованных растворенным веществом, но приводит к увеличению продолжительности жизни всех водородных связей во флюиде, в том числе и водородных связей растворенное вещество – вода и растворенное вещество – этанол. В настоящей работе исследовано, в какой степени в субкритических условиях молекулы ГПФ в водно-этанольной среде способны проявлять тенденцию к самоассоциации. Также рассмотрено изменение состава сольватных оболочек и структурно-динамических характеристик ВС при переходе от модельной системы, содержащей одну молекулу растворенного вещества, к системе, содержащей 8 молекул.

## ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Модельная молекула растворенного вещества ГПФ построена на основе структуры 2-метокси-4-пропилфенола [3]. Оптимизация молекулярной структуры ГПФ проводилась в рамках приближения теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP [4, 5] и базисного набора 6-31G++(d,p). Все расчеты проводились с использованием программного комплекса Gaussian 09 [6]. Отсутствие мнимых частот колебаний подтвердило стационарный характер полученной структуры. Заряды на атомах получены из анализа натуральных связевых орбиталей (NBO). Геометрия молекул ГПФ и этанола и параметры взаимодействия взяты из силового поля OPLS-AA [7]. Моделирование проводили с использованием пакета Gromacs-5.0.7 [8]. Использовали модель частично нежесткой системы: для молекулы ГПФ геометрические параметры бензольного кольца и метоксигруппы (О2Ме) были зафиксированы, для гидроксильной группы (О1Н1) допускалось вращение относительно связи С–О, для гидроксипропиловой группы допускалось изменение валентных и торсионных углов. Для этанола использовали полностью жесткую модель молекулы с параметрами из силового поля OPLS-AA [7], для молекул воды – потенциал TIP4P.

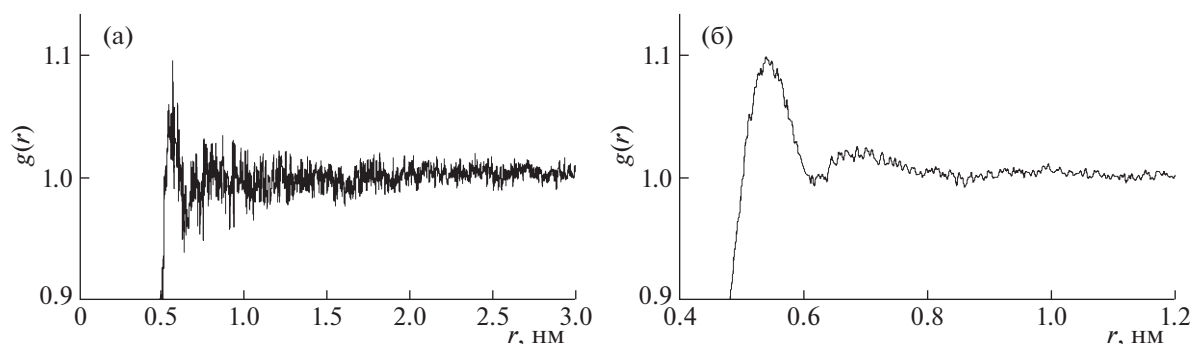


Рис. 2. Функции радиального распределения для центров масс молекул ГПФ и воды: а) система I; б) система II.

### МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое моделирование проводили в NVT-ансамбле в полноатомном варианте с использованием программного пакета Gromacs-5.0.7 [8] с GPU-ускорителями, позволяющего выполнять высокопроизводительные параллельные вычисления. Для интегрирования уравнений Ньютона использовался алгоритм Верле [9], для поддержания постоянной температуры – термостат Нозе–Хувера [10, 11], для учета дальнедействующих электростатических взаимодействий – модифицированный метод суммирования Эвальда [12, 13], для ограничения по всем динам связям – алгоритм LINCS [14].

Моделировались две системы: I – одна молекула ГПФ; II – восемь молекул ГПФ, – в водно-этанольном растворе (0.02 м.д. этанола) при  $T = 573$  К и  $\rho = 0.737$  г/см<sup>3</sup>. Данная плотность соответствует плотности бинарной смеси вода–этанол (0.02 м.д. этанола). Значение плотности рассчитали путем интерполяции экспериментальных данных [15, 16].

Сначала была подготовлена ячейка с водно-этанольным раствором, которая содержала 5832 молекулы воды и 117 молекул этанола. Первоначально бинарную систему уравновешивали в кубической ячейке с ребром 6.29 нм в течение 500 пс; затем проводили подогрев системы и термостатирование в течение 1.5 нс. Далее для системы I была создана ячейка с ребром 6.3 нм, в которую сначала помещали одну молекулу ГПФ, а затем добавили водно-этанольный раствор. При заданных значениях температуры и плотности проводили термостатирование в течение 500 пс. Для системы II брали увеличенную в 8 раз исходную ячейку системы I, которую сжимали до куба с ребром 6.31 нм. Затем ячейку заполняли водно-этанольным раствором, после чего и проводили термостатирование системы в течение 500 нс. Заданный размер обеспечивал размещение в ячейке 5832 молекул воды, 117 молекул этанола и восемь молекул ГПФ с плотностью растворителя

0.737 г/см<sup>3</sup>. Были получены по 15 молекулярно-динамических траекторий для каждой системы. Время сбора данных для последующего анализа статических и динамических свойств составило: для системы I – 500 пс с шагом 1 фс; II – 1 нс с шагом 0.5 фс.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитаны функции радиального распределения (ФРР) для расстояний между центрами масс молекул ГПФ и воды (рис. 2) и между центрами масс молекул ГПФ и этанола (рис. 3), средние числа молекул воды и этанола в сольватных оболочках разного радиуса (табл. 1), средние числа и средние времена жизни водородных связей (ВС) между компонентами флюида, а также числа водородных связей, образуемых отдельными функциональными группами растворенного вещества (табл. 2, 3), и коэффициенты самодиффузии молекул растворителя (табл. 4).

ФРР (рис. 2, 3) показывают наличие сольватных оболочек из молекул воды и спирта вокруг молекул ГПФ. Оболочки более выражены в случае системы I, где присутствует только одна молекула ГПФ. Для системы II сольватные оболочки из молекул растворителя менее выражены, по-видимому, из-за вхождения в координационную

Таблица 1. Среднее количество молекул N воды и этанола в сольватной сфере ГПФ

N (этанол)				
Радиус сферы, нм	1.0	0.979	0.75	
система I	2.0	1.94	0.8	
система II	1.8	1.7	0.7	
N (вода)				
Радиус сферы, нм	1.0	0.979	0.75	0.646
система I	91.2	85.5	34.5	19.8
система II	91.7	85.9	35.4	20.4

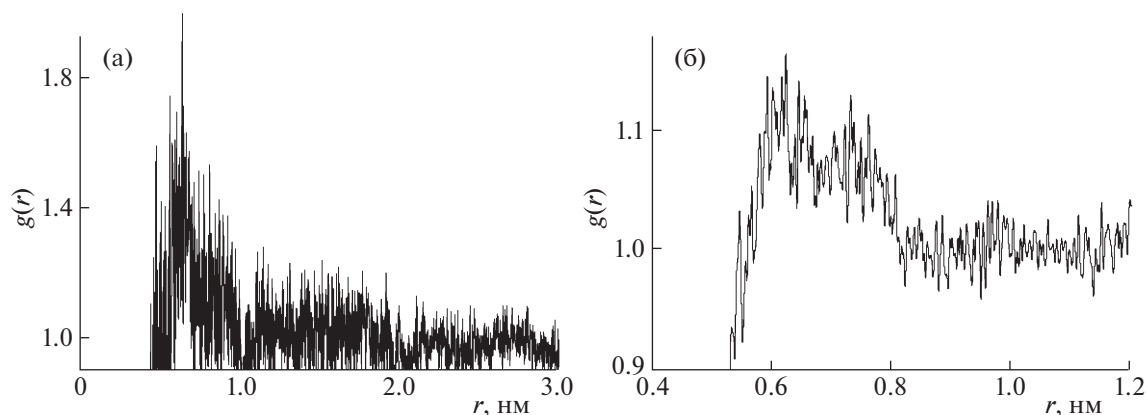


Рис. 3. Функции радиального распределения для центров масс молекул ГПФ и этанола: а) система I; б) система II.

сферу других молекул ГПФ. В системе II следует отметить “расщепление” первого пика на ФРР для расстояний ГПФ – этанол. Это можно объяснить тем, что разные функциональные группы молекулы ГПФ по-разному сольватируются молекулами этанола. Более гладкий вид ФРР для системы II, по сравнению с системой I, связан с большим количеством молекул ГПФ, участвующих в образовании водородных связей.

Интегрированием ФРР от 0 до заданного расстояния (1.000, 0.979, 0.750 и 0.646 нм) было получено количество молекул растворителя в сольватных сферах соответствующего радиуса (табл. 1). Для взаимодействий ГПФ–этанол значение 0.75 нм отвечает первому минимуму на ФРР. Для взаимодействий ГПФ–вода первому минимуму на ФРР отвечает значение 0.646 нм. Для системы II число молекул воды в сольватной оболочке фиксированного размера вокруг молекул ГПФ немного больше, по сравнению с системой I, а число молекул этанола – меньше. Этот эффект может быть объяснен вытеснением молекул этанола из координационной сферы из-за включения в нее других молекул ГПФ.

Таблица 2. Средние числа ВС с водой и этанолом, образуемых молекулой ГПФ  $n_{\text{НВ}}$  и отдельными функциональными группами ГПФ, средние времена жизни ВС  $\tau^1$  ГПФ–вода и ГПФ–этанол

Параметр	ГПФ–вода		ГПФ–этанол	
	система I	система II	система I	система II
$n_{\text{НВ}}$	3.75	4.46	0.03	0.05
$n_{\text{НВ Н1О1}}$	1.09	1.53	0.01	0.03
$n_{\text{НВ О2}}$	0.86	1.33	0.01	0.01
$n_{\text{НВ Н3О3}}$	1.80	1.60	0.01	0.02
$\tau^1$ , пс	1.06	1.34	0.81	1.82

Были проанализированы средние числа  $n_{\text{ВС}}$  ВС, образованных между молекулами ГПФ и растворителя, и их времена жизни. Анализ ВС проводился для разных функциональных групп молекул ГПФ (табл. 2). Для идентификации ВС использовался геометрический критерий: максимальное межмолекулярное расстояние между атомами кислорода и водорода, образующими ВС, 0.245 нм, а между двумя атомами кислорода – 0.360 нм.

Для оценки стабильности ВС рассчитано среднее время их жизни  $\tau_{\text{ВС}}^1$  из автокорреляционной функции (АКФ)  $C_{\text{ВС}}(t)$  [17]:

$$C_{\text{ВС}}(t) = \frac{\langle S_{ij}(0)S_{ij}(t) \rangle}{\langle S_{ij}^2(0) \rangle},$$

где параметр  $S_{ij}(t) = 1$ , если критерий ВС между молекулами  $i$  и  $j$  выполнялся в начальный момент времени, выполняется в текущий момент времени  $t$ , и длительность периодов нарушения критерия на временном отрезке от 0 до  $t$  не превысила заранее определенной величины  $t^*$ ; в противном случае  $S_{ij}(t) = 0$ . При  $t^* = \infty$  результатом является АКФ продолжительного существования ВС  $C_{\text{НВ}}^1(t)$ . Ее интегрирование позволяет получить средние времена жизни ВС:

$$\tau_{\text{ВС}}^1 = \int_0^{\infty} C_{\text{ВС}}^1(t) dt.$$

При нарушении критерия ВС молекулы не всегда покидают координационную сферу друг друга. Велика вероятность, что потом опять они сблизятся на расстояние, заданное критерием, поэтому время жизни ВС  $\tau_{\text{ВС}}^1$  дает точное представление об истинной продолжительности существования ВС [18, 19]. Как можно видеть из табл. 2, преимущественно происходит образование ВС с участием гидроксигрупп Н1О1 и Н3О3 и, в меньшей степени, с атомом кислорода О2

(метоксигруппы). В системе I средние числа ВС с водой вокруг разных функциональных групп разные, а с этанолом — одинаковые. При этом больше всего образуется ВС с участием гидроксигруппы НЗОЗ. В системе II средние числа ВС с водой вокруг всех функциональных групп выравнены, а с этанолом — отличаются. Выше мы отмечали “расщепление” первого пика на ФРР ГПФ—этанол и указывали, что это можно объяснить сольватацией разных функциональных групп. Времена жизни ВС ГПФ с этанолом оказываются выше, чем с молекулами воды, вероятно, вследствие меньшей подвижности молекул этанола. При этом времена жизни существенно выше в системе II, по сравнению с системой I, что указывает на большую стабильность водородных связей в системе с восемью молекулами ГПФ.

Для системы II рассчитаны числа ВС и средние времена жизни для компонентов флюида. Получено, что ввиду большего количества молекул воды и этанола, между ними образуется больше всего ВС, тогда как количество ВС этанол—этанол и ГПФ—ГПФ относительно невелико вследствие малой концентрации этих молекул. Однако времена жизни водородных связей между молекулами ГПФ оказываются существенно выше времен жизни ВС между другими компонентами (табл. 3). Водородные связи этанол—этанол также оказываются более долгоживущими по сравнению с аналогичными в системе вода—этанол.

В табл. 4 приведены рассчитанные коэффициенты диффузии для молекул растворителя. Получено, что в целом при переходе от бинарной смеси вода—этанол к трехкомпонентному флюиду наблюдается тенденция к увеличению подвижности молекул растворителя. Из работ Ю.Е. Горбатого [20, 21] известно, что в субкритической области, при приближении к критической изотерме, количество тетраэдрически координированных молекул воды уменьшается, свидетельствуя о разрушении непрерывной сетки ВС воды. В своей предыдущей работе [2] мы показали, что в субкритических условиях существуют водородные связи между молекулами воды, хотя их количество снижено, по сравнению с нормальными условиями. При добавлении молекул ГПФ происходит дальнейшее разрушение ВС между молекулами воды и водных оболочек вокруг молекул этанола, что приводит к увеличению подвижности молекул воды и этанола. Однако этот процесс сдерживается образованием более долгоживущих водородных связей между молекулами ГПФ и растворителем. Суммарно это отражается в незначительном увеличении коэффициента диффузии молекул растворителя при образовании трехкомпонентного раствора. Следует отметить, что образование долгоживущих ВС между молекулами ГПФ коррелирует с полученными ранее нами данными об образовании долгоживущих димеров

**Таблица 3.** Средние числа ВС  $n_{\text{НВ}}$  и среднее время жизни ВС  $\tau^I$  между молекулами в системе II

Тип ВС	$n_{\text{НВ}}$	$\tau^I$ , пс
ГПФ—ГПФ	0.1	20.84
Вода—этанол	1.44	0.58
Этанол—этанол	0.1	0.67

**Таблица 4.** Коэффициент самодиффузии молекул воды и этанола  $D \times 10^5 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$

Система	Бинарная система этанол—вода	Система I	Система II
Этанол	22.9	22.1	21.7
Вода	37.3	37.4	37.6

гвайякола (другой модельной молекулы мономерного звена лигнина) в сверхкритических условиях [22] и экспериментальными данными об образовании продуктов конденсации фенолов в сверхкритической воде [23].

Таким образом, методом классической молекулярной динамики проведено исследование структурных и динамических параметров трехкомпонентных флюидов, содержащих молекулы ГПФ в водно-этанольном окружении при содержании этанола 0.02 м.д. при температуре 573 К и плотности, соответствующей экспериментальному давлению 23 МПа. Рассчитаны численные параметры, характеризующие распределение компонентов в сольватной оболочке растворенного вещества. Определены числа и времена жизни ВС между компонентами флюида. Показано, что молекулы ГПФ образуют между собой, а также с водой и этанолом ВС. При этом ВС между молекулами ГПФ оказываются наиболее стабильными. Полученные результаты связаны с динамикой молекул: более тяжелые компоненты (этанол и в большей степени, ГПФ) менее подвижны и вследствие этого образуют более долгоживущие ВС. Но при этом среднее число ВС, образуемых молекулой ГПФ с этанолом и другими молекулами ГПФ очень незначительно: в системе, содержащей 8 молекул ГПФ, это 0.05 и 0.10 соответственно, тогда как среднее число ВС с водой на молекулу ГПФ составляет 4.46. Таким образом, мы приходим к заключению, что молекулы ГПФ, как и исследованные ранее другие модельные молекулы структурных единиц лигнина (фенол, гвайякол) в среде водно-этанольного флюида способны образовывать между собой устойчивые водородносвязанные ассоциаты. Но при заданных концентрациях, выбранных таким образом, чтобы не был превышен порог растворимости вещества, образование таких ассоциатов носит слу-

чайный характер, и подавляющее большинство времени молекулы ГПФ равномерно распределены в объеме флюида.

Данное исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 18-29-06072). Расчеты выполнены с использованием суперкомпьютерных ресурсов МВС-100к Объединенного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толкачев Н.Н., Коклин А.Е., Лаптинская Т.В. и др. // Изв. АН. Серия химическая. 2019. № 8. С. 1613.
2. Antipova M.L., Petrenko V.E., Odintsova E.G., Bogdan T.V. // J. Supercrit. Fluids. 2020. V. 155. 104649. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104649>
3. <https://ligandbook.org/package/146>
4. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
5. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
6. Frisch M.J. / Gaussian. Inc. Wallingford CT. 2009. Gaussian 09. Revision A.01.
7. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11225.
8. Abraham M.J., van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. / GROMACS development team, GROMACS User Manual version 5.0.7 (2015).
9. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. Clarendon Press. Oxford. 1987. 400 p.
10. Nose S. // Mol. Phys. 1984. V. 52. № 2. P. 255.
11. Hoover W.G. // Phys. Rev. A 1985. V. 31. P. 1695.
12. Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
13. Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L. et al. // Ibid. 1995. V. 103. P. 8577.
14. Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C., Fraaije J.G.E.M. // J. Comput. Chem. 1997. V. 18. P. 1463.
15. Bazaev A.R. et al. // International J. Thermophysics. 2007. V. 28. P. 194.
16. Базаев А.Р., Базаев Э.А. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2010. Т. 5. С. 15.
17. Rapaport D.C. // Mol. Phys. 1983. V. 50. P. 1151.
18. Voloshin V.P., Naberukhin Y.I. // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. P. 78.
19. Naberukhin Y. I., Voloshin V.P. // Z. Phys. Chem. 2009. B. 223. P. 1119.
20. Gorbaty Y.E., Bondarenko G.V. // J. Mol. Liq. 2017. V. 239. P. 5.
21. Gorbaty Y.E., Bondarenko G.V. // J. Supercrit. Fluids. 1998. V. 14. P. 1.
22. Алексеев Е.С., Богдан Т.В. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2020. Т. 15 (1). С. 103.
23. Богдан В.И., Кондратюк А.В., Коклин А.Е., Лунин В.В. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2016. № 4. С. 80.



ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 544.478:542.943

МЕТОД ЛАЗЕРНОГО ЭЛЕКТРОДИСПЕРГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ  
ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ:  
ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2021 г. Т. Н. Ростовщикова<sup>a,\*</sup>, Е. С. Локтева<sup>a</sup>, М. И. Шилина<sup>a</sup>, Е. В. Голубина<sup>a</sup>,  
К. И. Маслаков<sup>a</sup>, И. Н. Кротова<sup>a</sup>, А. А. Брыжин<sup>a</sup>, И. Г. Тарханова<sup>a</sup>, О. В. Удалова<sup>b</sup>,  
В. М. Кожевин<sup>c</sup>, Д. А. Явсин<sup>c</sup>, С. А. Гуревич<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова, Москва, Россия

<sup>c</sup> Российская академия наук, Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

\* e-mail: [rtn@kinet.chem.msu.ru](mailto:rtn@kinet.chem.msu.ru)

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Лазерное электродиспергирование (ЛЭД), позволяющее равномерно диспергировать металл по внешней поверхности носителей в виде частиц строго фиксированного размера, состава и формы, использовано для синтеза модельных катализаторов и установления роли взаимодействий между частицами активного металла в катализе наноструктурированными материалами. При реализации Программы развития МГУ существенно расширены экспериментальные возможности физико-химического анализа систем с очень малым содержанием металлов, формируемых методом ЛЭД, что позволило получить новые данные о взаимосвязи строения и свойств моно- и биметаллических катализаторов. Найденные эффекты использованы при разработке “корочковых” катализаторов, которые при пониженном содержании активного металла/металлов обладают оптимальной поверхностной плотностью частиц и характеризуются чрезвычайно высокой активностью в ряде экологически важных процессов, на порядок выше по сравнению с аналогами, полученными методами “мокрой” химии. Работы по переработке токсичных хлорорганических соединений путем гидродегидрохлорирования, выполненные под руководством академика РАН В.В. Лунина с участием проф. В.В. Смирнова, Е.С. Локтевой и др., отмечены Ломоносовской премией МГУ. Перспективы использования техники ЛЭД показаны на примерах синтеза катализаторов окисления монооксида углерода, метана и серосодержащих соединений.

*Ключевые слова:* наночастицы, металлы, носители, катализ, окисление монооксида углерода, окисление метана, окисление серосодержащих соединений, синтез катализаторов

DOI: 10.31857/S0044453721030183

В качестве альтернативы традиционным химическим методам синтеза гетерогенных катализаторов — пропитке, ионному обмену и осаждению из растворов — все чаще рассматриваются физические методы, основанные на лазерной абляции [1–3]. Они являются одностадийными, благоприятны с точки зрения экологии, так как не предполагают использования растворов химических реагентов и обеспечивают, как правило, достаточно равномерное распределение активных компонентов на поверхности катализатора. Недостатки методов “мокрой” химии особенно наглядно проявляются при приготовлении биметаллических катализаторов, интерес к которым в последнее время значительно возрос [4–6]. При

химическом синтезе биметаллических композиций трудно обеспечить равномерное заполнение поверхности носителя активными компонентами при сохранении постоянства состава и размера их частиц. К тому же традиционные методы синтеза катализаторов многостадийны, трудно воспроизводимы, поскольку условия приготовления сильно влияют на структуру и свойства получаемых материалов [7, 8], и предполагают использование высоких содержаний металлов — до нескольких процентов, что усиливает вредное воздействие на окружающую среду и экономически нецелесообразно. В литературе имеются отдельные примеры эффективного применения химически синтезированных катализаторов с пони-

женным содержанием благородных металлов [9–12]. Уменьшение концентрации металла кардинально меняет структуру активных центров за счет постепенного перехода от наночастиц к кластерам и отдельным атомам и ионам. При этом отмечается смена электронного состояния активного металла от металлического к ионному, что приводит к появлению новых каталитических свойств [13]. Использование катализаторов с низкими содержаниями металлов, составляющими доли процентов, затруднено отсутствием высокочувствительных и общедоступных методов диагностики таких материалов и требует применения специальных разработок [14].

Метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) металлов на подложки разработан в 2000 г. в ФТИ имени А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург [15]. С этого времени на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова проводится изучение каталитических свойств формируемых материалов [16–21].

Одностадийный и универсальный метод ЛЭД позволяет без использования растворов химических реагентов и растворителей получать “корочковые” катализаторы, в которых активный компонент катализатора равномерно распределен по внешней поверхности носителя в виде частиц одинакового размера, состава и формы [22]. В результате высокая поверхностная плотность доступных для реагентов активных центров в ЛЭД-материалах достигается даже при низких и сверхнизких содержаниях металла: от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  мас. %. Уникальность этой техники определяется двумя факторами: высокой поверхностной плотностью и монодисперсностью отдельных наночастиц активной фазы. Эти особенности трудно достижимы в других методах. Метод ЛЭД позволяет наносить на любые носители покрытия, включающие один или несколько металлов или их оксидов.

Основное отличие ЛЭД от стандартной техники лазерной абляции [1–3] заключается в том, что заряженные наночастицы металлов сферической формы и фиксированного размера предварительно формируются в плазме лазерного факела и лишь затем под действием электрического поля осаждаются на массивный или гранулированный носитель. Чрезвычайно быстрое снижение температуры в момент осаждения частиц металла обеспечивает сохранение их аморфной структуры и размера, определяемого работой выхода электрона конкретного металла. Особый режим формирования наночастиц металлов делением микрокапель на наночастицы, вместо “сборки” наночастиц из атомов и кластеров, задается выбором условий лазерного воздействия на материал мишени. Детально физические основы метода и

примеры использования полученных ЛЭД материалов в катализе описаны в книгах [23–26].

Метод ЛЭД чрезвычайно плодотворен для приготовления модельных катализаторов с варьируемой степенью заполнения поверхности, позволяющих анализировать роль межчастичных взаимодействий в катализе наноструктурированными материалами. Первые указания на существование таких взаимодействий получены при анализе каталитических свойств металл-полимерных композитов с разным содержанием металла [27–29]. Оказалось, что при определенном составе пленок меди или палладия в поли-*n*-ксилилене их каталитическая активность в аллильной изомеризации дихлорбутенов резко возрастает, а при дальнейшем увеличении содержания металла уменьшается. Важно, что максимальная активность наблюдается при таких степенях наполнения композита металлом, когда пленки становятся проводящими, т.е. между отдельными металлическими частицами появляются контакты. Эту идею удалось подтвердить и развить на широком круге химических процессов для ряда металлов, осажденных методом ЛЭД на носители разной природы. Тот факт, что поведение системы наночастиц определяется не только их собственным размером (обычный размерный эффект), но и средним расстоянием между ними, подтвержден детальным анализом каталитического поведения монодисперсных наночастиц Cu, Ni и Pd, осажденных методом ЛЭД на кремниевые подложки [30]. Роль межкластерного переноса заряда в обеспечении аномально высокой каталитической активности ансамблей взаимодействующих частиц металлов на оксидных носителях показана на примерах реакции хлоруглеводородов и гидрирования ненасыщенных соединений. Во всех случаях поверхностная плотность наночастиц металла, при которой наблюдалась максимальная каталитическая эффективность системы, коррелировала с появлением проводимости, как и в металл-полимерных композитах. Теоретическое описание этого явления, связанного с возникновением на поверхности диэлектриков заряженных состояний наночастиц при сближении на пороговые расстояния, допускающие перенос электрона между ними, дано в работах [23–26, 30]. Обнаруженные в этих исследованиях процессы переноса заряда, способствующие формированию высокоактивных в катализе заряженных состояний в ансамблях близко расположенных частиц, могут быть реализованы различными путями. При этом вовсе нет необходимости использовать только монодисперсные системы. Даже напротив, присутствие частиц различных форм и размеров будет облегчать перенос заряда. Неслучайно сходные эффекты наблюдали для металл-полимерных композитов.

Развиваемые представления об оптимальной поверхностной плотности частиц активного компонента чрезвычайно полезны при разработке гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов: их содержание можно снизить на порядки, не теряя эффективности каталитического действия. Полученные методом ЛЭД низкопроцентные катализаторы успешно применили для экологически важного процесса переработки токсичных хлорорганических соединений путем паро- и жидкофазного гидродехлорирования [31, 32]. Работы в этом направлении, выполненные под руководством академика РАН В.В. Лунина с участием проф. В.В. Смирнова, Е.С. Локтевой и др., отмечены в 2009 г. Ломоносовской премией МГУ.

Теоретическое и экспериментальное развитие этих исследований за последнее десятилетие частично отражено в разделах книг [24–26] и в статьях научной периодики, важнейшие из которых – работы [33–38]. Так, показано, что зарядение наночастиц обеспечивает усиление каталитической активности не только в случае оксидных носителей; существенное влияние может оказывать перенос заряда между наночастицами металла и проводящими носителями, в частности, углеродными. Измерение методом Кельвин-зонд-микроскопии контактной разности потенциалов между нанесенными наночастицами и проводящей подложкой и экспериментальные данные [25, 26] подтвердили, что в этом случае наибольших эффектов следует ожидать при уменьшении поверхностной плотности частиц металла, т.е. увеличении доли изолированных частиц активного компонента на поверхности носителя.

Исследование физико-химических свойств катализаторов с низким содержанием металлов вызывает значительные сложности, так как такие информативные методы, как РФА и температурно-программированное восстановление, не дают результатов. Однако совершенствование экспериментальной базы МГУ в ходе реализации Программы развития университета существенно расширило возможности физико-химического исследования низкопроцентных покрытий, формируемых методом ЛЭД. Особенно информативным при определении электронного состояния металлов на поверхности низкопроцентных катализаторов ЛЭД оказался метод РФЭС, поскольку весь нанесенный активный компонент (или компоненты) расположен во внешнем нанометровом слое на поверхности носителя и доступен для анализа. Проведенные за последнее десятилетие экспериментальные исследования существенно расширили представления о взаимосвязи структуры и свойств катализаторов ЛЭД; появилось большое количество новых примеров их уникального поведения в катализе. Показано, что ЛЭД сплавов или плотно спрессованных смесей порошков

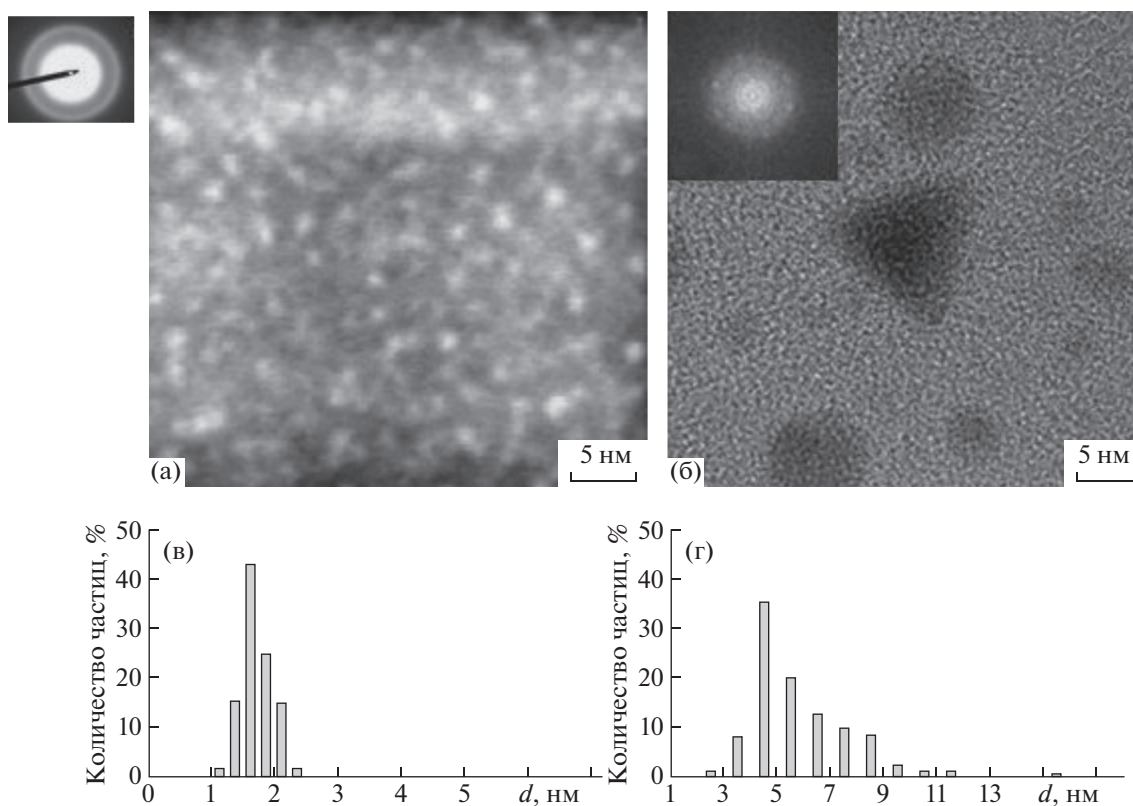
металлов позволяет получать биметаллические покрытия, эффективные в окислительно-восстановительных реакциях разных типов [39–41]. На многих примерах доказано, что по адсорбционным и каталитическим свойствам низкопроцентные катализаторы ЛЭД отличаются от аналогичных материалов, полученных традиционными методами, такими как пропитка, ионный обмен, металл-паровой синтез, осаждение из коллоидных дисперсий [35, 37]. Цель настоящей работы – обобщить накопленные в последнее время данные и показать возможности техники ЛЭД металлов в сравнении с химическим синтезом (ХС) для приготовления моно- и биметаллических катализаторов окислительно-восстановительных процессов. Для сравнения свойств катализаторов, полученных методами ЛЭД и ХС, выбраны имеющие фундаментальное и прикладное значение реакции газофазного окисления кислородом монооксида углерода и метана и жидкофазного окисления сероорганических соединений пероксидом водорода. Последний процесс служит альтернативой широко используемому способу гидроочистки нефтяного сырья от серосодержащих соединений.

## МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ Ni, Pd И Pt

*Структурные исследования наночастиц, осажденных методом ЛЭД*

Микрофотографии наночастиц никеля, осажденных на покрытие аморфным углеродом медные сетки для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) методом ЛЭД или из химически синтезированных коллоидных дисперсий (КД) [35], показаны на рис. 1. Видно, что метод ЛЭД обеспечивает большую дисперсность и однородность никелевых частиц. Их средний размер не превышает 1.5–2.0 нм. Наночастицы, полученные химическим путем, характеризуются средним размером 3–4 нм, широким распределением по размерам и большей степенью кристаллическости.

Получить изображения наночастиц Ni, нанесенных методом ЛЭД на поверхность гранул  $Al_2O_3$ , оказалось невозможным. Скорее всего, это обусловлено присутствием на поверхности носителя мало контрастных по отношению к  $Al_2O_3$  окисленных форм никеля, что подтверждается данными ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИК ДО) и РФЭС. На основании полученных результатов можно заключить, что доля и природа окисленных состояний металла в составе наночастиц, осажденных на гранулы  $Al_2O_3$  методом ЛЭД и синтезированных химически, различны [35–37]. В ИК ДО-спектрах CO, адсорбированного на поверхности образца 0.01 мас. %



**Рис. 1.** Изображения частиц Ni, нанесенных на покрытые аморфным углеродом медные сетки для ПЭМ методом ЛЭД (а) и осаждением из коллоидной дисперсии в *n*-гексане (б); гистограммы распределения частиц Ni по размерам в образце ЛЭД (в) и КД (г).

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛЭД) при давлении 0.1 кПа и комнатной температуре, имеется слабая полоса поглощения при 2206 см<sup>-1</sup>, отвечающая карбонильным комплексам катионов Ni<sup>2+</sup> [36]. В аналогичных условиях в спектре CO, адсорбированного на 0.3 мас. % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного методом пропитки (ХС), наблюдалась полоса при 2178 см<sup>-1</sup>, характерная для поглощения CO, адсорбированного на NiO [42].

Разный характер распределения никеля в катализаторах на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных ЛЭД и химическими методами (осаждением из КД и пропиткой) виден из различий в рассчитанном из данных РФЭС атомном отношении Ni/Al на поверхности образцов. Результаты расчета для образцов ЛЭД, содержащих 0.05 и 0.005 мас. % Ni, и катализаторов сравнения – 0.17 мас. % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КД) и 0.3 мас. % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (пропитка) приведены в табл. 1. Видно, что содержание Ni на поверхности катализаторов ЛЭД значительно превышает объемное, т.е. катализаторы имеют “корочковое” строение, причем соотношение Ni/Al хорошо коррелирует с содержанием никеля в образце. Высокая доля металла на внешней поверхности носителя является одной из причин необычных каталитических свойств образцов ЛЭД. Напро-

тив, содержание Ni на поверхности химически синтезированных образцов понижено по сравнению с общим содержанием.

РФЭ-спектр Ni2*p*-электронов катализатора 0.17 мас. % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КД) [35] включает в основном две компоненты от окисленных состояний никеля с энергиями связи 854.4 эВ (NiO) и 855.9 эВ (Ni(OH)<sub>2</sub>) [43]. Высокоэнергетическую компоненту также можно отнести к алюминату никеля [44], возникающему в результате взаимодействия оксидов никеля и алюминия на границе раздела фаз. В РФЭ-спектрах образцов ЛЭД со значительно меньшим содержанием никеля присутствуют компоненты, соответствующие уже трем электронным состояниям Ni<sup>0</sup>, NiO и Ni<sup>2+</sup> с энергиями связи 852.6, 854.4 и 855.3–856.5 эВ [37]. Доля металлического состояния Ni<sup>0</sup> достигает 37 ат. % в катализаторе 0.05 мас. % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛЭД) (рис. 2). Даже при столь малом содержании наночастицы никеля формируют многослойное покрытие на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в котором только частицы первого слоя переходят в окисленное состояние за счет тесного контакта с кислородсодержащим носителем [41].

При содержаниях Ni ниже 0.01 мас. % в РФЭ-спектрах ЛЭД-образцов присутствуют только

**Таблица 1.** Параметры РФЭ-спектров образцов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных разными методами

Метод	Ni, мас. %	Ni/Al, ат. %	Условия обработки	Доля состояний, ат. %		
				Ni <sup>0</sup>	NiO	Ni <sup>2+</sup>
				Энергия связи, эВ		
				852.6	854.1–854.4	855.3–856.5
ЛЭД	0.05	3.4	исходный	35	17	48
	0.005	0.35	исходный	1	68	31
			H <sub>2</sub> , 300°C	21	50	29
			H <sub>2</sub> , 450°C	54	27	19
КД	0.17	0.03	исходный	5	46	49
Пропитка	0.3	0.01	исходный	15	7	78

компоненты от окисленных состояний никеля, однако после обработки водородом уже при температуре 300°C вклад Ni<sup>0</sup> заметно растет, а при 450°C восстанавливается уже более половины Ni (табл. 1). Причем, как видно из рис. 2в, в первую очередь уменьшается вклад компоненты с меньшим значением энергии связи (~854.4 эВ), близким к характерному для NiO. По-видимому, это значение соответствует более лабильной форме поверхностного оксида никеля, в меньшей степени взаимодействующей с носителем. Известно, что тонкие пленки поверхностного NiO восстанавливаются сравнительно легко [45]. Высокодисперсные частицы NiO, осажденные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> классическими “мокрыми” методами, в силу сильного оксид-оксидного взаимодействия восстанавливаются водородом только при температурах выше 450°C [35, 46].

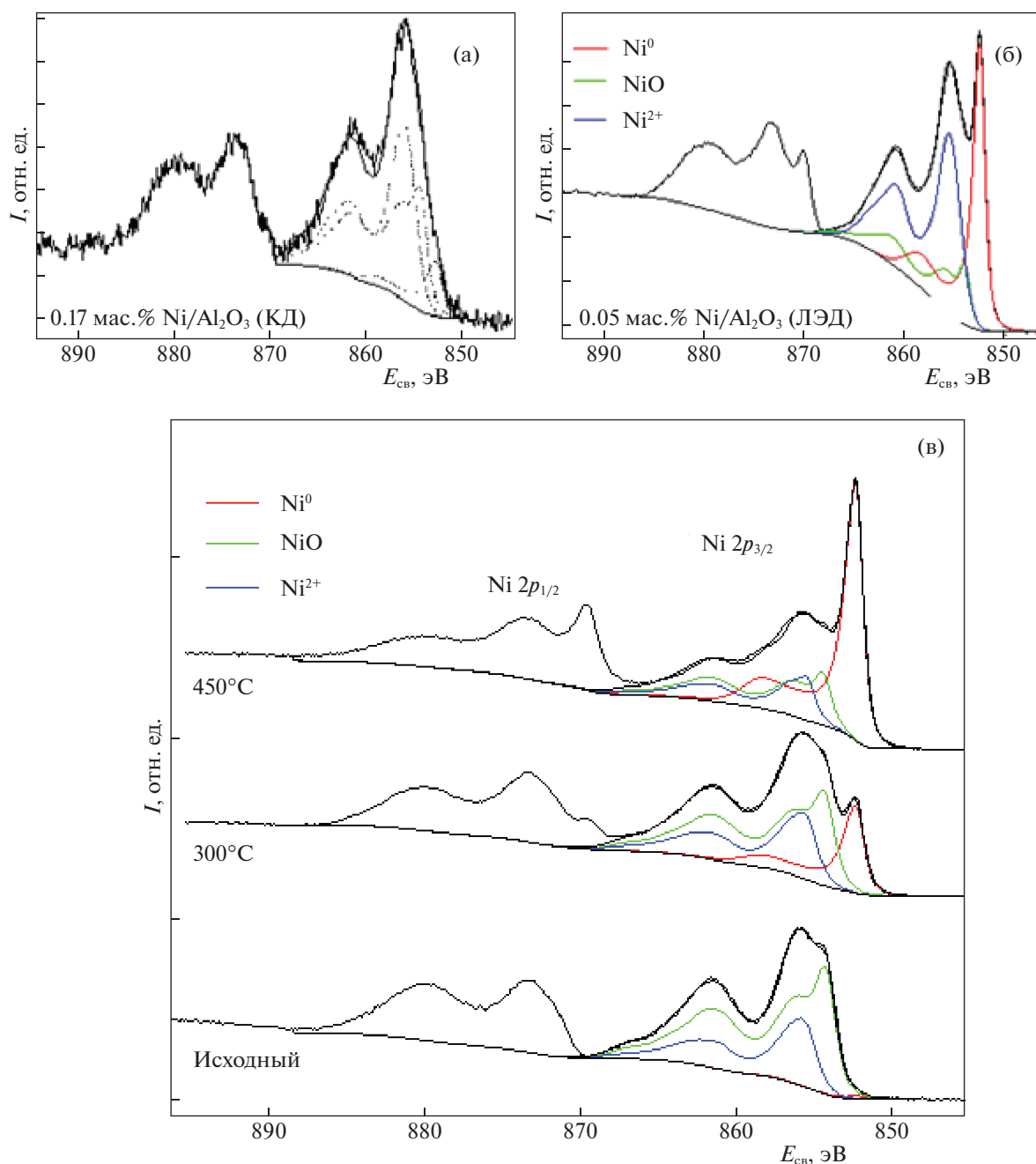
Различия в структуре и способности к восстановлению наночастиц никеля разной кристалличности, осажденных на пластины высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) методом ЛЭД и из КД, подтверждены также данными сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС) (рис. 3) [47].

Светлая область на снимке образца Ni/ВОПГ (ЛЭД) (рис. 3а), скорее всего, относится к агрегату близко расположенных никелевых частиц. На основании разного характера вольтамперных характеристик (ВАХ) в разных точках на поверхности наночастиц, нанесенных на ВОПГ методом ЛЭД (рис. 3б), можно заключить, что присутствуют участки с металлической и нулевой проводимостью, соответствующей оксидам никеля, вероятно, нестехиометрического состава. В образцах, полученных нанесением никеля на ВОПГ из КД, присутствует только окисленная форма никеля (рис. 3в). Все измеренные ВАХ отвечают нулевой проводимости и не изменяются в присутствии водорода, что свидетельствует об устойчивости оксида никеля к восстановлению, по крайней мере,

при комнатной температуре. Напротив, наночастицы никеля, нанесенные на поверхность ВОПГ методом ЛЭД, восстанавливаются водородом уже при комнатной температуре (рис. 3г), при этом на ВАХ исчезают участки с нулевой проводимостью. Различная способность к восстановлению – еще одна причина различий в каталитическом поведении аналогичных по составу образцов, полученных методами ЛЭД и КД.

На рис. 4 приведены примеры микроизображений модельных образцов, полученных нанесением наночастиц Pd и Pt методом ЛЭД на сетки для ПЭМ, а также катализаторов, в которых использовали распространенные материалы подложки (цеолит ZSM-5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, углеродный носитель Сибунит). Видно, что во всех случаях поверхность равномерно заполнена сферическими частицами металлов размером ~2 нм, причем размер частиц не зависит ни от природы носителя, ни от поверхностной плотности частиц металла. Эта величина, очень важная для характеристики ЛЭД-катализаторов, здесь и в дальнейшем приводится в виде количества слоев наночастиц металла (СНЧ) или доли монослоя, которую заполняют наночастицы металла на поверхности носителя. Однородность частиц по размеру и форме, их равномерное распределение по внешней поверхности носителя независимо от его природы обусловлены физическими принципами, лежащими в основе каскадного деления микрокапель металла в плазме лазерного факела, подробно изложенными в книге [26]. Эти особенности метода ЛЭД определяют его уникальные возможности не только при формировании модельных систем, предназначенных для анализа роли межчастичных взаимодействий, но и с точки зрения синтеза наноструктурированных катализаторов с улучшенными свойствами.

Интенсивные сигналы нанесенных металлов регистрируются только в РФЭ-спектрах неизмельченных пластин или гранул низкопроцент-

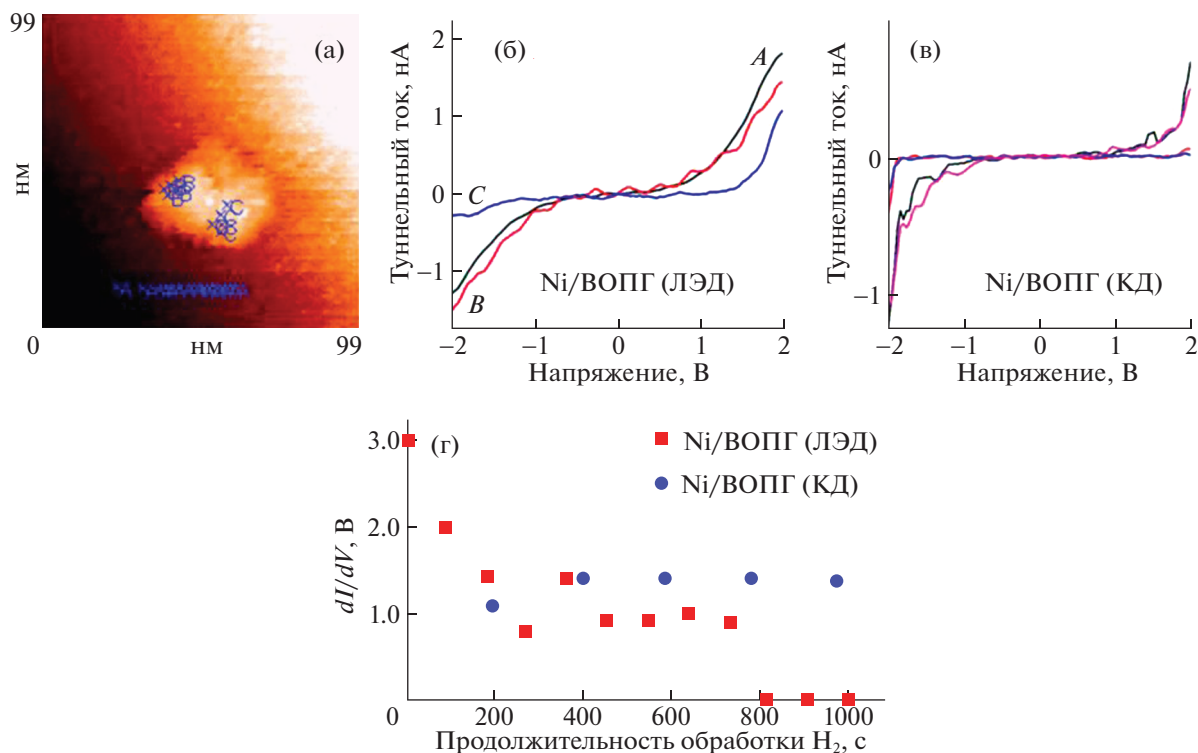


**Рис. 2.** РФЭС Ni2p спектры образцов: а – 0.17 мас. % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КД); б – 0.05 мас. % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛЭД); в – 0.01 мас. % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛЭД), исходный и после *in situ* восстановления водородом при разных температурах.

ных образцов, полученных методом ЛЭД. При измельчении сигналы в спектрах исчезают. Этот факт подтверждает, что наночастицы металла в методе ЛЭД осаждаются главным образом на внешнюю поверхность носителя, не проникая в его объем. На рис. 5 сопоставлены спектры Pd3d двух образцов, полученных нанесением наночастиц Pd на поверхность цеолитного носителя ZSM-5 ионным обменом (ХС) и методом ЛЭД.

Видно, что интенсивность сигналов Pd3d в РФЭС-спектрах образца ЛЭД значительно выше, чем в химически синтезированном образце, хотя содержание Pd в первом в 20 раз меньше. Это свидетельствует о распределении палладия преимущественно на поверхности носителя в образце ЛЭД, а в образце, полученном ионным обменом, в основном в каналах цеолита. В результате различается атомное соотношение Pd/Al на поверхности этих образцов, а также электронное состо-





**Рис. 3.** Результаты СТС–СТМ-анализа наночастиц никеля на поверхности образца Ni/ВОПГ (ЛЭД, степень заполнения поверхности 0.1 слоя наночастиц): а – изображение поверхности; б и в – вольтамперные характеристики (ВАХ) разных участков поверхности образцов Ni/ВОПГ (ЛЭД) (б) и Ni/ВОПГ (КД) (в); г – изменение ширины запрещенной зоны в образцах Ni/ВОПГ (ЛЭД) и Ni/ВОПГ (КД) в ходе обработки водородом.

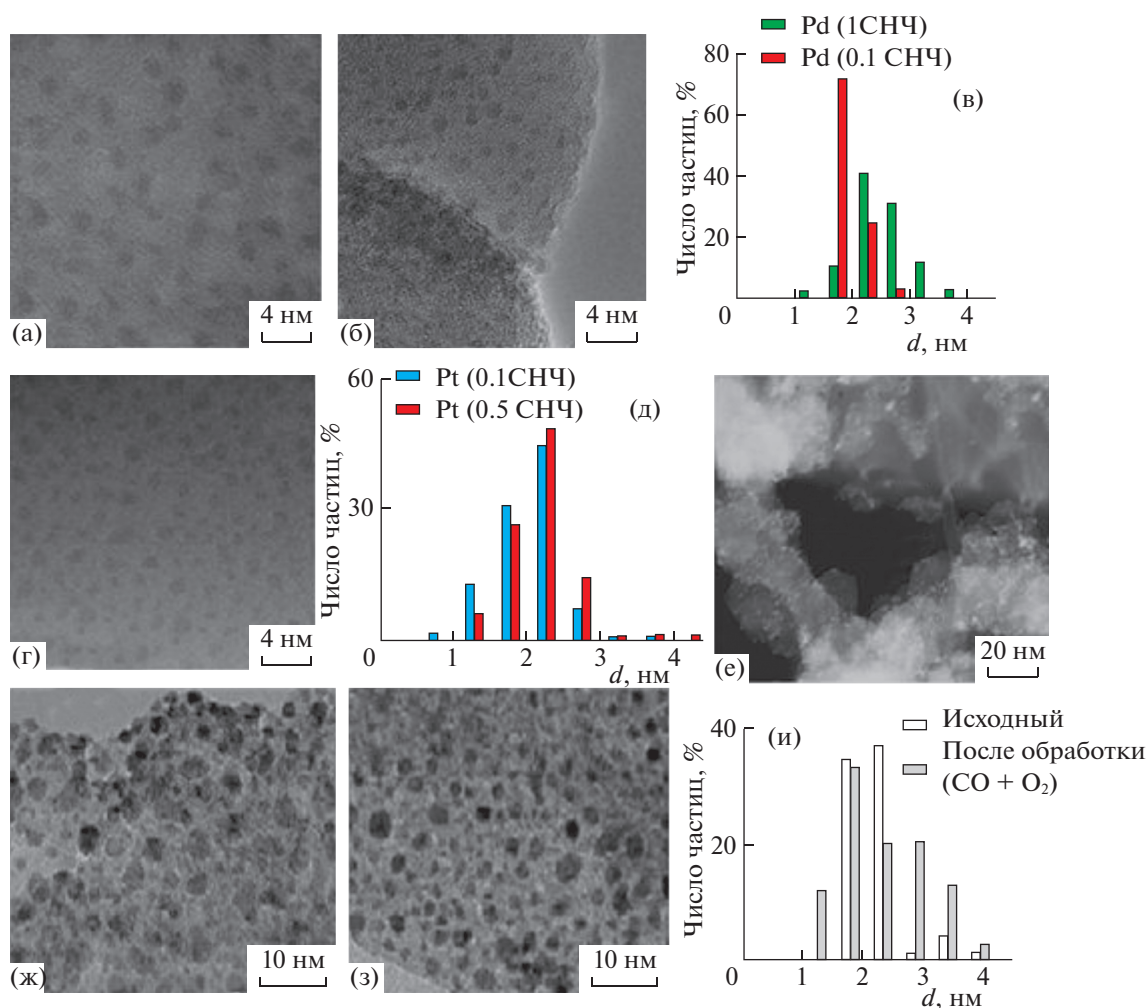
яние палладия. Наночастицы, осажденные на поверхность цеолита методом ЛЭД, включают 62% Pd<sup>0</sup> ( $E_{\text{св}} = 335.4$  эВ) и два окисленных состояния PdO и Pd<sup>2+</sup> ( $E_{\text{св}} = 336.5$  и 337.8 эВ) с преобладанием низкоэнергетического состояния. Значения энергий связи согласуются с известными данными [48, 49]. Образец, полученный ионным обменом

ном, включает только окисленный палладий, который полностью восстанавливается водородом за 3 ч при 350°C (рис. 5 и табл. 2).

В отличие от размера частиц, электронное состояние металлов в образцах ЛЭД зависит от степени заполнения поверхности или количества нанесенного металла, а также от природы носите-

**Таблица 2.** Параметры РФЭ-спектров Pd-катализаторов, нанесенных на цеолит ZSM-5 и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разными методами

Образец				Доля состояний, ат. %		
Носитель	Метод, условия	Pd, мас. %	Pd/Al, ат.	Pd <sup>0</sup>	PdO	Pd <sup>2+</sup>
				$E_{\text{св}}$ , эВ		
				335.1–335.9	336.5–336.7	337.3–338.0
ZSM-5	ионный обмен	0.2	0.008	0	0	100
	ионный обмен, H <sub>2</sub> , 350°C		0.008	100	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ЛЭД	0.01	0.15	62	31	7
	ЛЭД	0.02	1.9	79	12	9
	ЛЭД, H <sub>2</sub> , 150°C	0.005	1.05	81	10	9
	ЛЭД		0.065	27	48	25
	ЛЭД, H <sub>2</sub> , 150°C	0.075	0.075	86	10	4



**Рис. 4.** ПЭМ-изображения образцов ЛЭД: а – Pd/сетка ПЭМ, б – Pd/ZSM-5, в – распределение частиц Pd по размерам в образцах Pd/сетка ПЭМ с разной степенью заполнения поверхности; г – Pt/сетка ПЭМ; д – распределение частиц Pt по размерам в образцах с разной степенью заполнения поверхности; е – Pt/Сибунит; ж – Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исходный, з – Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после каталитических испытаний в окислении CO; и – распределение частиц Pt по размерам в образцах до и после каталитических испытаний.

ля. На рис. 6 приведены РФЭ-спектры образцов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разным содержанием Pd.

Видно, что образец 0.02 мас. % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> включает в основном Pd<sup>0</sup>, обработка водородом при 150°C практически не меняет соотношение Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>2+</sup>. Сравнение геометрических размеров гранул Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (средний диаметр 0.7 мкм) и наночастиц Pd (2 нм), позволяет утверждать, что на поверхности носителя формируется многослойное покрытие из 3–4 слоев таких наночастиц. Количество наночастиц палладия в образце 0.005 мас. % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достаточно для образования монослойного покрытия, в котором палладий в значительной степени окислен (табл. 2) в результате взаимодействия с носителем. В этом случае обработка водородом при 150°C приводит к восстановлению образца и увеличению доли Pd<sup>0</sup> до 86%.

По-видимому, устойчивая к восстановлению форма Pd<sup>2+</sup> (10–14%) сильно взаимодействует с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После обработки водородом образца 0.02 мас. % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с исходным преобладанием Pd<sup>0</sup> соотношение Pd/Al на его поверхности уменьшается. Это соотношение меняется меньше для образцов со значительным вкладом окисленных форм палладия, что подтверждает сильное взаимодействие оксидов палладия и алюминия [50].

Сходные тенденции видны из данных анализа спектров Pt 4f катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных методом ЛЭД (табл. 3).

В соответствии с данными [51–54], спектры Pt 4f разделены на три компоненты с энергиями связи 71.3, 72.5 и 75.2 эВ, соответствующими металлическому и двум окисленным состояниям платины. Окисленное состояние с большей энергией

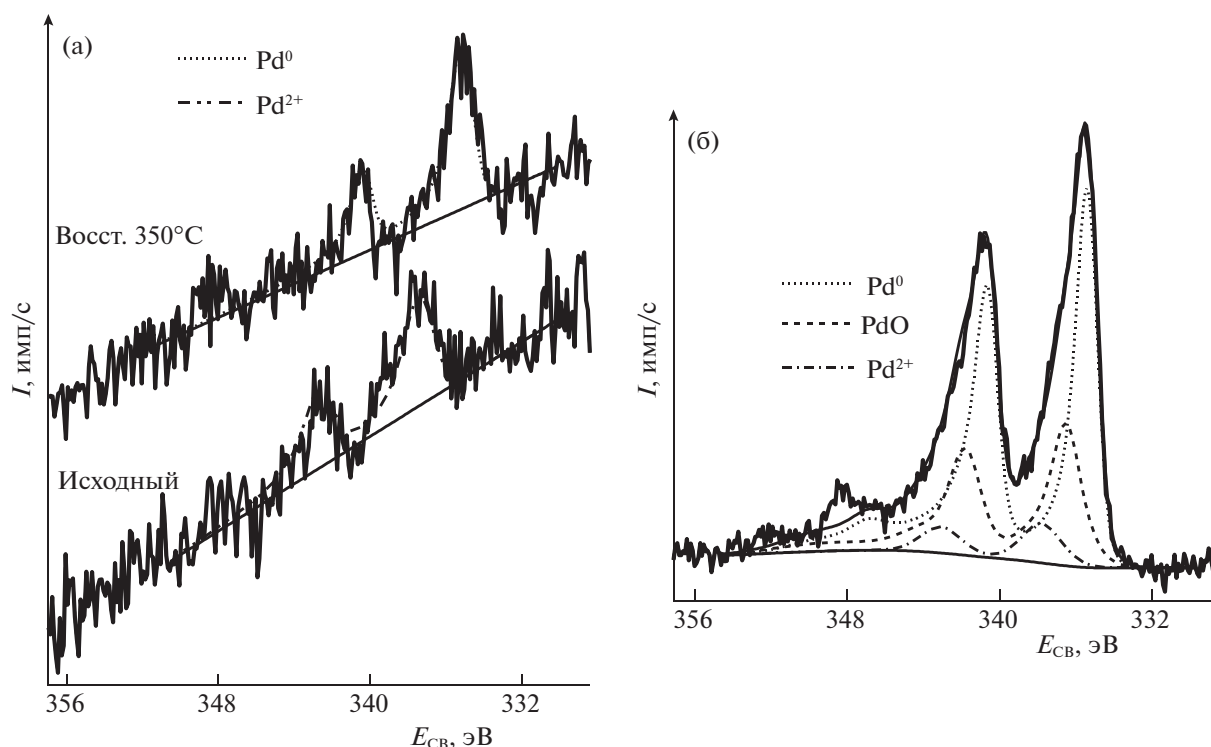


Рис. 5. РФЭ-спектры Pd/ZSM-5 катализаторов: а – ХС, 0,2 мас. % Pd до и после восстановления водородом при 350°C; б – ЛЭД, 0,01 мас. % Pd.

связи может относиться как к  $Pt^{4+}$ , так и к соединениям  $Pt^{2+}$ , в частности, смешанным оксидам или солям. Последнее предположение представляется более вероятным, поскольку указанная компонента спектра в наименьшей степени изме-

няется при обработке водородом. Это позволяет отнести ее к трудно восстанавливаемому продукту оксид-оксидного взаимодействия  $PtO_x-Al_2O_3$ , существование которого доказано при исследовании радиальной функции распределения элект-

Таблица 3. Параметры РФЭ-спектров Pt-катализаторов (исходных, после предварительной обработки в He, после каталитических испытаний в окислении CO), нанесенных методом ЛЭД на гранулы  $Al_2O_3$  разного размера и цеолита ZSM-5

Образец				Условия	Доля состояний, ат. %			Pt/Al
Носитель	Размер гранул носителя, мм	Pt, мас. %	Число СНЧ		Pt <sup>0</sup>	PtO	Pt <sup>2+</sup>	
					$E_{св}(Pt_{4f_{7/2}})$ , эВ			
					71.3	72.5	75.2	
$Al_2O_3$	0.7	0.02	3.5	Исходный	91	7	2	1.8
				400°C, He	95	3	2	0.9
		0.002	0.35	Исходный	10	79	11	0.14
	0.08	0.02	0.4	CO/O <sub>2</sub> = 2	80	10	10	0.06
				CO/O <sub>2</sub> = 1	72	23	5	0.05
				400°C, He	81	5	14	0.06
ZSM-5	0.5	0.005	0.1	Исходный	46	46	8	0.07
				CO/O <sub>2</sub> = 2	72	23	5	0.12
		0.01	–	Исходный	29	58	13	0.03
				Исходный	2	95	3	1.5

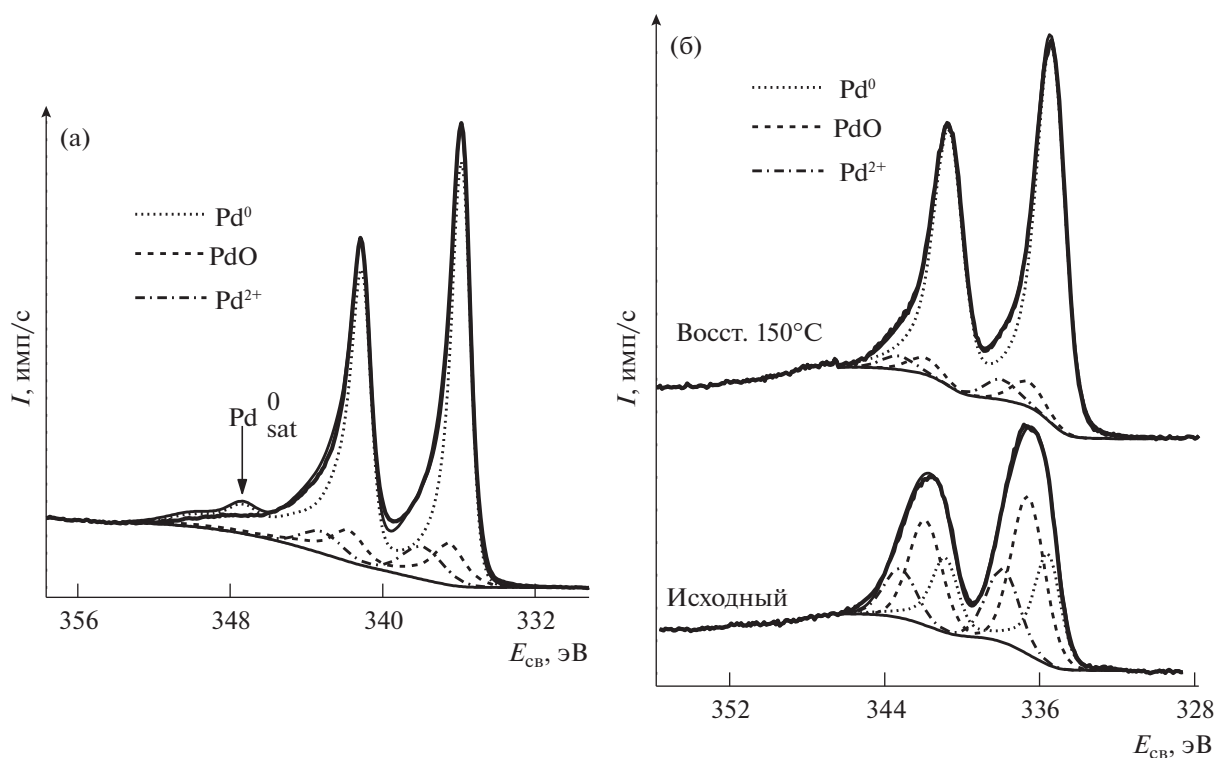


Рис. 6. Pd3d РФЭ-спектры Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов (ЛЭД): а – 0.02 мас. % Pd; б – 0.005 мас. % Pd до и после *in situ* восстановления H<sub>2</sub> в ячейке высокого давления РФЭС-спектрометра.

тронной плотности в катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом пропитки из раствора нитрата платины [54].

Использование гранул Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разного диаметра позволяет при одинаковом содержании металла варьировать степень заполнения внешней поверхности носителя. Данные табл. 3 наглядно показывают, что степень заполнения поверхности наночастицами платины наряду с содержанием определяет соотношение ее окисленных и восстановленных форм в катализаторах. При равном массовом содержании на мелких гранулах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с большей величиной внешней поверхности в расчете на грамм носителя доля поверхности, занятой металлом, существенно ниже, чем в образцах на крупных гранулах. Это находит подтверждение в разном соотношении Pt/Al. Чем оно ниже, т.е. чем реже расположены частицы металла, тем выше вероятность окисления металла за счет кислородного окружения на поверхности носителя. Возможность окисления Pt и Pd при взаимодействии с гидроксильными группами или водой на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показана в работе [55]. Прогрев в атмосфере CO или He приводит к увеличению доли Pt<sup>0</sup>, при этом соотношение Pt/Al на поверхности, как и в случае Pd-содержащих катализаторов, уменьшается. Скорее всего, это связано с миграцией высокодисперсных металлических ча-

стиц вглубь носителя или с их декорированием носителем при повышенных температурах [50]. Для всех изученных металлов (Ni, Pd и Pt) увеличение доли металлического состояния в ходе восстановительных обработок происходит главным образом за счет восстановления окисленных форм с меньшими значениями энергии связи, доля высокоэнергетических окисленных состояний меняется меньше. Их повышенная устойчивость к восстановлению, скорее всего, обусловлена сильным взаимодействием с носителем.

Наночастицы Pt, нанесенные методом ЛЭД на цеолит ZSM-5, оказались практически полностью окисленными даже при относительно высоком содержании 0.01 мас. %, что связано, по-видимому, с более развитой поверхностью цеолита и более низкой степенью заполнения его поверхности частицами платины по сравнению с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Сильное взаимодействие с металлом в ЛЭД-образцах характерно не только для оксидных, но и для углеродных носителей. Влияние степени заполнения поверхности на электронное состояние металлов отчетливо видно из анализа РФЭ-спектров образцов, полученных осаждением разного количества наночастиц Ni, Pd и Pt на плоскую поверхность ВОПГ. Пример Pt4f- и C1s-спектров образцов Pt/ВОПГ со степенью заполнения поверхности 0.1 и 0.5 СНЧ показан на рис. 7.

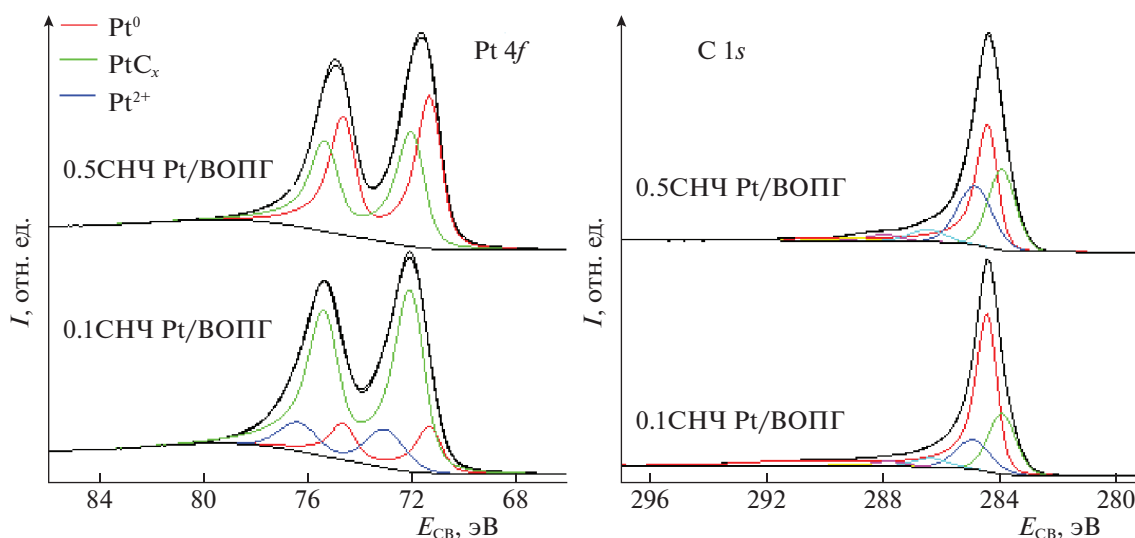


Рис. 7. Pt4f и C1s РФЭ-спектры образцов Pt/ВОПГ с разной степенью покрытия носителя наночастицами Pt (0.1 и 0.5 слоев наночастиц, СНЧ). Спектры нормированы по интенсивности.

Атомное соотношение Pt/C на поверхности этих образцов составляет 0.027 и 0.125, что хорошо согласуется с заданным соотношением степени заполнения поверхности. Параметры спектров собраны в табл. 4.

Форма и параметры компонент спектров свидетельствуют о сильном взаимодействии металлов с углеродом с образованием твердых растворов углерода или даже карбидоподобных структур  $MeC_x$ . Во всех случаях, помимо компонент, соответствующих металлическому ( $Me^0$ ) и окисленному ( $Me^{2+}$ ) состояниям металлов, в спектрах наблюдаются дополнительные компоненты с энергиями связи 853.1, 335.9 и 72.1 эВ для Ni, Pd и Pt, которые соответствуют известным данным для карбидов металлов [56–61]. О наличии взаимодействия металл–углерод также свидетельствует появление в C1s РФЭ-спектре компонент с энергией связи 283.8–283.9 эВ, соответствующих карбидному состоянию, помимо узкой асимметричной линии при энергии связи 284.4 эВ, характерной для  $sp^2$ -углерода. Во всех спектрах также присутствует слабый вклад от групп  $O=C-O$  ( $-COO^-$ ) при энергии связи C1s, равной 288.5 эВ.

Как отмечено ранее для образцов на  $Al_2O_3$ , поверхностная плотность частиц металла влияет на соотношение окисленного и восстановленного состояний. Это связано с окислением металлов за счет кислородного окружения на поверхности  $Al_2O_3$ . На этом носителе  $Ni^0$  сохранялся только в составе многослойных покрытий, при этом ~30%  $Pt^0$  обнаружено в составе катализатора, содержащего всего 0.1 СНЧ (табл. 1 и 3). При такой же поверхностной плотности 0.1 СНЧ на поверхности ВОПГ присутствует больше  $Pt^0$  (~85%). При уве-

личении степени заполнения поверхности углеродного носителя до 0.5 СНЧ на поверхности ЛЭД-образцов преобладают восстановленные формы Pd, Pt и Ni (табл. 4). В спектре РФЭС-образца 0.5 СНЧ Pt/ВОПГ компонента, соответствующая состоянию  $Pt^{2+}$ , отсутствует.

Взаимодействие металл–углерод обнаружено также в образцах, полученных осаждением наночастиц Ni и Pd на другой углеродный носитель – Сибунит (рис. 8). Правда, в этом случае вклад компонент, соответствующих  $MeC_x$ , в спектры Ni2p, Pd3d и C1s ниже, чем в спектрах образцов, нанесенных на ВОПГ. Это, вероятно, обусловлено повышенным содержанием кислородсодержащих групп на поверхности Сибунита.

На основании проведенных исследований предположено, что наночастицы, нанесенные

Таблица 4. Зависимость электронного состояния металлов в катализаторах Me/ВОПГ (ЛЭД) по данным РФЭС ( $\delta$  – степень покрытия носителя, СНЧ)

Параметр	Ni		Pd		Pt	
	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5
$Me^0$ , ат. %	9	7	5	17	15	55
$E_{cb}$ , эВ	852.6		335.3		71.3	
$MeC_x$ , ат. %	25	48	39	81	70	45
$E_{cb}$ , эВ	853.1		335.9		72.1	
$Me^{2+}$ , ат. %	66	45	56	2	15	0
$E_{cb}$ , эВ	856.0		336.5–338.3		73.0	
$C_xMe$ , ат. %	18	30	16	21	21	26
$E_{cb}$ , эВ	283.8		283.8		283.9	



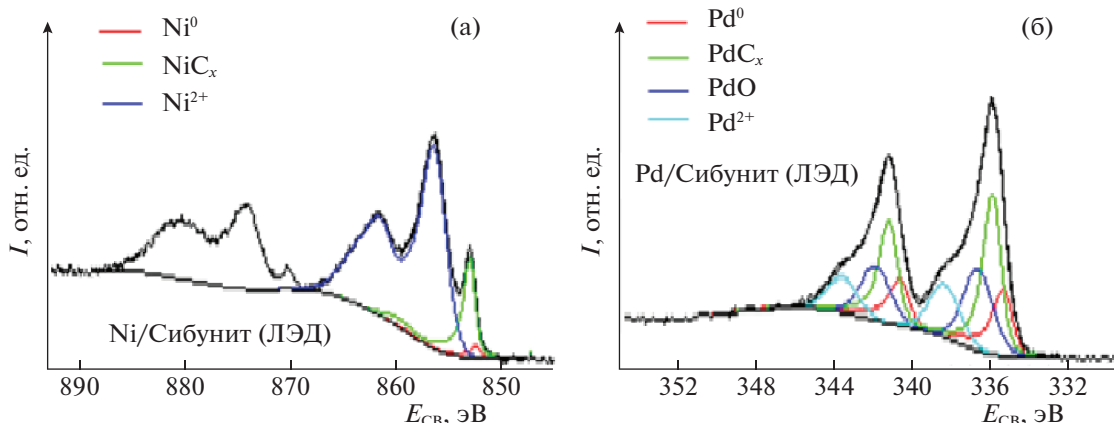


Рис. 8. Спектры РФЭС-катализаторов ЛЭД на Сибуните: а – Ni 3p, 0.005 мас. % Ni; б – Pd 3d, 0.005 мас. % Pd.

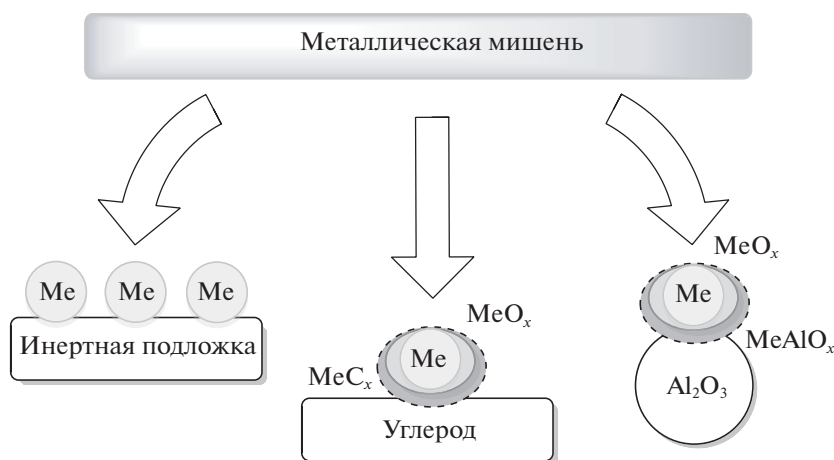


Рис. 9. Схема строения образцов, полученных ЛЭД-металлов на поверхность инертных подложек (сетка для ПЭМ), углерода (ВОПГ, Сибунит) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

методом ЛЭД на оксидные или углеродные носители, имеют “луковичную” структуру, включающую металлическое ядро и оксидную оболочку. Оксидная оболочка наночастиц, осажденных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , включает два разных состояния – легко восстанавливающийся поверхностный оксид и устойчивый к восстановлению смешанный оксид  $\text{MeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ , возникающий вследствие сильного взаимодействия высокодисперсных частиц металла с носителем. При использовании углеродных носителей (ВОПГ, Сибунит) на поверхности наночастиц металла формируется либо твердый раствор углерода, либо даже поверхностные карбидоподобные структуры  $\text{MeC}_x$  (рис. 9).

Таким образом, электронное состояние металлов зависит, помимо природы металла и носителя, от поверхностной плотности частиц нанесенного металла. В плотных и многослойных покрытиях даже при содержаниях металла  $\sim 0.01$  мас. % в составе наночастиц сохраняется металлическое

ядро, что практически недостижимо при ХС наночастиц. Кроме того, оксидная фаза в составе наночастиц ЛЭД легче восстанавливается водородом по сравнению с химически синтезированными образцами. Это определяет особенности поведения наноструктурированных катализаторов, полученных методом ЛЭД, в окислительно-восстановительных процессах.

#### Особенности каталитических свойств наночастиц металлов, полученных методом ЛЭД

Наноструктурированные катализаторы, полученные лазерным электродиспергированием Ni, Pd и Pt на поверхность носителей, по своим адсорбционным и каталитическим свойствам резко отличаются от катализаторов близкого состава, синтезированных “классическими” химическими методами. Необычно высокая каталитическая активность, превышающая на порядки актив-



ность известных катализаторов, отмечена в реакциях углеводородов и хлоруглеводородов, протекающих в восстановительных условиях. Примеры таких процессов и причины аномального поведения катализаторов ЛЭД подробно рассмотрены в книгах [23–26]. В настоящей статье они дополнены новыми результатами. Также проанализированы возможности метода ЛЭД для синтеза катализаторов окисления. Сравнение их свойств с известными катализаторами проведено на примерах окисления кислородом монооксида углерода и метана.

### Наночастицы никеля

В случае никеля особенности каталитического поведения катализаторов ЛЭД проявляются наиболее ярко. Они зачастую обладают активностью там, где традиционные нанесенные катализаторы не работают вовсе или многократно уступают им по активности. Так, в парофазном гидрохлорировании (ГДХ) хлорбензола (ХБ) [34, 35] активность ЛЭД-катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выше аналогов, полученных осаждением наночастиц никеля из коллоидных дисперсий.

Как видно из рис. 1, наночастицы никеля, полученные методом ЛЭД, отличаются более низкой кристаллическостью по сравнению с наночастицами из КД. Они легче восстанавливаются и обладают активностью в ГДХ уже при 100°C. При столь низкой температуре химически синтезированные катализаторы на основе никеля неактивны [62]. Сравнение конверсии хлорбензола (ХБ) в присутствии катализаторов ЛЭД с разным содержанием никеля, пропиточного и КД, показано на рис. 10. Видно, что конверсия ХБ на катализаторах ЛЭД выше, чем на химических аналогах, причем максимальная конверсия ХБ достигается на образце 0.001 мас. % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с весьма низким содержанием никеля, со степенью заполнения поверхности ~0.3 СНЧ. Значительное повышение конверсии до 80% отмечено в результате восстановительной обработки образцов [33]. Столь высокая активность катализаторов ЛЭД связана с доступностью активной фазы – никеля, расположенного в виде монодисперсных наночастиц на внешней поверхности носителя, а также значительным содержанием Ni<sup>0</sup> в их составе. Влияние восстановительной обработки, необычная экс-

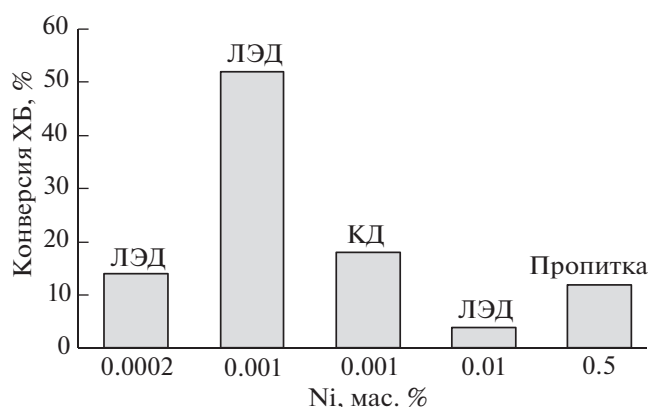


Рис. 10. Содержание Ni и конверсия хлорбензола в реакции ГДХ при 350°C на катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных разными методами.

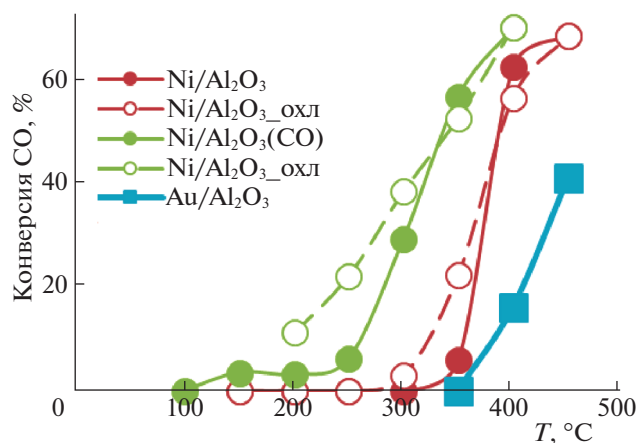
тремальная зависимость конверсии от степени заполнения поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> частицами никеля и ее корреляция с появлением проводимости пленок позволяют связать отличное каталитическое действие с проявлением зарядовых взаимодействий в системе близко расположенных частиц [25, 26].

Активность никелевых и палладиевых ЛЭД-катализаторов сопоставлена с традиционными пропиточными в табл. 5. Видно, что по активности, рассчитанной из начальной скорости ГДХ, приведенной к полному содержанию металла, никелевые ЛЭД-катализаторы лишь незначительно уступают палладиевым. Однако существенный недостаток никелевых катализаторов связан с их низкой стабильностью. Активность катализаторов ЛЭД так же, как и химически синтезированных образцов, быстро уменьшается в реакционной среде, что связано с декорированием частиц металла носителем, их вероятным укрупнением и хлорированием. Оказалось, что частично устранить эти недостатки можно, если предварительно методом ЛЭД нанести на поверхность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тонкую пленку золота [33].

ЛЭД-катализаторы Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием Ni < 0.01 мас. % активны в окислении СО при стехиометрическом соотношении реагентов (СО/О<sub>2</sub> = 2), в то время как аналог, полученный методом пропитки и содержащий на порядок

Таблица 5. Конверсия и приведенная каталитическая активность в ГДХ Ni и Pd катализаторов при 200°C

Параметр	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ЛЭД		Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> пропитка	Pd/наноалмаз ионный обмен	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ЛЭД	Pd/Сибунит, ЛЭД	
	0.001	0.003				0.001	0.003
Me, %	0.001	0.003	4	0.5	0.01	0.001	0.003
ХБ, %	33	10	75	100	100	78	33
A, ч <sup>-1</sup>	28000	9500	23	570	22000	66000	21000



**Рис. 11.** Зависимость конверсии CO от температуры реакции для катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛЭД) (исходный и активированный в атмосфере CO при комнатной температуре) и Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛЭД) в импульсном режиме при CO/O<sub>2</sub> = 2.

больше никеля, в тех же условиях практически неактивен [36, 37, 62]. Более того, как видно из рис. 11, конверсия CO на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛЭД) катализаторе значительно выше, чем на Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛЭД). Известно, что катализаторы на основе наночастиц золота относятся к числу самых активных в окислении CO и превосходят никелевые катализаторы примерно на три порядка [63]. Для катализаторов ЛЭД неожиданно получена обратная зависимость, которая может быть обусловлена широким распределением по размерам частиц Au, осажденных на подложку методом ЛЭД (от 1 до 8 нм, включая высокодисперсные кластеры или даже атомы золота) [33], что отличает их от ЛЭД-катализаторов на основе других металлов. Таким образом, число частиц с размерами, оптимальными для катализа окисления CO, в составе Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛЭД) может быть невелико.

Восстановительная обработка CO при комнатной температуре приводит к повышению эффективности Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛЭД), температура окисления CO снижается на 50–100°C (рис. 11). Высокая активность катализаторов ЛЭД так же, как в рассмотренной выше реакции ГДХ, связана с присутствием Ni<sup>0</sup> или его появлением при восстановительной обработке в более мягких условиях (рис. 2) по сравнению с катализаторами, приготовленными методами ХС. Высокие температуры восстановления никельсодержащих катализаторов [46] ограничивают их применение в катализе. Приготовленные методом ЛЭД высокодисперсные никелевые системы легче поддаются восстановлению и позволяют обойти это ограничение.

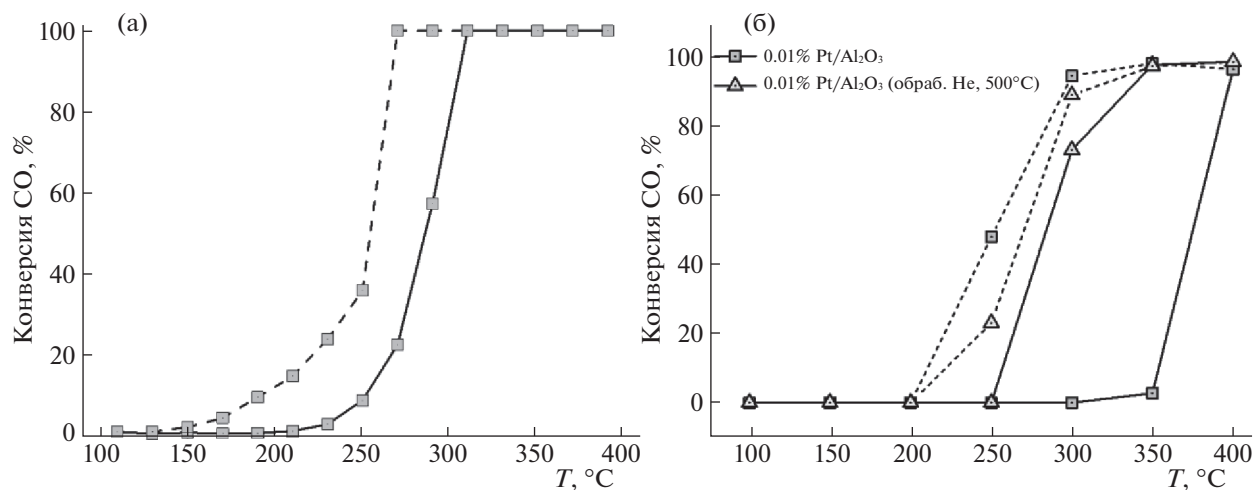
### Наночастицы платины и палладия

Массу металла, наносимого на подложку методом ЛЭД, обычно варьируют путем изменения времени нанесения. Однако, как указано выше, каталитические свойства зависят не только от массового содержания активного компонента, но и от степени заполнения поверхности носителя наночастицами. Изменения степени заполнения поверхности при одинаковом массовом содержании платины добивались путем использования гранул Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разного размера — с диаметром 0.7 и 0.08 мм. Это позволило варьировать степень заполнения поверхности от 3.5 до 0.04 СНЧ, переходя от многослойных покрытий к изолированным частицам Pt.

Как следует из приведенных выше примеров, предварительная обработка или использование катализаторов ЛЭД в восстановительных условиях (избыток H<sub>2</sub> или CO) способствует улучшению каталитических свойств. В связи с этим тестирование катализаторов на основе наночастиц Pt и Pd в окислении CO кислородом проводили в реакционных смесях, не содержащих избытка кислорода (при стехиометрическом соотношении реагентов при CO/O<sub>2</sub> = 2 в импульсном режиме или в эквимольной смеси при CO/O<sub>2</sub> = 1 в проточном реакторе), в обоих случаях в режимах последовательного нагрева и охлаждения. В импульсном режиме для построения кривых зависимости конверсии CO от температуры использовали стационарные значения конверсии CO, которые достигались, как правило, после подачи на катализатор от 10 до 20 импульсов реакционной смеси (CO/O<sub>2</sub> = 2).

Из данных РФЭС (табл. 3) видно, что при использовании реакционных смесей указанного состава доля восстановленного металла (Pt<sup>0</sup> в приведенном примере) в катализаторе в ходе процесса возрастает.

На рис. 12 приведены примеры температурной зависимости конверсии CO для двух выбранных катализаторов 0.002 мас. % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.01 мас. % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (для них степень заполнения поверхности из-за разного размера гранул носителя составляла 0.35 и 0.2 СНЧ соответственно). Видно, что в проточной системе при соотношении CO/O<sub>2</sub> = 1 на катализаторе со сверхнизким содержанием Pt (0.002 мас. %) окисление начинается при температуре ~200°C, характерной для катализаторов на основе металлов VIII группы [64–67]. В импульсном режиме при использовании реакционной смеси состава CO/O<sub>2</sub> = 2 заметная конверсия CO достигается только при температуре выше 300°C даже на катализаторе с большим содержанием платины (0.01 мас. %), что отчасти обусловлено другим составом реакционной смеси, но также может быть связано с отличиями в электронном состоянии Pt при разной степени



**Рис. 12.** Зависимости конверсии СО от температуры реакции для катализаторов ЛЭД: а – 0.002 мас. % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (диаметр гранул носителя 0.7 мм, поверхностная плотность частиц 0.35 СНЧ), СО/О<sub>2</sub> = 1; б – 0.01 мас. % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (диаметр гранул носителя 0.08 мм, поверхностная плотность частиц 0.2 СНЧ), исходный и активированный в He при 500°C, СО/О<sub>2</sub> = 2 (сплошная линия – ступенчатый нагрев, пунктирная линия – ступенчатое охлаждение).

заполнения поверхности наночастицами. Известно, что сильная адсорбция СО на центрах Pt<sup>0</sup> препятствует адсорбции кислорода и дальнейшему окислению [65]. При меньшей поверхностной плотности частиц на поверхности преобладает Pt<sup>2+</sup>. Однако на рис. 12 видна и общая закономерность – в двух режимах проведения процесса в условиях снижения температуры оба катализатора обеспечивают большую конверсию СО, чем при тех же температурах в ходе нагревания, т.е. обе зависимости смещаются в область низких температур. Этому же способствует предварительный прогрев катализатора в инертной атмосфере. По данным РФЭС, соотношение Pt<sup>0</sup>/Pt<sup>2+</sup> на поверхности катализатора в условиях предобработки или реакции увеличивается и достигает значений от 3 до 4 (табл. 3). Вероятно, при этом формируется активное состояние катализатора, благоприятное для катализа. Современные теоретические и экспериментальные данные указывают на дополнительную активацию реагентов на границах контакта металл/оксид [68–70].

Анализ влияния степени заполнения поверхности на каталитическую активность Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов проведен с использованием стехиометрической смеси СО/О<sub>2</sub> = 2 с учетом данных, полученных в режиме охлаждения, когда достигается стабильный режим работы катализатора. Оказалось, что как температура начала реакции, так и конверсия СО при заданной температуре экстремально зависят от степени заполнения поверхности гранул Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> платиной.

Как видно из табл. 6, наименьшее значение температуры достижения 10%-ной конверсии СО ( $T_{10}$ ) и наибольшее значение конверсии при тем-

пературе 300°C обеспечивает катализатор 0.01 мас. % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со степенью заполнения поверхности 0.2 СНЧ. Энергия активации, оцененная по низкотемпературному участку температурной зависимости конверсии в режиме снижения температуры, также для этого образца оказалась минимальной и составила ~75 кДж/моль. Для остальных образцов она достигает 91–94 кДж/моль. Таким образом, окисление СО кислородом на образцах, полученных осаждением монодисперсных наночастиц Pt на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, служит еще одним примером аномального поведения низкопроцентных катализаторов ЛЭД. Можно предположить, что наибольшая эффективность в катализе достигается за счет формирования оптимального электронного и зарядового состояния платины при неполном заполнении поверхности носителя ее частицами.

Сравнение эффективности катализаторов ЛЭД на основе наночастиц Pt и Pd между собой и с ХС аналогами на разных носителях в окислении СО при двух соотношениях СО/О<sub>2</sub> = 1 и 2 приведено на рис. 13 и в табл. 7. При всех условиях пла-

**Таблица 6.** Влияние степени заполнения поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наночастицами Pt на температуру 10% конверсии ( $T_{10}$ ) и конверсию СО при 300°C в режиме охлаждения, СО/О<sub>2</sub> = 2

Параметр	Число СНЧ Pt				
	0.04	0.1	0.2	0.4	3.5
$E_a$ , кДж/моль	91.5	93.9	74.8	85.6	91.5
$T_{10}$ , °C	250	240	210	228	256
Конверсия СО, %	50	91	95	43	59

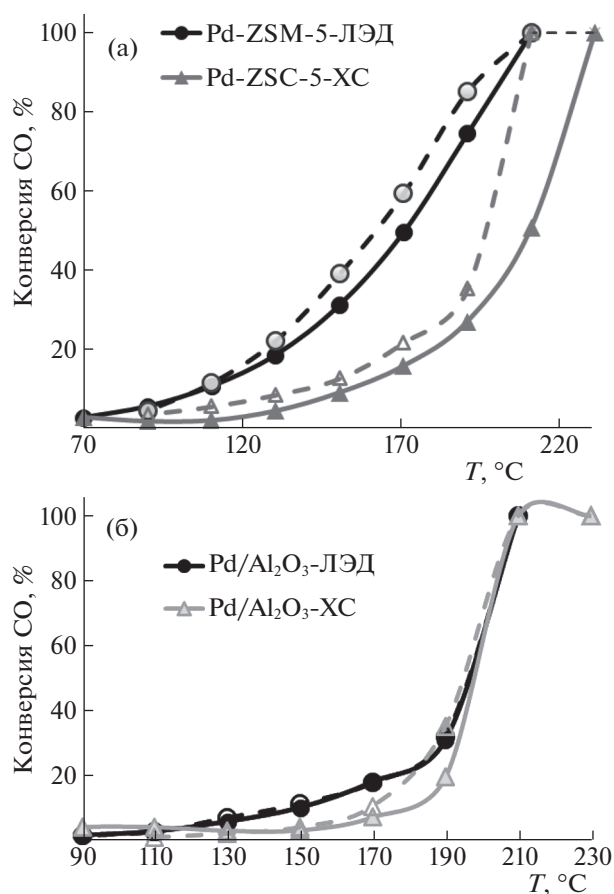


Рис. 13. Температурные зависимости конверсии СО; а—Pd/ZSM-5 0.01% ЛЭД и 0.1% ХС; б—Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ЛЭД (0.02%) и ХС (0.1%); СО/О<sub>2</sub> = 1, в режимах нагрева (сплошная линия) и охлаждения (пунктирная линия).

тиновые катализаторы уступают палладиевым; Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы, приготовленные методами ЛЭД и ХС, обладают сравнимой эффективностью. Влияние природы носителя на каталитическую активность в окислении СО видно на примере наночастиц Pd.

Катализатор 0.01 мас. % Pd/ZSM-5 (ЛЭД) обеспечивает меньшее значение  $T_{10}$  и более высокую конверсию СО уже при 190–200°C (рис. 13 и табл. 7). По этим параметрам он превосходит катализатор 0.1% Pd/ZSM-5 (ХС), полученный ионным обменом с последующим восстановлением, а также аналогичные Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы на оксиде алюминия. Полученный ионным обменом катализатор 0.64 мас. % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более активен по сравнению с образцами ЛЭД, но необходимо учитывать, что содержание Pd в нем на два порядка выше, чем в образце ЛЭД [71].

Катализаторы ЛЭД, нанесенные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и тем более на Сибунит, уступают образцам на цеолите ZSM-5 (табл. 7). Поскольку размер частиц Pd на

всех носителях одинаков, различия в каталитической способности связаны с разным электронным строением активных центров, обусловленным взаимодействием с носителем (рис. 9). На всех носителях Pd присутствует и в металлическом, и в окисленном состоянии, причем имеется дополнительная форма палладия, появление которой вызвано взаимодействием с носителем. Сильное взаимодействие Pd с углеродом, по-видимому, является причиной пониженной каталитической активности нанесенных на Сибунит образцов. Их активность резко повышается только после прогрева до 350°C. Вероятно, при этой температуре углерод окисляется и в виде оксидов покидает поверхность катализатора [41].

На поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZSM-5, помимо Pd<sup>0</sup>, присутствуют два окисленных состояния, с более низкой энергией электронов — Pd<sup>2+</sup>, и с более высокой — PdO<sub>x</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Разное поведение в катализе образцов на цеолите и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть связано с некоторыми различиями в их электронном состоянии (табл. 2), определяющими их адсорбционные свойства. Как отчетливо видно из рис. 13, температурные зависимости конверсии СО в присутствии палладиевых катализаторов, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZSM-5, имеют разный характер. На катализаторе на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> процесс резко ускоряется при достижении температуры десорбции СО, что типично для катализаторов платиновой группы. Такой вид зависимости соответствует отрицательному порядку реакции по СО [72]. Более плавная зависимость, полученная на цеолите, скорее, соответствует первому порядку реакции по СО, в этом случае, скорее всего, адсорбция СО не препятствует дальнейшему окислению.

Как видно из температурных зависимостей конверсии СО (рис. 13), Pd-катализаторы ЛЭД сохраняют высокую активность при повторных каталитических испытаниях. Аналогичный эффект наблюдается и в окислении метана кислородом. Из рис. 14 видно, что катализатор 0.01 мас. % Pd/ZSM-5, полученный методом ЛЭД, оказался более эффективным в окислении метана, чем образец, полученный химическим путем с большим на порядок содержанием Pd. Поиск эффективных и стабильных катализаторов активации метана при относительно низких температурах остается актуальной задачей, при низких концентрациях полное окисление метана обычно осуществляется только при температурах выше 400°C [73]. Поэтому полученные результаты еще раз подтверждают преимущества использования метода ЛЭД для синтеза наноструктурированных катализаторов с улучшенными свойствами. Очевидно, что адсорбционные и каталитические свойства цеолитов, модифицированных введением небольших добавок благородных металлов методом ЛЭД, нуждаются в дальнейшем изучении.



**Таблица 7.** Сравнение эффективности Pd- и Pt-катализаторов на разных носителях, приготовленных ЛЭД и ХС (ионный обмен) в окислении СО в разных условиях

Реакционная система	Катализатор	Me, мас. %	Метод синтеза	$T_{10}$ , °С, нагрев	$T_{10}$ , °С, охл.
Проточная система, $\text{CO}/\text{O}_2 = 1$	Pd/ZSM-5	0.1	ХС	150	150
	Pd/ZSM-5	0.01	ЛЭД	110	110
	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	ЛЭД	150	150
	Pt/ZSM-5	0.01	ЛЭД	190	180
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	ЛЭД	250	190
Импульсная система, $\text{CO}/\text{O}_2 = 2$	Pd/Сибунит	0.005	ЛЭД	300	250
	Pd/ZSM-5	0.01	ЛЭД	155	145
	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.005 [71]	ЛЭД	235	200
	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.64 [8]	ХС	175	—
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	ЛЭД	280	200
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	ХС	260	200

Но уже сейчас можно заключить, что в данном случае проявляется заметный синергический эффект совместного действия металла и цеолита.

#### БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЛЭД

Совместное использование двух металлов зачастую приводит к улучшению активности, стабильности и селективности катализаторов, позволяет снизить содержание благородных металлов и, следовательно, стоимость катализаторов [4–6]. Однако химический синтез биметаллических катализаторов сложно контролировать, он отличается плохой воспроизводимостью. Поэтому важно оценить возможности метода ЛЭД для синтеза биметаллических катализаторов. Необычные свойства монометаллических никелевых ЛЭД-катализаторов стимулировали первоочередное исследование биметаллических систем, содержащих Ni в качестве одного из компонентов. Второй компонент выбирали в соответствии с характером целевых каталитических процессов: Au или Pd – для гидрирования и окисления СО кислородом, Mo и W – в случае окисления сероорганических соединений пероксидом водорода. При синтезе биметаллических катализаторов методом ЛЭД применяли следующие подходы:

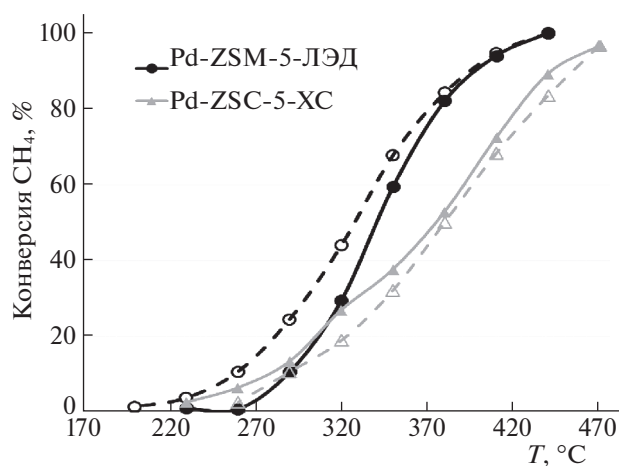
1) последовательное нанесение металлов двух типов с использованием монометаллических мишеней (таким образом получены катализаторы для процессов ГДХ и окисления СО состава Ni-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [33, 36], а также CoPd/ZSM-5);

2) использование в качестве мишени сплава двух металлов (подход реализован в ходе синтеза NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiPd/Сибунит катализаторов для использования в ГДХ и в окислении СО [39, 41]);

3) использование мишеней из предварительно плотно спрессованных смесей порошков Ni, Mo или W для синтеза катализаторов окисления сероуглеводородов пероксидом водорода [40, 41];

4) комбинированный подход, включающий химическое введение Со в структуру цеолита путем пропитки из раствора солей и нанесение Pd или Pt методом ЛЭД [74].

В данном разделе мы сопоставим возможности перечисленных выше подходов к использованию метода ЛЭД для получения биметаллических катализаторов в сравнении с традиционным химическим синтезом.



**Рис. 14.** Температурные зависимости конверсии CH<sub>4</sub> на катализаторах 0.01% Pd/ZSM-5-ЛЭД и 0.1% Pd/ZSM-5-ХС, восстановленный, в режимах нагрева (сплошная линия) и охлаждения (пунктирная линия). Реакционная смесь: CH<sub>4</sub> 0.4%, O<sub>2</sub> 24%, баланс N<sub>2</sub>.

**Таблица 8.** Эффективность золото-никелевых катализаторов ЛЭД в ГДХ ХБ при длительных испытаниях

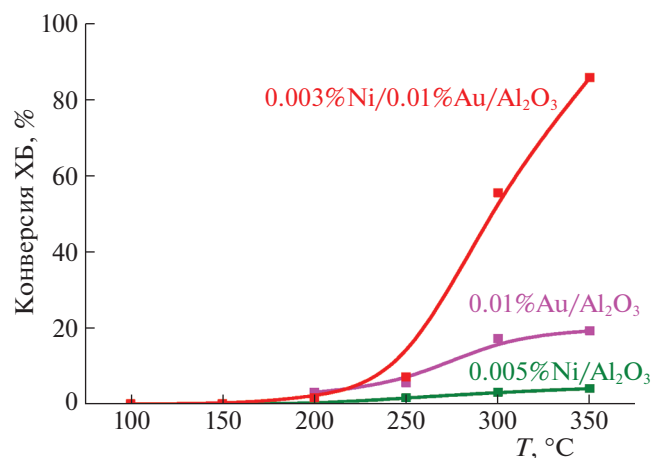
Катализатор		Au/Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ni/Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Порядок нанесения		1-Ni	2-Au	1-Au	2-Ni
Ме, мас. %		0.001	0.01	0.01	0.001
Конверсия ХБ (%) при температуре (°C)	200	72		22	
	300	100		85	
Длительность испытаний, ч	1	82 (200°C)		92 (300°C)	
	9	55		95	
	23	нет данных		92	

*Последовательное нанесение наночастиц золота и никеля*

Синтезированные методами ХС биметаллические катализаторы, включающие Ni и Au, служат ярким примером проявления синергических свойств двух металлов в ряде процессов, включая ГДХ хлорорганических соединений [74] и окисление CO [62].

Из табл. 8 следует, что активность и стабильность биметаллических образцов зависит от порядка нанесения металлов. Конверсия ХБ оказалась выше для образца Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного нанесением золота поверх никеля, однако она заметно уменьшается со временем. На катализаторе Ni/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с обратным порядком нанесения конверсия ХБ оказалась ниже, но заметно увеличилась стабильность катализатора. В проточной системе с непрерывной подачей реагентов конверсия ХБ оставалась высокой в течение длительного времени.

Эти особенности поведения связаны, скорее всего, с разной структурной организацией катализаторов. Как показано в [33], на изображениях



**Рис. 15.** Зависимости конверсии ХБ от температуры в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов ЛЭД.

ПЭМ биметаллических образцов присутствуют наночастицы Ni размером 1.5–2.0 нм и более крупные частицы Au от 1 до 8 нм, образующие цепочки частиц, а также высокодисперсные, фактически атомарные пленки золота, такие же, как в монометаллических аналогах. Хотя на основании данных ПЭМ–ЭДА можно заключить, что на всех исследованных участках поверхности присутствуют оба металла в соотношении Au : Ni ~ 10, которое задано временами их нанесения, однако взаимного влияния металлов на их электронную структуру не происходит. Об этом свидетельствует тот факт, что параметры РФЭ-спектров мономи биметаллических катализаторов практически совпадают. На поверхности присутствует только Au<sup>0</sup> и Ni<sup>2+</sup>. Однако присутствие тонкой пленки из отдельных кластеров и атомов золота на поверхности NiAu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может двояко влиять на каталитическое поведение никеля. Как показано ранее на рис. 10, именно образцы Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием никеля ~0.001 мас. % наиболее активны в ГДХ. Их высокая активность связана, по нашему мнению, с формированием ансамблей заряженных частиц за счет переноса электрона между близко расположенными частицами при оптимальной степени заполнения поверхности [25]. Появление на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводящих областей, образованных пленками золота, скорее всего, снижает действие этих эффектов и ухудшает активность. В то же время присутствие пленки золота уменьшает нежелательное взаимодействие оксида никеля с носителем, что является одной из причин потери его активности [35]. Как видно из рис. 15, синергический эффект совместного действия двух металлов заметен только при повышении температуры реакции ГДХ до 300–350°C, когда происходит частичное восстановление оксида никеля.

Адсорбционные и каталитические свойства биметаллических Ni/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ЛЭД-образцов сопоставлены со свойствами монометаллических аналогов и химически синтезированных катализаторов сравнения на примере окисления CO. Методом ИК ДО-спектроскопии адсорбирован-



ного СО [36] показано, что уже при комнатной температуре на биметаллических катализаторах происходит диссоциативная адсорбция СО, а при нагревании катализаторов в атмосфере СО в отсутствие кислорода осуществляется его окисление. Это подтверждается снижением интенсивности полос поглощения СО, адсорбированного на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Если на исходном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  полоса колебаний  $\nu_{\text{CO}}$  при  $2199 \text{ см}^{-1}$  присутствует уже при давлении СО 0.2 кПа, то после нанесения биметаллического покрытия с низким суммарным содержанием металлов (0.01 мас. %) эта полоса появляется в спектрах только при давлениях на порядок выше (1.5–2.0 кПа). Одновременно с уменьшением интенсивности указанной полосы в спектрах возникают новые полосы поглощения в области  $1800 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие карбонатным структурам или слабо связанным с поверхностью формам  $\text{CO}_2$ . Интенсивность поглощения в этой области спектра увеличивается со временем. Подобные процессы осуществляются также на золотых катализаторах, приготовленных как методом ЛЭД, так и ионным обменом, и включающих частицы золота близкого размера 3–4 нм. Однако эффективность этих реакций многократно увеличивается при введении Ni в состав катализатора. В результате в РФЭ-спектрах золотосодержащих образцов после обработки в атмосфере СО регистрируется увеличение общей интенсивности спектра C1s и образование атомарного углерода. Полученные результаты свидетельствуют о том, что совместное действие Ni и Au в катализаторах ЛЭД приводит к диссоциативной адсорбции СО и его окислению в анаэробных условиях.

Однако при изучении окисления СО кислородом в стехиометрических условиях ( $\text{CO}/\text{O}_2 = 2$ ) заметный синергетический эффект не обнаружен [36]. Как видно из табл. 9, Ni/Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатор по своему поведению в ходе первых тестовых испытаний в режиме нагрева не отличается от Ni-аналога. Разница становится заметной в условиях снижения температуры, когда температура 10%-ной конверсии СО ( $T_{10}$ ) на биметаллическом образце смещается в область низких температур на  $50^\circ\text{C}$  и становится значительно ниже, чем для монометаллических аналогов.

Причины активации катализатора в реакционной среде могут быть разными. В никелевых катализаторах – это, вероятно, частичное восстановление NiO и достижение благоприятного для катализа соотношения  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$ , как это обсуждалось ранее [37]. Разработка катализатора может быть также обусловлена удалением с его поверхности атомарного углерода в результате окисления. Нельзя также исключить, что при повышенных температурах усиливаются взаимодействия металл–металл, и совместное действие Ni и Au

**Таблица 9.** Температура 10%-ной конверсии СО ( $T_{10}$ ) для моно- и биметаллических золото-никелевых катализаторов, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  разными методами

Металл	Ni	Ni–Au	Au	
Me, мас. %	0.01	0.01	0.01	0.1 [62]
Метод синтеза		ЛЭД		ионный обмен
$T_{10}$ – нагрев	354	350	378	407
$T_{10}$ – охлаждение	327	300	352	нет данных

становится заметным. Отметим, что при изучении адсорбции СО методом ИК ДО-спектроскопии образцы предварительно прогревали в вакууме, в отличие от каталитических испытаний, которые проводили без предварительного прогрева катализатора. Химический синтез катализаторов обязательно включает стадии высокотемпературной обработки образцов [62]. Кроме того, в качестве предшественников используют растворы солей металлов в достаточно высоких концентрациях, что создает предпосылки для взаимодействия между металлическими компонентами [8, 75]. Похоже, что при независимом нанесении на поверхность носителя двух металлов методом ЛЭД взаимодействия наночастиц практически не происходит. Однако нельзя исключить его проявления при повышенных температурах. Весьма вероятно, что в этом и заключаются причины различного поведения NiAu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов ЛЭД в адсорбционных и каталитических тестах и их отличия от ХС-образцов.

#### *Лазерное электродиспергирование сплава $\text{Ni}_{77}\text{Pd}_{23}$*

Известно множество примеров улучшения свойств нанесенных Pd-катализаторов при введении Ni [76–78], одной из причин которого является формирование “сплавных” структур при синтезе материалов или в реакционных условиях [8, 9]. Поскольку, как показано выше, последовательное нанесение металлов методом ЛЭД не обеспечивает их тесного взаимодействия, мы использовали в качестве мишени для лазерного воздействия заранее изготовленный сплав  $\text{Ni}_{77}\text{Pd}_{23}$  (указано атомное соотношение). Наночастицы осаждали методом ЛЭД на плоские модельные носители – сетки для ПЭМ, ВОПГ, а также на гранулированные носители  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Сибунит. Использовали неполные степени заполнения модельных носителей (0.1 и 0.5 СНЧ) или низкое содержание (0.005 мас. %) металлов на гранулированных носителях. Как показали ПЭМ/ЭДА исследования, независимо от природы носителя, полученные системы включают однородные по размеру высокодисперсные частицы металлов, причем на всех изученных участках поверхности присутствуют оба металла в близком к исходному

**Таблица 10.** Температуры 10%-ной конверсии CO ( $T_{10}$ ) и величины TOF при окислении CO в стехиометрических условиях ( $\text{CO}/\text{O}_2 = 2$ ) в импульсной установке в присутствии моно- и биметаллических катализаторов на основе никеля и палладия

Содержание металла, мас. %	$\text{Al}_2\text{O}_3$			Сибунит		
	$T_{10}$ – нагрев	$T_{10}$ – охлаждение	TOF, $\text{c}^{-1}$ (250°C)	$T_{10}$ – нагрев	$T_{10}$ – охлаждение	
0.005Ni	252	185	4	0	350	–
0.005Pd	235	200	7	4	310	260
0.0039Ni	245	140	26	16	325	250
0.0011Pd						

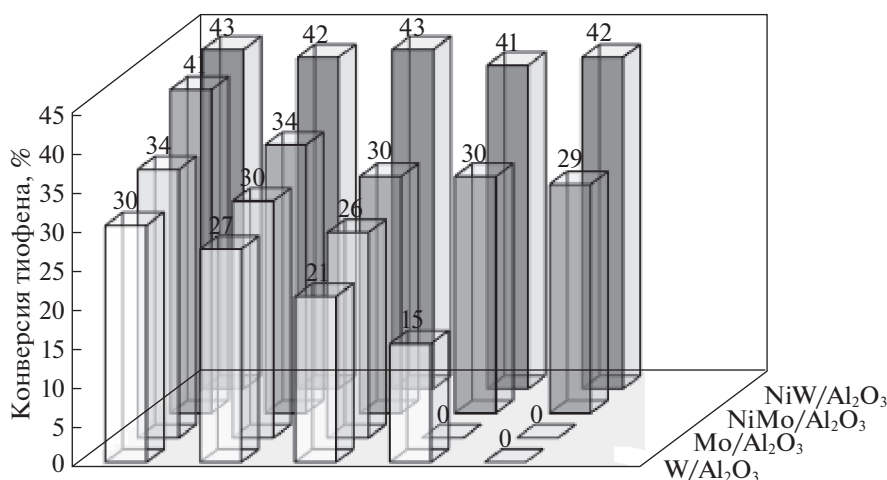
сплаву соотношении [39, 41]. Размер частиц в биметаллической системе (1 нм) оказался несколько меньше, чем в монометаллических (1.5–2.0 нм). По данным РФЭС, никель в биметаллическом катализаторе 0.005 мас. % NiPd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  находится в состоянии  $\text{Ni}^{2+}$ , как и в монометаллическом Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  при таком же содержании (табл. 1). Палладий в биметаллических образцах присутствует в металлическом и окисленном состоянии, но доля  $\text{Pd}^0$  составила всего 14%, что в 2 раза меньше, чем для Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 2). Кроме того, оказалось, что восстановление металлов в биметаллических образцах затруднено. Обработка NiPd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакционной ячейке РФЭ-спектрометра водородом при 150°C увеличила содержание металлического палладия только до 32%, в то время как аналогичная обработка Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  обеспечила содержание  $\text{Pd}^0$  86%. Такая степень восстановления в NiPd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  достигается только при 450°C. Никель в составе NiPd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  в таких условиях восстановить не удается [41].

В спектрах биметаллических NiPd образцов на ВОПГ и Сибуните так же, как в монометаллических аналогах, присутствуют компоненты, соответствующие карбидоподобным структурам. Образование твердых растворов углерода в металле или соединений типа  $\text{C}_x\text{Me}$  подтверждает появление в спектре  $\text{C}1s$  дополнительной компоненты с энергией связи 283.8 эВ [41].

Однородность металлосодержащих частиц по размеру и составу на ПЭМ-изображениях биметаллических образцов и близкое к составу исходного сплава атомное соотношение Ni/Pd на поверхности (например, 5.3/1.5 для NiPd/Сибунит), а также повышенная устойчивость обоих металлов к восстановлению позволяют предположить, что нанесенные методом ЛЭД наночастицы включают как никель, так и палладий, вероятно, в составе смешанного оксида  $\text{NiO}_x\text{Pd}$ . Это предположение подтверждают данные СТМ/СТС-исследований таких частиц, осажденных методом ЛЭД на поверхность ВОПГ [79]. Выводы об электронном состоянии металлов сделаны на основании ширины запрещенной зоны на ВАХ на раз-

ных участках поверхности. Экспозиция образцов NiPd/ВОПГ в CO привела к сокращению ширины запрещенной зоны от 1.5–2.0 до 0.6–0.8 эВ практически на всех наночастицах. При последующей экспозиции в  $\text{H}_2$  на ВАХ подавляющего большинства (более 85%) частиц запрещенная зона исчезла. Таким образом, воздействие CO и водорода в значительной степени освободило поверхность наночастиц от оксидов. Однако на ~15% кривых запрещенная зона шириной ~1 эВ сохранилась даже после длительного прогрева образца NiPd/ВОПГ в водороде при 250°C. В монометаллических образцах Ni/ВОПГ и Pd/ВОПГ, также полученных методом ЛЭД, в описанных условиях экспозиции в CO и водороде восстанавливается не только PdO, но даже NiO. Наблюдаемые различия в способности к восстановлению между моно- и биметаллическими системами могут быть обусловлены взаимодействием компонентов биметаллического покрытия как между собой, так и с носителем [41].

По каталитическим свойствам биметаллические NiPd-катализаторы как на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и на Сибуните отличаются от монометаллических аналогов. Это показали сравнительные исследования в ГДХ хлорбензола и в окислении CO. Так, конверсия ХБ в бензол при 200°C на 0.005 мас. % NiPd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  после 3 ч работы составляла ~90%; в этих же условиях конверсия на Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляла всего 70%, а в присутствии Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  за 3 ч в проточной системе она уменьшилась от 45 до 10% [39]. Данные по окислению CO на моно- и биметаллических Ni-, Pd-катализаторах собраны в табл. 10. Видно, что катализаторы с аналогичным содержанием металлов, нанесенные на Сибунит, активны при более высоких температурах по сравнению с образцами на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для всех образцов характерен сдвиг  $T_{10}$  в сторону низких температур в результате разработки катализатора под действием реакционной смеси. Биметаллический катализатор NiPd/Сибунит, в составе которого преобладает никель, не уступает по активности монометаллическим аналогам, а NiPd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  их превосходит. Все эти образцы характеризуются пониженным содержанием металлов, а использо-



**Рис. 16.** Конверсия тиофена на моно- и биметаллических катализаторах в пяти последовательных циклах (продолжительность реакции 4 ч, 60°C, растворитель — изооктан, окислитель — 50% водный раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

вание биметаллических “сплавных” катализаторов открывает дополнительную возможность для сокращения использования дорогостоящего Pd без потери активности катализатора.

#### *Лазерное электродиспергирование смеси порошков Ni с Mo или W*

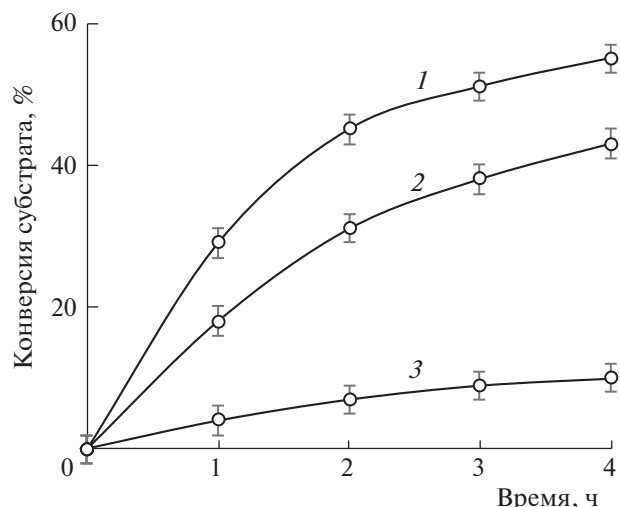
Недавно продемонстрирована возможность использования в качестве мишеней для ЛЭД двухкомпонентных порошков, содержащих Ni в смеси с Mo или W [40, 41], а также их монометаллических аналогов. Смеси Ni + Mo и Ni + W с соотношением компонентов 50/50 ат. % готовили холодным прессованием из порошков Ni, Mo и W с размером зерен 3–8 мкм. В качестве носителя использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Методом РФЭС показано, что в полученных монометаллических системах никель, молибден и вольфрам находятся только в форме оксидов. Частицы оксидов высокодисперсны, и их трудно различить на ПЭМ-изображениях в связи с малой контрастностью по сравнению с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Напротив, на снимках ПЭМ биметаллических образцов NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отчетливо видны изображения наночастиц со средним размером 3–7 нм, причем, как и в случае использования “сплавной” мишени, оба компонента каждой пары равномерно распределены по поверхности носителя, а их соотношение близко к 1. Причина более высокой контрастности металлсодержащих частиц обнаружена методом РФЭС и заключается в том, что в их составе даже при низком содержании металлов на поверхности носителя (0.005 мас. %) присутствуют Ni<sup>0</sup>, Mo<sup>0</sup> и W<sup>0</sup>, а также металлы в низкой степени окисления — Mo<sup>4+</sup> и W<sup>4+</sup>. Как отмечалось ранее, Ni<sup>0</sup> в составе наночастиц ЛЭД на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сохраня-

ется только в многослойных покрытиях, содержащих более 0.03 мас. % Ni. Присутствие в составе биметаллических покрытий металлов в восстановленной форме указывает на то, что в ходе ЛЭД может происходить взаимодействие металлов. В литературе описано образование интерметаллидов никеля с молибденом и вольфрамом [80].

Сравнение каталитической активности NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с монометаллическими аналогами проведено на примерах окисления тиофена, дибензотиофена (ДБТ) и метилфенилсульфида (тиоанизола) пероксидом водорода. Продуктами окисления ДБТ и тиоанизола являются соответствующие сульфоны и сульфоксиды, в случае тиофена — серная кислота [41]. Катализаторы Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием никеля от 0.005 до 0.05 мас. % в указанных условиях неактивны, однако введение Ni в состав Mo- и W-катализаторов повышает их активность: по величинам TOF в реакции с тиофеном, рассчитанным на основании общего содержания активного металла (Mo или W) катализаторы ЛЭД многократно превышают лучшие известные катализаторы, полученные другими методами [81, 82]. Еще одним важным качеством биметаллических катализаторов является их стабильность (рис. 16), причем NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более стабилен по сравнению с NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При длительном воздействии пероксида водорода и серной кислоты, образующейся в результате окисления тиофена [40], катализаторы, нанесенные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, могут разрушаться. Плотное покрытие поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> металлами в “корочковых” катализаторах ЛЭД, по-видимому, способствует их стабилизации.

Еще одной особенностью биметаллических катализаторов, содержащих никель, оказался необычный порядок активности в отношении раз-



**Рис. 17.** Зависимости конверсии серосодержащих субстратов от времени на катализаторе NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1 – ДБТ, 2 – тиофен, 3 – тиоанизол (60°C, растворитель – изооктан, окислитель – 50% водный раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

личных окисляемых субстратов. Этот эффект наблюдали при исследовании катализатора NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как видно из рис. 17, он наиболее активен в окислении ДБТ, скорость превращения тиофена несколько ниже, а реакция с тиоанизолом практически не идет. В то же время, согласно известному ряду электрофильности субстратов, которому соответствуют каталитические свойства традиционных катализаторов, содержащих молибден или вольфрам, порядок активности должен иметь вид: тиоанизол ≫ ДБТ ≫ тиофен [83].

Указанный эффект можно объяснить прочностью адсорбции субстратов на поверхности, которая, по-видимому, становится ключевым фактором для катализаторов с ультранизким содержанием активной фазы. Действительно,

эффективность Ni-содержащих адсорбентов определяется размером молекул сероорганического адсорбата, и соединения с объемными заместителями слабо взаимодействуют с частицами никеля вследствие возникающих стерических затруднений [84, 85]. В результате активность биметаллического катализатора становится функцией не только электрофильности субстратов, но и их способности к адсорбции, а необычный порядок активности субстратов на биметаллическом катализаторе NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть связан с разнонаправленным действием указанных эффектов.

Таким образом, необычные свойства катализаторов, полученных методом ЛЭД, по сравнению с известными системами, приготовленными традиционными методами, проявились также в жидкофазном процессе окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода.

#### *CoPd- и CoPt-катализаторы на цеолитных носителях*

Известно, что совместное использование оксидов Co и благородных металлов позволяет создавать эффективные катализаторы окисления CO и метана [86, 87]. В настоящей работе мы использовали разные варианты синтеза CoPd- и CoPt-катализаторов, в которых подложкой служили два цеолита ZSM-5 с силикатными модулями Si/Al, составляющими 15 (Z) и 40 (Z\*) (табл. 11). Применяли как последовательное нанесение двух металлов с помощью ЛЭД, так и комбинированный метод, включающий химический путь введения катионов кобальта в каналы цеолита и ЛЭД для нанесения благородных металлов. Тестирование катализаторов в реакциях окисления CO и метана кислородом проводили в проточной установке при последовательном повышении и снижении температуры с использованием реакционных смесей следующих составов 1.0% CO, 1.0%

**Таблица 11.** Окисление CO на CoPd-катализаторах, приготовленных методом ЛЭД и комбинацией метода ЛЭД и химического синтеза на носителе ZSM-5 с силикатным модулем Si/Al = 15 (Z) и 40 (Z\*). Результаты приведены для цикла охлаждения

Метод синтеза	Катализатор	T <sub>10</sub> , °C	T <sub>50</sub> , °C	Конверсия CO, %	
				130°C	190°C
ЛЭД	0.02 мас. %Co/Z*	225	250	<1	4
	0.01 мас. %Pd/Z*	188	198	<1	60
	0.02 мас. %Co/0.01%Pd/Z*	178	205	3	30
ЛЭД + ХС	4.5 мас. %Co/Z	70	125	58	100
	0.01 мас. % Pd/Z	110	170	22	75
	0.01 мас. %Pd/4.5 мас. %Co/Z	70	130	58	100
	4.5 мас. %Co/0.01 мас. %Pd/Z	90	140	50	100

Примечание. Pd/Co/Z: первым наносили Co; Co/Pd/Z: первым наносили Pd.

**Таблица 12.** Окисление СО и метана на катализаторах на носителе ZSM-5 с силикатным модулем Si/Al = 15 (Z), в которых платину наносили методом ЛЭД, а кобальт – методом пропитки по влагоемкости

Катализатор	Окисление СО				Окисление CH <sub>4</sub>			
	T <sub>10</sub>	T <sub>50</sub>	Конверсия при T, °С		T <sub>10</sub>	T <sub>50</sub>	Конверсия при 350°С	
			130	190			нагрев	охлаждение
0.01 мас. %Pt/Z	190	220	<1	15	440	>500	3	2
0.01 мас. %Pt/4.5 мас. %Co/Z	50	110	86	100	320	365	62	46
4.5 мас. %Co/0.01 мас. %Pt/Z	<50	90	88	100	260	350	68	50

Примечание. В случае Pt/Co/Z первым наносили Co; в случае Co/Pt/Z первым наносили Pt. Конверсия и температуры достижения 10 и 50% конверсии реагентов (T<sub>10</sub> и T<sub>50</sub>, °С) приведены для цикла охлаждения.

O<sub>2</sub>, 98% He и 0.4% CH<sub>4</sub>, 24% O<sub>2</sub> 75.6% N<sub>2</sub>, соответственно.

Катализаторы сравнивали на основании значений температур 10%-ной и 50%-ной конверсии СО или метана (T<sub>10</sub> и T<sub>50</sub>) и конверсии при заданных температурах. Результаты сравнительных испытаний катализаторов в окислении СО и CH<sub>4</sub> приведены в табл. 11 и 12.

#### Последовательное нанесение Co и Pd

Содержание металлов, нанесенных методом ЛЭД, составляло 0.02 мас. % Co и мас. 0.01% Pd. Из табл. 11 видно, что монометаллический катализатор Co/Z\* (ЛЭД) по активности в окислении СО (T<sub>10</sub> = 225°С) сравним с никелевым ЛЭД-катализатором Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 11) и значительно уступает Pd/Z\*(ЛЭД)-образцу. Совместное действие Co- и Pd-наночастиц на поверхности Co/Pd/Z\*-катализатора проявляется в катализе окисления СО только при относительно низких (<200°С) температурах: 10% конверсия СО на биметаллических системах достигается при температуре на 10°С ниже, чем на монометаллическом Pd/Z\*, и значительно ниже, чем на монометаллическом Co/Z\* ЛЭД-катализаторе (табл. 11).

#### Комбинированный синтез CoPd- и CoPt-катализаторов

Синтез катализаторов проводили двумя путями, один из которых (А) включал химическое введение катионов Co в структуру цеолита путем пропитки по влагоемкости водным раствором ацетата кобальта (ХС), как описано в [7], и нанесение Pd или Pt – методом ЛЭД на полученный материал, а другой путь (Б) подразумевал обратную последовательность нанесения благородных металлов и кобальта [73]. Содержание Co во всех образцах составляло 4.5, а Pd и Pt – 0.01 мас. %.

Ранее показано [7, 88], что катализаторы Co/ZSM-5, полученные методом пропитки по влагоемкости при отношении Co/Al < 1, характеризуются высокими значениями активности в

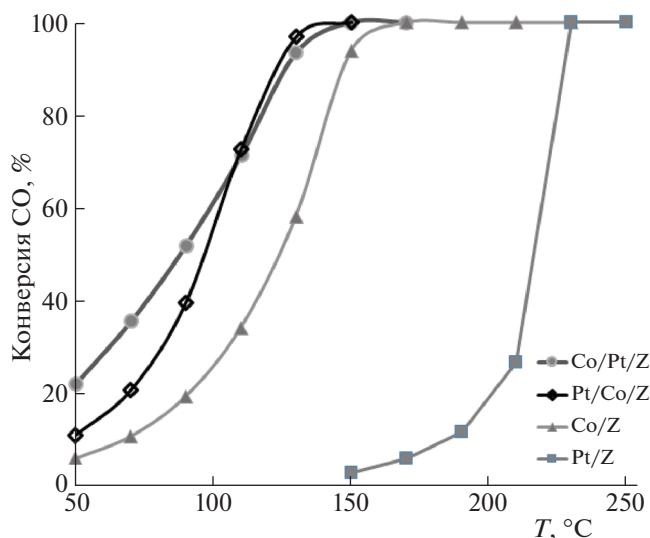
окислении СО кислородом при низких температурах. Кобальт в таких системах находится в основном в виде заряженных оксокаатионных комплексов [Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>]<sup>n+</sup> (n = 1, 2) в каналах цеолита. Содержание оксида кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, быстро теряющего активность, на поверхности цеолита в этих условиях минимально.

Из табл. 11 видно, что химически синтезированный CoZ обеспечивает низкие значения T<sub>10</sub> и T<sub>50</sub> и высокую конверсию СО уже при 130°С, он значительно превосходит по этим параметрам образец CoZ\*, полученный методом ЛЭД, а также монометаллические палладиевые катализаторы на различных носителях, полученные разными методами (рис. 13, 14). Биметаллические катализаторы Pd/Co/Z (А) и Co/Pd/Z (Б) обладали схожими каталитическими свойствами и не превосходили по активности Co/Z, синтезированный химически.

Заметное улучшение эффективности Co-содержащих катализаторов, полученных химической модификацией цеолитов ацетатом кобальта, при введении наночастиц платины методом ЛЭД обнаружено в двух тестовых реакциях окисления СО и CH<sub>4</sub> (рис. 18 и табл. 12).

Монометаллические катализаторы на основе Pt, как отмечено выше, требуют значительно более высоких температур для окисления СО по сравнению с Pd/Z и, тем более, с Co/Z (ХС). Так, при 130°С конверсия СО в присутствии обоих монометаллических катализаторов не превышала нескольких процентов. Однако при использовании биметаллических катализаторов Pt/Co/Z и Co/Pt/Z конверсия СО достигает 100% при 190°С.

Как видно из рис. 18 и табл. 12, активность биметаллических катализаторов в двух изученных реакциях практически не зависит от последовательности введения компонентов. Окисление метана кислородом на таких образцах начинается при необычно низких для этого процесса температурах (~200°С), а конверсия при 350°С превышает 60%.



**Рис. 18.** Зависимости конверсии CO от температуры для катализаторов на носителе ZSM-5 (Z): Co/Z – 4.5 мас. % Co (XC); Pt/Z – 0.01 мас. % Pt (ЛЭД), Pt/Co/Z – 0.01 мас. % Pt (ЛЭД)/4.5 мас. % Co (XC)/Z, Co/Pt/Z – 4.5 мас. % Co (XC)/0.01 мас. % Pt (ЛЭД)/Z, все кривые получены в режиме охлаждения.

## ВЫВОДЫ

Основные достоинства метода ЛЭД заключаются в следующем:

- равномерное заполнение внешней поверхности носителя наночастицами металла или оксида строго определенного размера;
- возможность регулировать степень заполнения поверхности носителя металлом путем изменения времени нанесения и геометрических характеристик носителя;
- независимость размера металлсодержащих частиц от природы носителя, степени заполнения поверхности или содержания металла;
- размер получаемых частиц палладия, платины, никеля составляет от 1 до 2 нм, т.е. находится в области значений, наиболее подходящих для осуществления каталитических процессов;
- сохранение структуры отдельных наночастиц в плотных и даже многослойных покрытиях, т.е. повышенная устойчивость наночастиц к агрегации.

При сохранении размера частиц электронное состояние металлов зависит, помимо природы металла и носителя, от поверхностной плотности частиц. В катализаторах со степенью покрытия поверхности носителя частицами металла, близкой к монослою наночастиц, а также в многослойных покрытиях даже при содержаниях металла ~0.01 мас. % в наночастицах сохраняется металлическое ядро, что практически недостижимо при химическом синтезе наночастиц. Кроме того, окисленные формы металлов в составе наночастиц ЛЭД восстанавливаются в более мягких условиях по сравнению с химически синтезированными образцами близкого состава. Это определяет особенности поведения наноструктурированных металлсодержащих катализаторов, полученных методом ЛЭД, в окислительно-восстановительных процессах и делает данный метод весьма полезным при разработке новых низкопроцентных катализаторов. Снижение содержания активной фазы до <0.01 мас. % без потери эффективности катализаторов особенно важно для катализа благородными металлами. Преимущества новых катализаторов на основе наночастиц Pd, Pt, Au, Ni, W, Mo, Co продемонстрированы на примерах экологически важных окислительно-восстановительных процессов. В их числе утилизация хлорорганических отходов путем гидродеchlorирования, окисление CO и метана, очистка нефтяного сырья путем окислительного обессеривания. Во всех случаях катализаторы ЛЭД не уступают, а в большинстве случаев превосходят по активности и/или стабильности известные катализаторы со значительно большим содержанием металлов, синтезированные химическими методами.

Введение сверхмалых количеств Pt методом ЛЭД также повышает стабильность малоустойчивых катализаторов на основе Co/Z (XC) [73]. Биметаллические PtCo-катализаторы не теряют активности в нескольких последовательных циклах окисления (CO и метана) в проточной системе.

Факт заметного улучшения каталитических свойств биметаллических образцов, синтезированных комбинацией метода ЛЭД и химического синтеза, оказался довольно неожиданным. Имеются многочисленные свидетельства того, что наночастицы металлов осаждаются методом ЛЭД на внешнюю поверхность носителя, а ионы кобальта наиболее активны в катализе, если они расположены внутри каналов цеолита в виде оксо-комплексов [7]. Казалось бы, что взаимодействия между компонентами каталитической системы в этом случае ожидать трудно. Однако усиление каталитических свойств CoPt-систем заставляет предполагать возможность взаимного влияния металлов на их электронное строение и свойства, что подтверждают предварительные данные РФЭС. Этот вопрос, безусловно, заслуживает дальнейшего детального изучения, но уже сейчас можно считать, что сочетание метода ЛЭД с традиционными химическими способами модификации цеолитов открывает новые возможности создания высокоэффективных катализаторов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90024 с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития Московского университета.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu J., Nan J., Zeng H. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 402. P. 330.
2. Hong S., Lee H., Yeo J. et al. // *Nano Today*. 2016. V. 11. № 5. P. 547.
3. Zhang J., Chaker M., Ma D. // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 489. P. 138.
4. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А. и др. // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. № 8. С. 718. Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83. № 8. P. 718.
5. Dal Santo V., Gallo A., Naldoni A. et al. // *Catal. Today*. 2012. V. 197. № 1. P. 190.
6. Cai F., Yang L., Shan S. et al. // *Catalysts*. 2016. V. 6. № 7. P. 96.
7. Shilina M.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 223. P. 287.
8. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I. // *Appl. Catal. B Environ.* 2017. V. 208. P. 116.
9. Vedyagin A.A., Plyusnin P.E., Rybinskaya A.A. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 102. P. 196.
10. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O. et al. // *Top. Catal.* 2017. V. 60. № 1–2. P. 152.
11. Qiao B., Wang A., Yang X. et al. // *Nat. Chem.* 2011. V. 3. № 8. P. 634.
12. Qiao B., Liang J.-X., Wang A. et al. // *Nano Res.* 2015. V. 8. № 9. P. 2913.
13. Liu L., Corma A. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 10. P. 4981.
14. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O. et al. // *Appl. Catal. B Environ.* 2011. V. 103. № 3–4. P. 397.
15. Kozhev V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 2000. V. 18. № 3. P. 1402.
16. Кожевин В.М., Ростовщикова Т.Н., Явсин Д.А. и др. // *Докл. АН*. 2002. Т. 387. № 6. С. 785.
17. Ростовщикова Т.Н., Явсин Д.А., Смирнов В.В. и др. // *Кинетика и катализ*, 2003. Т. 44. № 4. С. 607.
18. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhev V.M. et al. // *Appl. Catal. A: General*, 2005. № 296. P. 70.
19. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A. et al. // *Catalysis Today*, 2005. № 105. P. 344.
20. Невская С.М., Николаев С.А., Носков Ю.Г. и др. // *Кинетика и катализ*. 2006. Т. 47. № 4. С. 657. Nevskaya S.M., Nikolaev S.A., Noskov Yu.G. et al. // *Kinet. Catal.* 2006. V. 47. № 4. P. 638.
21. Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Качевский С.А. и др. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 5. С. 784. Lokteva E.S., Rostovshchikova T.N., Kachevskii S.A. et al. // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. № 5. P. 748.
22. Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Lokteva E.S. et al. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, ed. E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans Elsevier, 2010. P. 263.
23. Gurevich S.A., Kozhev V.M., Yassievich I.N. et al. In: “Physico-chemical phenomena in thin films and at solid surfaces”, Volume: Thin films and nanostructures, ed. L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin, O.J. Ilegbusi, Elsevier Inc., 2007 Amsterdam: Elsevier, V. 34. P. 726–754.
24. Кожевин В.М., Явсин Д.А., Ильющенко Д.С. и др. В кн.: “Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов”. Ред. Л.И. Трахтенберг, М.Я. Мельников. М.: Техносфера, 2016. С. 447–486.
25. Rostovshchikova Tatiana N., Lokteva Ekaterina S., Golubina Elena V. et al. In: *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy: Synthesis, Characterization and Application* / ed. Sadykov V. 2019. P. 61–97.
26. Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Nikolaev S.A. et al. In: *Catalysis: Principles, Types and Applications*. Nova Science Publishers Inc NY, United States of America, 2011. P. 245–306.
27. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I. et al. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000. P. 941.
28. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Серия “Химия”*. 2001. Т. 42. № 5. С. 325.
29. Воронцов П.С., Григорьев Е.И., Завьялов С.А. и др. // *Хим. физика*. 2002. Т. 21. № 2. С. 45.
30. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
31. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Качевский С.А. и др. // *Катализ в промышленности*. 2009. Т. 3. С. 47. Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Kachevskii S.A. et al. // *Catal. Ind.* 2009. V. 1. № 3. P. 214.
32. Lunin V., Smirnov V., Lokteva E. et al. *The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development*. Ed. A.M. Bahadir and G. Duca. Springer, Netherlands. 2009. P. 221.
33. Lokteva E.S., Peristy A.A., Kavalerskaya N.E. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2012. V. 84. № 3. P. 495.
34. Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Голубина Е.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 4. С. 812.
35. Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н. и др. // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54. № 5. С. 631. Kavalerskaya N.E., Lokteva E.S., Rostovshchikova T.N. et al. // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. № 5. P. 597.
36. Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Голубина Е.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 4. С. 812.
37. Голубина Е.В., Локтева Е.С., Маслаков К.И. и др. // *Рос. нанотехнологии*. 2017. Т. 12. № 1–2. С. 16.
38. Гуревич С.А., Ильющенко Д.С. // *Электрохимия*. 2017. № 53. С. 567.
39. Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2018. V. 90. № 11. P. 1685.
40. Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Маслаков К.И. и др. // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 10. С. 1575. Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Maslakov K.I. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. № 10. P. 1976.
41. Bryzhin A.A., Golubina E.V., Maslakov K.I. et al. // *ChemCatChem*. 2020. cctc.202000501. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000501>

42. Tkachenko O.P., Kustov L.M., Nikolaev S.A. et al. // Top. Catal. 2009. V. 52. № 4. P. 344.
43. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 7. P. 2717.
44. Biesinger M.C., Payne B.P., Lau L.W.M. et al. // Surf. Interface Anal. 2009. V. 41. № 4. P. 324.
45. D'Addato S., Grillo V., Altieri S. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2011. V. 23. № 17. P. 175003.
46. Li G., Hu L., Hill J.M. // Appl. Catal. A Gen. 2006. V. 301. № 1. P. 16.
47. Gatin A.K., Grishin M.V., Gurevich S.A. et al. // Nanotechnologies Russ. 2015. V. 10. № 11–12. P. 850–857. Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 11–12. С. 1.
48. Pillo T., Zimmermann R., Steiner P. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. № 19. P. 3987.
49. Mansour A.N. // Surf. Sci. Spectra. 1994. V. 3. № 3. P. 231.
50. Liu J.J. // ChemCatChem. 2011. V. 3. № 6. P. 934
51. Saveleva V.A., Papaefthimiou V., Daletou M.K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 29. P. 15930.
52. Kovtunov K.V., Barskiy D.A., Salnikov O.G. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 7. P. 875.
53. Li Q., Wang K., Zhang S. et al. // J. Mol. Catal. A Chem. 2006. V. 258. № 1–2. P. 83.
54. Pakharukova V.P., Pakharukov I.Y., Bukhtiyarov V.I. et al. // Appl. Catal. A Gen. 2014. V. 486. P. 12.
55. Ammendola P., Barbato P.S., Lisi L. et al. // Surf. Sci. 2011. V. 605. № 19–20. P. 1812.
56. Kang M., Bae Y.-S., Lee C.-H. // Carbon N. Y. 2005. V. 43. № 7. P. 1512.
57. Weatherup R.S., Bayer B.C., Blume R. et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. № 10. P. 4154.
58. Bayer B.C., Bosworth D.A., Michaelis F.B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 39. P. 22571.
59. Teschner D., Borsodi J., Wootsch A. et al. // Sci. 2008. V. 320. № 5872. P. 86.
60. Teschner D., Vass E., Havecker M. et al. // J. Catal. 2006. V. 242. № 1. P. 26.
61. Gabasch H., Hayek K., Klötzer B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 22. P. 7957.
62. Николаев С.А., Голубина Е.В., Кустов Л.М. и др. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 3. С. 326. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Kustov L.M. et al. // Kinet. Catal. 2014. V. 55. № 3. P. 311.
63. Royer S., Duprez D. // ChemCatChem. 2011. V. 3. № 1. P. 24.
64. Spronsen M.A., Frenken J.W.M., Groot I.M.N. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 4347.
65. McClure S.M., Goodman D.W. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 469. № 1–3. P. 1.
66. Allian A.D., Takanabe K., Fujidala K.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 12. P. 4498.
67. Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V. et al. // Appl. Catal. B Environ. 2010. V. 97. № 1–2. P. 57.
68. An K., Alayoglu S., Musselwhite N. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 44. P. 16689.
69. Zhao Z.-J., Li Z., Cui Y. et al. // J. Catal. 2017. V. 345. P. 157.
70. Deng J., Song W., Jing M. et al. // Catal. Today. 2020. V. 339. P. 210.
71. Гордон Е.Б., Карабулин А.В., Матюшенко В.И. и др. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 4. С. 305. Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I. et al. // High Energy Chem. 2016. V. 50. № 4. P. 292.
72. Duprat F. // Chem. Eng. Sci. 2002. V. 57. № 6. P. 901.
73. Losch P., Huang W., Vozniuk O. et al. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 6. P. 4742.
74. Шилина М.И., Ростовицкова Т.Н., Кротова И.Н. и др. Сборник тезисов “Современная химическая физика”. 2019. С. 274.
75. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V. et al. // Catal. Today. 2020. In press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.061>
76. Shirakawa S., Osaki M., Nagai Y. et al. // Catal. Today. 2017. V. 281. P. 429.
77. Hou R., Yu W., Porosoff M.D. et al. // J. Catal. 2014. V. 316. P. 1.
78. Ahmed M.S., Jeon S. // ACS Catal. 2014. V. 4. № 6. P. 1830.
79. Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 23. № 7. С. 63.
80. Krstajic N., Jovic V., Gajickrstajic L. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 14. P. 3676.
81. Zhang B., Jiang Z., Li J. et al. // J. Catal. 2012. V. 287. P. 5.
82. Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K. et al. // Appl. Catal. B Environ. 2019. V. 257. P. 117938.
83. Craven M., Xiao D., Kunstmann-Olsen C. et al. // Appl. Catal. B Environ. 2018. V. 231. P. 82.
84. Park J.G., Ko C.H., Yi K.B. et al. // Appl. Catal. B Environ. 2008. V. 81. № 3–4. P. 244.
85. Ma X., Sprague M., Song C. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. № 15. P. 5768.
86. Hassan H.M.A., Betiha M.A., Elshaarawy R.F.M. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 402. P. 99.
87. Shen J., Hayes R.E., Semagina N. // Catal. Today. In press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.041>
88. Shilina M., Udalova O., Krotova I. et al. // ChemCatChem. 2020. V. 12. № 9. P. 2556.

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.128

СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ  
АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ В ИЗБЫТКЕ КИСЛОРОДА

© 2021 г. В. А. Садыков<sup>a,b,\*</sup>, В. А. Матышак<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

<sup>b</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>c</sup> Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

\*e-mail: [vasadykov@mail.ru](mailto:vasadykov@mail.ru)

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

В данном обзоре представлен анализ результатов работ, проведенных с активным участием В.В. Лунина в области селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода. С помощью уникальной совокупности спектральных и кинетических методов установлены основные характеристики механизма реакций, включающего ключевую стадию взаимодействия нитрит-нитратных комплексов с углеводородами. Таким образом создана основа для решения проблемы дизайна активных компонентов катализаторов данных процессов, обеспечивающих высокие покрытия нитрит-нитратных комплексов в условиях реального катализа, высокие скорости активации углеводородов на таких центрах и их эффективное взаимодействие с нитрит-нитратными комплексами. Это было достигнуто путем изменения типа катиона переходного металла на поверхности носителя, его ближайшего координационного окружения и степени кластерирования, а также основности носителя. Для активных компонентов на основе катионов меди, кобальта, никеля и железа и таких носителей как высококремнистые цеолиты, частично стабилизированный диоксид циркония, пилларированные диоксидом циркония природные глины и каркасные фосфаты циркония, в том числе промотированные серебром или платиной, такой подход позволил обеспечить высокую активность, селективность и стабильность в целевых реакциях в реальных условиях. Для практического использования этих активных компонентов были разработаны методы их нанесения на блочные носители сотовой структуры или формовки в виде блоков с использованием связующих, что создало эффективные катализаторы, защищенные патентами РФ.

**Ключевые слова:** оксиды азота, селективное восстановление углеводородами, механизм реакций, интермедиаты, дизайн катализаторов, катионы переходных металлов, платина, серебро, цеолиты, столбчатые глины, мезопористый диоксид циркония, блочные катализаторы сотовой структуры, эффективность и стабильность

DOI: 10.31857/S0044453721030195

## ВВЕДЕНИЕ

Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, направленные на создание новых каталитических процессов удаления оксидов азота из отходящих газов автотранспорта и промышленных предприятий, способных заменить дорогостоящий процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком, имеют большое значение для защиты окружающей среды. Для выбросов с большим избытком кислорода, такие как отходящие газы дизельных двигателей, ТЭЦ и др., привлекательной альтернативой может быть процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами (СКВ-УВ), независимо открытый Ивamoto [1, 2] и Хелдом [3, 4]. К настоящему

времени известны сотни публикаций и патентов по данным реакциям, которые частично обобщены в ряде обзоров [5–11]. В настоящем обзоре представлен анализ результатов совместных работ по данному направлению с начала 90-х годов 20-го века Института катализа СО РАН, Института химической физики, Института нефтехимического синтеза и Химического факультета МГУ с активным участием В.В. Лунина и сотрудников его лаборатории, которые внесли огромный вклад в исследование, в том числе, в рамках международного сотрудничества с европейскими учеными (Джулиан Росс из Ирландии и др.) [12–65]. При разработке новых катализаторов использовался системный иерархический подход, базирующийся на установлении основных закономер-

ностей механизма этих реакций и природы активных центров поверхности для базовых типов катализаторов (катион-замещенных цеолитов, нанесенных оксидных систем, в том числе промотированных металлами платиновой группы, столбчатых глин), с использованием полученной информации для оптимизации состава и структуры активного компонента. Заключительный этап был связан с разработкой основ технологии приготовления блочных катализаторов для данных процессов.

Детальные, в том числе *in situ*, исследования механизма реакций с использованием в качестве восстановителей как парафинов, так и олефинов показали [12–23, 29, 40, 55, 56], что для систем, содержащих катионы переходных металлов, которые позволяют обеспечить высокую эффективность удаления оксидов азота при больших нагрузках в реальных условиях выбросов, ключевыми интермедиатами являются прочносвязанные нитрит-нитратные комплексы, локализованные на координационно-ненасыщенных центрах поверхности. Кроме того, была показана важность стадии активации углеводородов, протекающих как с непосредственным участием нитрит-нитратных комплексов, так и без их участия. Показано, что комбинация некоторых катионов переходных металлов с платиной или серебром позволяет обеспечить сопряжение между стадиями активации оксидов азота и углеводородов, что обеспечивает эффективное образование нитроорганических соединений – интермедиатов, содержащих азот, углерод и кислород. Превращение этих интермедиатов через цепочку последовательных и параллельных стадий, в том числе с участием кислотных центров поверхности, хотя и не лимитирует процесс, однако, влияет на селективность образования нежелательного побочного продукта – закиси азота [22]. Данные результаты позволили сформулировать основные требования к свойствам активных центров, включая их пространственное распределение на носителе.

В исследованиях большое внимание было уделено активным компонентам на основе катион-замещенных цеолитов со структурой типа ZSM-5 и нанесенным на оксид алюминия катионам переходных металлов – меди и кобальта [12–26, 58]. Это позволило выявить роль кластерирования катионов переходных металлов – меди и кобальта на таких носителях, кислотности носителей, а также выработать подходы к стабилизации кластеров в структуре цеолита и самого цеолита в гидротермальных условиях путем введения щелочноземельных катионов [27, 28].

Несмотря на определенные успехи в стабилизации структуры и каталитической активности цеолитсодержащих катализаторов для рассматриваемых процессов, термодинамическая неста-

бильность структуры цеолита неизбежно приводит к ограниченному сроку службы таких систем вследствие их деалюминирования, особенно если в процессе эксплуатации возможны перегревы. Поиск новых систем, обладающих стабильностью в условиях реальных выбросов, содержащих воду и диоксид серы, позволил остановиться на системах, содержащих катионы циркония, как наиболее перспективных для создания практических катализаторов. Такие системы включают в себя мезопористые катализаторы на основе частично стабилизированного диоксида циркония [29–37, 53], ультрамикropористые глины, пилларированные наночастицами диоксида циркония [36–49, 55, 57, 59, 61], и комплексные каркасные фосфаты циркония, с нанесенными или внедренными в каркас катионами переходных металлов [50–52]. Были разработаны основные подходы к синтезу таких систем с заданными пористой структурой, текстурой, фазовым составом и свойствами центров поверхности с использованием методов золь–гель-синтеза и механической активации смеси твердых солей с последующей гидротермальной обработкой, в том числе в присутствии ПАВ, а также к пилларированию природных алюмосиликатов – глин полиядерными гидроксокомплексами циркония контролируемого размера. Генезис этих систем был изучен с помощью комплекса современных структурных и спектральных методов.

Для этих перспективных систем были разработаны процедуры нанесения наноструктурированных активных компонентов, состоящих из катионов переходных металлов (их кластеров) с фиксированными на них кластерами металлов платиновой группы, и свойства таких компонентов были детально охарактеризованы. Оптимальные катализаторы были сформованы в виде блоков сотовой структуры или нанесены на различные блочные носители. В реалистических условиях, при нагрузках до 100 тыс. обратных часов, при использовании в качестве восстановителей пропана, пропилена или декана, эти катализаторы обеспечивают удаление до 80% оксидов азота без заметного образования закиси азота и без потери активности во времени. Эти катализаторы защищены рядом российских патентов [27, 28, 37, 48, 49].

В обзоре будут представлены основные аспекты данных работ с акцентом на наиболее значимые и оригинальные моменты.

**Таблица 1.** Отнесение ИК-полос поглощения в области нитрит-нитратных комплексов [15, 29, 62]

Система	Положение полосы поглощения, см <sup>-1</sup>	Изотопный сдвиг*, см <sup>-1</sup>	Отнесение
CuZSM-5 Si/Al = 25, 2.8% Cu [15]	1630	80	мостиковый или бидентатный нитрат
	1570	70	то же
	1510	60	нитрит
	1244, 1279 (weak)	—	нитрит и/или нитрат
CoZSM-5 Si/Al = 12, 2.3% Co [15]	1610	60	нитрит
	1600	50	нитрит
	1575, 1450	70	мостиковый или бидентатный нитрат
	1353, 1265 (weak)	—	нитрит или нитрат
Дисперсный ZrO <sub>2</sub> (прокален при 500°C, тетрагональная фаза) [29]	1600–1612	—	мостиковый нитрат
	1590–1584	—	бидентатный нитрат
	1562–1556	—	монодентатный нитрат
	1290–1244	—	нитрат
	1300–1360	—	нитрит
	1190	—	нитрит
Zr-PILC [62]	1617	—	мостиковый нитрат
	1257	—	
	1588	—	бидентатный нитрат
	1248	—	

\* Отвечает полному замещению на <sup>15</sup>N и <sup>18</sup>O для всех атомов азота и кислорода.

## 1. ОСНОВНЫЕ ДЕТАЛИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ В ИЗБЫТКЕ КИСЛОРОДА

### 1.1. Поверхностные формы оксидов азота

Установлено, что при адсорбции NO(NO + O<sub>2</sub>) на поверхности катализаторов образуются несколько типов поверхностных соединений, такие как нитрозилы, нитриты и нитраты. По данным ТПД и ИК-экспериментов нитрозилы являются слабосвязанными и десорбируются с поверхности при температурах порядка 100–200°C. Наблюдаемый в этой области пик выделения NO<sub>2</sub> относится к разложению нитритных комплексов. Высокотемпературный (400–500°C) пик выделения NO отнесен к разложению прочно связанных поверхностных комплексов, таких как нитраты. Так же, как и в случае низкотемпературного пика NO<sub>2</sub>, высокотемпературный пик NO<sub>2</sub> отнесен к разложению более прочносвязанных нитритных комплексов. С ростом содержания введенных в носитель (цеолит, столбчатая глина, оксид алюминия или циркония) катионов металла доля нитратных комплексов увеличивается (до 1% монослоя), а нитритных уменьшается. Следовательно, при температурах реального катализа ~300–400°C поверхностная концентрация нитрозильных комплексов мала, и комплексы этого типа не

могут принимать значительного участия в реакции СКВ. Из этого следует, что интермедиатами реакции СКВ на образцах с высоким содержанием активного компонента являются прочносвязанные нитратные комплексы, но в других случаях возможно участие и нитритных комплексов.

На основании данных ИК-спектроскопии с использованием изотопзамещенного оксида азота <sup>15</sup>N<sup>18</sup>O и теоретических расчетов была предложена структура нитратных комплексов, которые являются бидентатными с изолированным NO-фрагментом (табл. 1).

Необходимо отметить отсутствие монодентатных нитратов для наночастиц диоксида циркония в столбчатых глинах, состоящих из тетрамеров Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub> и их димеров Zr<sub>8</sub>(OH)<sub>m</sub> что, очевидно, связано со спецификой их структуры, в частности, доминированием мостиковых гидроксильных групп и сильным взаимодействием с алюмосиликатными слоями [59].

### 1.2. Реакционная способность и маршруты трансформации нитрит-нитратных комплексов

Поскольку для установления механизма каталитической реакции ключевым критерием является сопоставление скорости каталитической реакции со скоростью образования продукта из потенциального интермедиата в идентичных

**Таблица 2.** Скорости выделения азота (молек./ $(\text{м}^2 \text{ с})$ ) под воздействием смесей с пропаном, рассчитанные из разных данных в стационарных и нестационарных условиях. Смесь 0.1% NO + 0.1% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 1% O<sub>2</sub> в He, 210°C

Образец	$v_1 \times 10^{-13}$	$v_2 \times 10^{-13}$	$v_3 \times 10^{-13}$	$v_4 \times 10^{-13}$
Cu/ZSM-5	0.5	0.5	1.8	1.8
Co/ZSM-5	0.3	1	0.8	<0.1

Обозначения:  $v_1$  – скорость стационарного катализа,  $v_2$  – скорость из данных ИК-фурье C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>,  $v_3$  – скорость из импульсной подачи C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>,  $v_4$  – скорость из импульсной подачи C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

**Таблица 3.** Скорости выделения азота (мол./ $(\text{м}^2 \text{ с})$ ) под воздействием смесей с метаном на Cu/ZSM-5 и Co/ZSM-5, рассчитанные из разных данных при 280°C

Образец	$v_1 \times 10^{-12}$	$v_2 \times 10^{-12}$	$v_3 \times 10^{-13}$	$v_4 \times 10^{-13}$
Cu/ZSM-5	8 (410°C)	4	2	1
Co/ZSM-5	20	140	1.3	1.3

Обозначения:  $v_1$  – скорость стационарной реакции,  $v_2$  – скорость из данных ИК-фурье CH<sub>4</sub>,  $v_3$  – скорость из импульсной подачи CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>,  $v_4$  – скорость из импульсной подачи CH<sub>4</sub>.

условиях [64, 65], в наших исследованиях для широкого круга катализаторов было проведено систематическое сопоставление стационарных скоростей реакций селективного восстановления оксидов азота различными углеводородами со скоростями превращения нитратных комплексов под воздействием углеводородов в смеси с кислородом или без него (с использованием ИК-фурье-спектроскопии и вакуумных или проточных ячеек) и скоростями образования целевого продукта – азота под воздействием импульса смеси, содержащей углеводород, в том числе с кислородом (проточные микрокаталитические установки) [12–26, 29, 33, 38, 61–65]. Во всех случаях скорость превращения поверхностных нитратов хорошо описывалась уравнением первого порядка по их концентрации. Комбинация полученных констант скоростей поверхностной трансформации нитратов с данными по поверхностной концентрации, полученными методом ТПД для этих образцов, позволила рассчитать максимальную скорость расходования поверхностных нитратов, нормированную на выделение молекулярного азота при этих условиях. В качестве примера в табл. 2 приведены значения скоростей выделения продукта – молекулярного азота, рассчитанные из данных различных экспериментов для катализаторов на основе цеолита ZSM-5 при использовании в качестве восстановителя пропана [15, 23]. Близость скоростей превращения нитратных

комплексов и скоростей каталитической реакции показывает, что нитратные комплексы действительно являются ключевыми интермедиатами. Причем активность катализатора Cu-ZSM-5 практически не изменяется при введении кислорода в смесь для титрования, в то время как катализатор Co-ZSM-5 при использовании смеси, содержащей только пропан, показал низкую активность, скорость выделения азота составила  $\sim 0.1 \times 10^{13}$  мол. NO/ $(\text{м}^2 \text{ с})$ , а при использовании смеси содержащей кислород скорость оказалась в несколько раз выше. Это факт можно объяснить тем, что при отсутствии кислорода в газовой фазе часть наиболее реакционноспособных поверхностных комплексов реагирует с пропаном давая NO, а при наличии кислорода более быстрым является маршрут трансформации с образованием молекулярного азота. Наиболее сильно это выражено для системы Co-ZSM-5.

Для катионзамещенных цеолитов титрование нитратных комплексов метаном также показало их эффективное взаимодействие, приводящее к образованию азота (табл. 3).

Как видно из данных этой таблицы, в случае системы Co/ZSM-5 наблюдается близость значений скоростей образования азота, определенных из данных различных экспериментов. Это является доказательством того, что стадия взаимодействия прочносвязанных поверхностных нитратов с метаном является скоростью-определяющей стадией процесса селективного восстановления. Для системы Cu/ZSM-5, по-видимому, лимитирующей стадией является другой процесс. Также можно заметить, что для системы Cu/ZSM-5 скорость выделения азота, определенная из данных импульсных экспериментов, намного превосходит скорость стационарного катализа что, по-видимому, объясняется тем, что в промежутках между импульсами, порядка 4 мин, происходит выделение NO, который впоследствии превращается в молекулярный азот с участием органических интермедиатов на поверхности.

Превращение нитратных комплексов под воздействием пропилена было детально исследовано как для диоксида циркония, так и глины со столбиками из ZrO<sub>2</sub>, в том числе с нанесенными активными компонентами [62]. Как следует из этих данных, и для таких систем скорости превращения нитратных комплексов и каталитической реакции близки, что указывает на ключевую роль данных интермедиатов и в этом случае.

Очевидное увеличение реакционной способности нитратных и нитроорганических комплексов в ряду ZrO<sub>2</sub>–ZrPILC–Pt, Cu/ZrPILC указывает на важную роль, которую играют платина и медь в активации NO и углеводородов с образованием нитрит-нитратов, оксигенатов и трансформации C,N,O-содержащих интермедиатов в



окислительно-восстановительных стадиях, что будет рассмотрено далее. Близкие константы стадий трансформации нитратных комплексов и нитроорганических соединений (табл. 4) предполагают, что каталитическая реакция может контролироваться обоими стадиями.

### 1.3. Маршруты трансформации нитрит-нитратных комплексов и нитроорганических соединений

Детальный анализ данных ИК-спектроскопии, полученных как в стационарных условиях проведения реакций, так и в процессе титрования адсорбированных нитрит-нитратных комплексов углеводородами в смеси с кислородом, адсорбции углеводородов из смеси с кислородом и их взаимодействия со смесью кислорода и NO, адсорбции нитроорганических соединений, в том числе с использованием изотопзамещенных молекул NO позволил установить скорости и маршруты трансформации различных поверхностных соединений и сформулировать схемы механизма реакций. В качестве типичного примера на рис. 1 приведена динамика изменения интенсивностей полос поглощения в процессе титрования нитратных комплексов для катализатора Cu-ZSM-5 [15].

Скорость накопления органических нитратов имеет первый порядок по отношению к поверхностным нитратам с сопоставимой скоростью превращения, в то время как скорость накопления кетена имеет второй порядок. В табл. 5–7 приведены спектральные характеристики поверхностных комплексов для различных катализаторов.

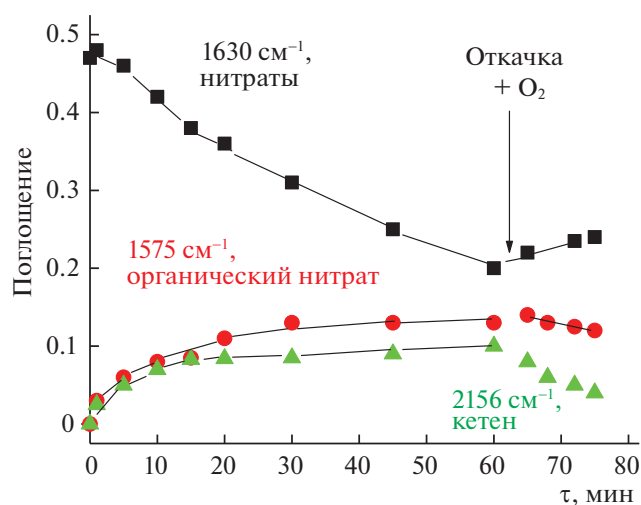
Было показано, что нанесение Pt и Cu на ZrO<sub>2</sub>-столбцы в составе столбчатой глины приводит лишь к количественным отличиям в адсорбционных и каталитических свойствах в реакции селективного восстановления оксидов азота пропиленом в избытке кислорода по сравнению с немодифицированными столбцами ZrO<sub>2</sub>. Как и на немодифицированной столбчатой глине, в спектрах присутствуют мостиковый и бидентатный нитратные комплексы, причем концентрация нитратных комплексов на Pt,Cu/столбчатой глине выше при прочих равных условиях. При взаимодействии с реакционной смесью 0.2 об. % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 2.5 об. % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> на поверхности Pt,Cu/столбчатой глины присутствуют три типа комплексов: изопророксидный комплекс, координационно-связанный ацетон и ацетат. Однако, нанесение на столбцы из ZrO<sub>2</sub> Pt и Cu приводит к значительноному понижению температуры существования изопророксидного комплекса. Кроме того, на Pt,Cu/столбчатой глине концентрация ацетатных комплексов существенно выше, чем на немодифицированной глине. На модифицированных

**Таблица 4.** Характеристики трансформации нитратных комплексов под воздействием пропилена на диоксиде циркония, глине со столбиками ZrO<sub>2</sub> (ZrPILC) и с нанесенным активным компонентом Pt + Cu (Pt,Cu/ZrPILC) [56, 62]

Образец	T, °C	k, мин <sup>-1</sup>	W × 10 <sup>-18</sup> , молек. мин <sup>-1</sup>	v × 10 <sup>-18</sup> , молек. мин <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> , мин <sup>-1</sup>
ZrO <sub>2</sub>	350	0.038	5	5.6	0.032
ZrPILC	250	0.035	2	1.8	0.040
Pt,Cu/ZrPILC	150	0.070	2.7	3	0.070

Обозначения: k – эффективная константа трансформации нитратных комплексов, W – скорость трансформации нитратных комплексов, v – скорость реакции, k<sub>1</sub> – эффективная константа трансформации поверхностных нитроорганических комплексов под действием смеси NO + O<sub>2</sub>.

столбцах ZrO<sub>2</sub> при относительно низких температурах изопророксидный и нитратные комплексы образуют на поверхности комплекс, близкий по строению к структуре адсорбированного динитропропана, который расходуется при взаимодействии с поверхностными нитратами. В отсутствие оксидов азота и кислорода в газовой фазе и при практически полном отсутствии нитратных комплексов на поверхности преобладает реакция разложения динитропропанового комплекса, которая приводит к образованию на поверхности ацетатных комплексов и аммиака. При повышенных температурах на модифицированных столбцах ZrO<sub>2</sub> ацетатный комплекс при взаимодействии с нитратными образует поверхностный нитрометановый комплекс, который при взаимо-



**Рис. 1.** Титрование нитратных комплексов на поверхности катализатора CuZSM-5 при 280°C смесью пропан + кислород (общее давление 8 Торр, O<sub>2</sub>/пропан = 10) в статической кювете с последующей откачкой и добавлением кислорода.

**Таблица 5.** Отнесение полос поглощения в спектрах после взаимодействия смеси 0.2% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 2.5% O<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> с поверхностью столбчатой глины Pt,Cu/ZrO<sub>2</sub>-PILC [56]

Положение п.п., см <sup>-1</sup>	Комплекс
1672, 1419, 1370, 1240	Координационно-связанный ацетон
1392, 1381, 1465, 1335, 2979, 2938, 2870	Изопропоксид
1555, 1445	Ацетат
1625	H <sub>2</sub> O <sub>адс</sub>
2047, 1830	Pt-CO <sub>адс</sub>

действию с поверхностными нитратами дает продукты реакции – молекулярный азот и CO<sub>2</sub>. Обнаруженные различия в формах активации реагентов и их термостабильности объясняют различия в активности немодифицированных и модифицированных наноразмерных столбцов ZrO<sub>2</sub> в составе столбчатой глины в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота пропиленом в избытке кислорода [22, 38, 55, 56].

Для систем Cu-ZSM-5 и Co-ZSM-5 была количественно оценена реакционная способность продуктов неполного превращения нитрометана в реакции с компонентами газовой смеси реакции СКВ, такими как кислород и NO [20, 23]. На основании полученных кинетических данных

сделано заключение о том что изоцианаты и меламин может выступать в роли интермедиатов реакции СКВ, причем в стадии их образования из нитрометана принимают участие протоны цеолитного каркаса. Продемонстрировано участие изоцианатов как интермедиатов процесса образования и разложения меламина. Показано влияние введенных катионов на реакционную способность образующихся интермедиатов, что согласуется с предположениями, сделанными выше.

На основании полученных данных были предложены схемы механизмов реакций селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода. В качестве примера на рис. 2 приведена такая схема для катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 [15, 20].

## 2. ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

### 2.1. Носители

Принимая во внимание приведенные выше результаты по исследованию механизма реакции СКВ УВ, понятие активного центра в данном обзоре означает координационно-ненасыщенный катион, на котором стабилизируются реакционноспособные формы реагентов (кислород, нитрит-нитратные комплексы), и который сам способен активировать молекулу углеводорода как Льюисовский кислотный центр. Поскольку даже

**Таблица 6.** Основные типы C,N,O-содержащих интермедиатов реакции селективного восстановления оксидов азота пропаном и пропиленом, обнаруженных с использованием ИК-спектроскопии

п.п., см <sup>-1*</sup>	Соединение	Тип колебаний	Катализатор	Восстановитель
2155 (2155, 2107)	кетен C=C=O	$\nu(C=O)$	CuZSM-5	пропан
1575 (1550)	нитропропан	$\nu_{as}(NO_2)$	Cu, CoZSM-5	пропан
1380 (1361)		$\nu_s(NO_2)$	(Pt + Cu)/ZrPILC	пропилен
1575	динитропропан	$\nu_{sNOO}$	(Pt + Cu)/ZrPILC	пропилен
1386		$\nu_{asNOO}$		
1435, 1340		$\delta C-H$		
2730, 2887, 2945, 2985		$\delta C-H$		
		$\nu C-H$		
1565 (1530)	нитропропан	$\nu_{as}(NO_2),$	ZrO <sub>2</sub>	пропилен
1380		$\nu_s(NO_2)$		
1593	нитропропан	$\nu_{as}(NO_2)$	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	пропилен
1328		$\nu_s(NO_2)$		
2180 (2140)	нитрил	$\nu(CN)$	CoZSM-5	пропан
2260 (2240)	изоцианат	$\nu(NCO)$	CoZSM-5	пропан
1662	нитритпропан	—	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	пропилен
2237	Cu <sup>+</sup> -NCO	$\nu(NCO)$	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	пропилен
2156	Cu <sup>0</sup> -CN	$\nu(CN)$	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	пропилен
1675, 1638	акролеин	$\nu(C=O),$ $\nu(C=C)$	(Pt + Cu)/ZrPILC	пропилен

\* В скобках положение п.п. для интермедиатов наблюдаемых при использовании изотопзамещенных <sup>15</sup>N<sup>18</sup>O молекул.

сами носители – диоксид циркония и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  способны обеспечивать достаточно высокие уровни конверсии оксидов азота при их селективном восстановлении углеводородами в высокотемпературной области, в том числе в присутствии воды в реакционной смеси, оказывающей даже положительное влияние для оксидноциркониевой системы [33, 37, 60], представляет несомненный интерес прокомментировать природу активных центров и для этих систем.

Для обоих оксидов было показано, что активация углеводородов протекает без участия нитрит-нитратных групп, по всей видимости, на льюисовских кислотных центрах – координационно-ненасыщенных катионах алюминия и циркония [12, 24, 29]. В значительной мере именно трудность активации углеводородов на подобных центрах объясняет необходимость высоких температур для проявления заметной каталитической активности этих оксидов. Для окиси алюминия наиболее вероятными центрами являются тетракоординированные катионы алюминия, проявляющие наибольшую кислотность. Такие катионы характерны для граней (100) и (111) оксида алюминия со шпинельной структурой [55]. Кроме того, подобные низкокоординированные центры могут возникать и на других гранях вследствие наличия дефектов. Активированные углеводородные фрагменты взаимодействуют с нитрит-нитратными группами, образуя органические нитропроизводные. Высокая термическая стабильность бидентатных нитратных комплексов (температура максимума десорбции  $\sim 500^\circ\text{C}$ ) [22] позволяет сохранять достаточно высокие покрытия поверхности этими ключевыми интермедиатами при температурах, когда активация углеводородов протекает достаточно легко, и, следовательно, обеспечить реализацию маршрута селективного восстановления. Торможение окисления углеводородов в присутствии оксида азота в смеси с кислородом для этих систем [24, 29] позволяет полагать, что нитратные комплексы также стабилизируются на координационно-ненасыщенных катионах поверхности.

Для высокодисперсных образцов диоксида циркония концентрация и свойства активных центров поверхности – координационно-ненасыщенных катионов  $\text{Zr}^{4+}$  могут быть изменены как за счет введения модифицирующих низкозарядных катионов [30–34], так и за счет изменения природы фазы (моноклинная, тетрагональная или кубическая) и размеров частиц [29, 41, 42].

Введение легирующих катионов (щелочноземельных металлов – кальция, стронция и бария, а также катионов алюминия) позволило не только стабилизировать фазу тетрагонального диоксида циркония и удельную поверхность образцов, но и изменять как концентрацию координационно-

**Таблица 7.** Отнесение полос поглощения в спектрах после взаимодействия смеси 0.2% NO + 0.2%  $\text{C}_3\text{H}_6$  +  $\text{N}_2$  с поверхностью столчатой глины (Pt + Cu)/ZrPILC при  $150^\circ\text{C}$  [56]

п.п., $\text{cm}^{-1}$	Комплекс	Отнесение	
1670	Координационно связанный ацетон	$\nu\text{C}=\text{O}$	
1420		$\delta_{\text{as}}-\text{CH}_3$	
1367		$\delta_{\text{s}}-\text{CH}_3$	
1240		$\nu\text{C}-\text{C}$	
2236	Изоцианат	$\nu\text{N}-\text{C}-\text{O}$	
1617	Мостиковый нитрат		
1257			
1588	Бидентатный нитрат		
1248			
1575	Нитроорганический комплекс (динитропропан или $\beta$ -нитропропилнитрит)	$\nu\text{NOO}$	
1386		$\nu\text{NOO}$	
1340		$\delta\text{C}-\text{H}$	
1435		$\delta\text{C}-\text{H}$	
2770		$\nu\text{C}-\text{H}$	
2890		$\nu\text{C}-\text{H}$	
2940		$\nu\text{C}-\text{H}$	
2985		$\nu\text{C}-\text{H}$	
3160		$\text{NH}_x$	$\nu\text{N}-\text{H}$

ненасыщенных центров, так и их свойства [30–33, 35]. При этом в большинстве случаев оптимальное количество промотора, приводящее к высокой плотности координационно-ненасыщенных центров поверхности, не превышает нескольких атомных процентов. Для катионов алюминия при их относительно больших (более 10%) содержаниях происходит частичное блокирование поверхности частиц диоксида циркония сегрегированными оксидно-алюминиевыми кластерами [35]. Для катионов кальция и стронция увеличение их содержания приводит к реконструкции поверхностного слоя частично стабилизированного диоксида циркония в перовскитоподобную структуру, что сопровождается падением поверхностной концентрации как Бренстедовских, так и Льюисовских кислотных центров и снижением активности в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота пропаном (табл. 8). В то же время, для более крупных катионов бария такая реконструкция энергетически невыгодна, поэтому активность растет с увеличением содержания данного катиона (табл. 8) [30–32].

Следует отметить, что сам процесс активации углеводородов на рассматриваемых оксидах вряд ли лимитирует процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота, по крайней мере, при относительно малых нагрузках. Наиболее очевидно этот вывод следует из сопоставления рядов удельных активностей катализаторов в

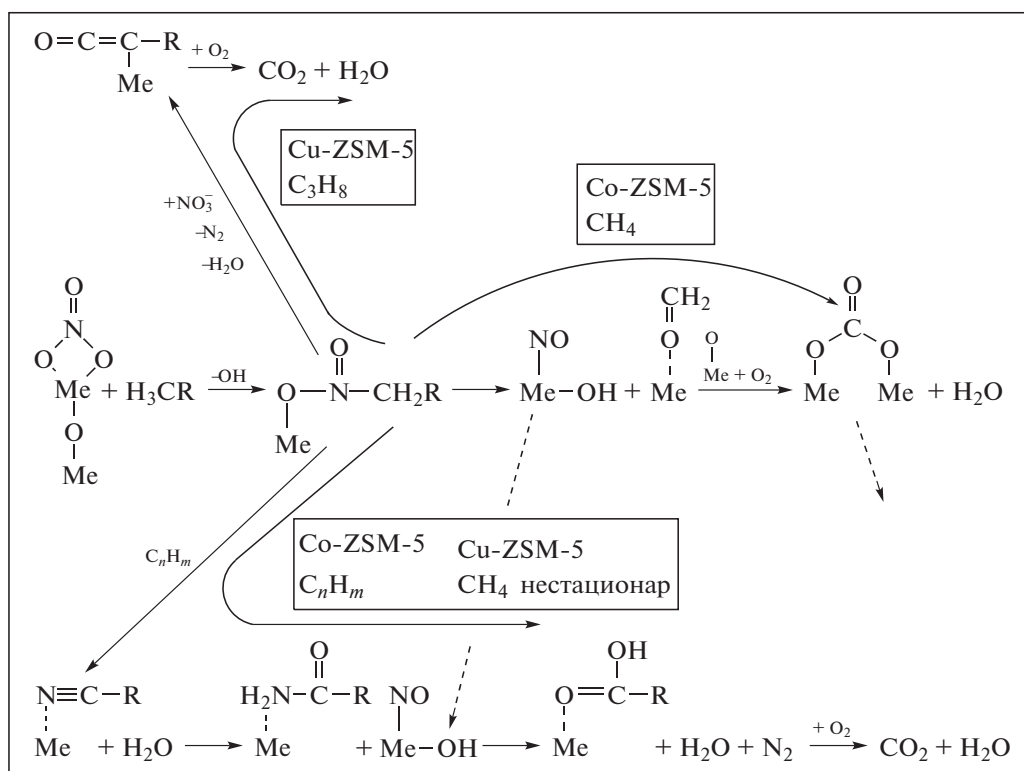


Рис. 2. Схема механизма реакций каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода для катализаторов на основе цеолитов ZSM-5.

реакции селективного восстановления оксидов азота и полного окисления [60]. При близких удельных скоростях полного окисления бутана активность оксида алюминия в реакциях СКВ ниже активности оксидов циркония более чем на порядок. Не исключено, что для этих систем общая скорость процесса может лимитироваться стадией образования нитрит-нитратных комплексов, скорость которой существенно зависит от природы координационно-ненасыщенных центров поверхности и их концентрации [29, 33].

2.2. Кластерирование катионов переходных металлов и реальная структура активного компонента на носителе

Для катионов переходных металлов на носителях – оксиде алюминия и оксиде циркония [29,

33, 35, 38–40, 60], а также введенных в катионзамещенные цеолиты и в столбчатые глины [15, 23, 24, 28, 49, 50, 56, 59–61], в сравнении с соответствующими носителями, область эффективной работы в реакциях селективного восстановления оксидов углеводородами обычно смещается к низким температурам. Это явление определенно коррелирует с увеличением скорости активации углеводородов по более эффективному окислительному маршруту с образованием радикалов или продуктов селективного окисления с участием кислорода, локализованного на катионах переходных металлов [15, 19, 22, 23, 29, 33, 60]. С другой стороны, более эффективное низкотемпературное селективное восстановление оксидов азота углеводородами на нанесенных катионах переходных металлов по сравнению с самими носителями коррелирует с меньшей прочностью

Таблица 8. Влияние содержания допирующего катиона на активность частично стабилизированного диоксида циркония реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота пропаном [30]

Константа скорости	Природа щелочноземельного катиона и его содержание (ат. %).									
	Ca				Sr			Ba		
	1.5	5	10	25	2	5	10	5	10	25
$k \times 10^3, 550^\circ\text{C}$	20	12	9	6	21	40	10	5	15	17

Примечание.  $[k] = \text{cm}^3/\text{M}^2 \cdot \text{c}$ ,  $W = kC_{\text{NO}} \cdot [C_{\text{NO}}] = \text{молек.}/\text{cm}^3$ .

связи и, следовательно, большей реакционной способностью нитрит-нитратных комплексов [12, 15, 22, 33]. Поэтому несомненно, что для данных систем активный центр представляет из себя катион переходного металла, причем реакционная способность локализованных на нем реагентов зависит от характера ближайшего окружения такого катиона, определяемого свойствами носителя и степенью кластерирования катионов на данном носителе.

Как правило, для оксида алюминия, в сравнении с другими указанными выше типами носителей, катионы переходных металлов проявляют заметную активность при более высоких температурах, причем при этом достигаются более высокие степени конверсии оксидов азота. Увеличение содержания катионов меди и никеля на оксиде алюминия приводит к низкотемпературному смещению максимума активности, однако, сама величина максимальной конверсии падает [29, 33, 38, 40]. Для данных систем увеличение содержания катионов переходных металлов на поверхности приводит к росту степени их кластерирования, вплоть до образования наночастиц дисперсных оксидов. Связанное с этим увеличение скорости нецелевой реакции глубокого окисления (сжигания) углеводородов приводит к падению содержания восстановителя в слое катализатора, что и рассматривается обычно как главная причина подобного явления. Действительно, массивные оксиды переходных металлов – хорошие катализаторы реакций глубокого окисления, практически не ведут реакции селективного восстановления оксидов азота углеводородами (см. обзоры [1–11]). Однако, для катионов кобальта повышение их содержания на поверхности оксида алюминия даже в области малых концентраций [34, 60] приводит к снижению удельной (на атом кобальта) скорости реакции селективного восстановления оксидов азота и скорости окисления пропана, причем даже в большей степени для последнего (табл. 9).

В то же время, для катионов меди и кобальта в структуре цеолита ZSM-5 (рис. 3) картина зависимости удельной активности от содержания введенных катионов меди или кобальта более сложная, определяемая температурой реакции. В то время как при 210°C с ростом содержания катионов наблюдается небольшое снижение активности, при 400°C наблюдается ее рост для обеих систем [15]. Поскольку при этом наблюдается снижение концентрации нитритных комплексов и рост концентрации нитратных [15], причем последние более прочно связаны (см. выше), наиболее простое объяснение заключается в том, что при более высоких температурах в реакционной среде на поверхности катализаторов доминируют нитратные комплексы, связанные с кластерами катионов переходных металлов, которые и опре-

**Таблица 9.** Восстановление NO и окисление пропана в ходе реакции СКВ NO на  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , состав газовой смеси: 0.1% NO, 0.13%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 1%  $\text{O}_2$  и остальное He, нагрузка 4000  $\text{ч}^{-1}$ . АКА рассчитана при 700 K [34]

Катализатор	АКА $\times 10^4$ , молек. NO/атом Co с	АКА $\times 10^4$ , молек. пропана/атом Co с
0.7% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	12.1	3.0
3.0% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.8	0.1

деляют активность катализаторов в этих условиях. Соответственно снижение низкотемпературной активности коррелирует со снижением покрытия поверхности нитритными комплексами, наиболее реакционноспособными в данных условиях.

Очевидно, такие особенности связаны со спецификой структуры кластеров катионов переходных металлов на поверхности различных носителей, зависящей как от природы катиона (энергии предпочтения к тем или иным координационным окружениям), так и от структуры поверхности носителя. Проблемы кластерирования катионов переходных металлов на поверхности носителей на основе оксида алюминия и диоксида циркония были рассмотрены на примерах оксидномедной, оксидноникелевой и оксиднокобальтовой систем.

Детальное исследование состояния катионов меди на оксиде алюминия и диоксиде циркония с использованием методов ТЕМ, РФЭС, ЭСДО, ЭПР, ИКС адсорбированной молекулы-теста CO позволило выделить несколько типов центров на поверхности оксидных носителей [53, 54, 58]. Они включают в себя изолированные катионы меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ); двумерные кластерные образования, локализованные на наиболее развитых гранях оксида алюминия типа (110); трехмерные кластеры со структурой типа NaCl, локализованные на слабо представленных гранях оксида алюминия типа (100), его неоднородностях типа поверхностных ступенек, а также на наиболее развитых гранях типа (111) кубического диоксида циркония. Концентрация изолированных катионов очень мала (не более нескольких процентов от монослоя) и быстро падает с ростом содержания активного компонента. Данные центры могут представлять собой катионы меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ), внедренные в катионные вакансии на поверхности носителя. В соответствии с данными ЭПР [54], они имеют координацию типа плоского квадрата или искаженно-октаэдра. Для катионов меди на поверхности оксида алюминия наиболее представлены плоские двумерные кластеры, которые покрывают основную часть поверхности шпинельного носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , представленную в основном гранями типа (110). Как следует из строения данных гра-

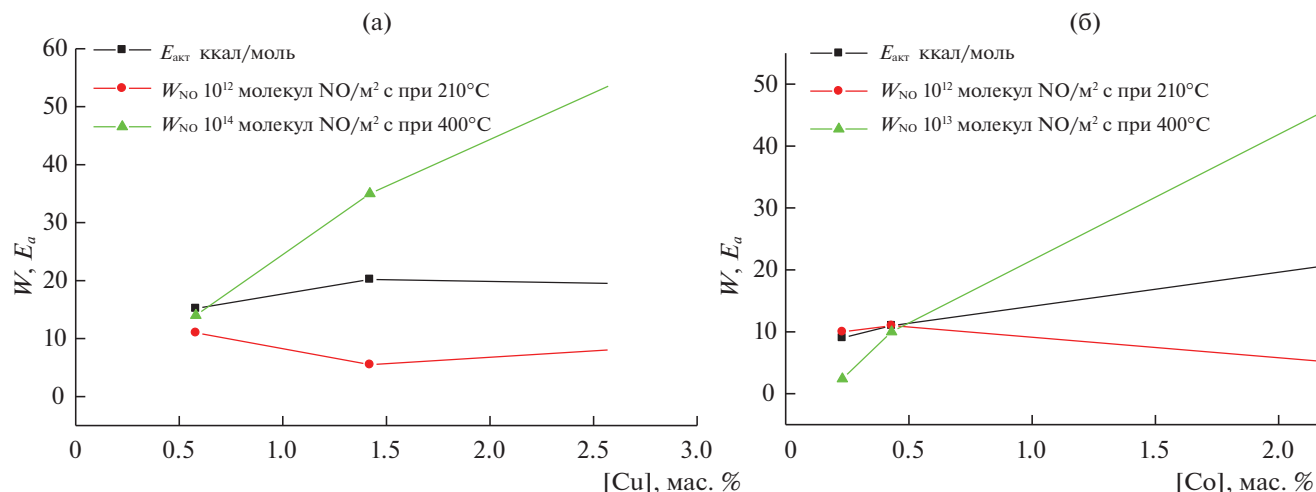


Рис. 3. Энергия активации, удельная скорость селективного восстановления NO пропаном при 210 и 400°C в зависимости от содержания меди (а) или кобальта (б) в ZSM-5 [15].

ней, катионы  $Cu^{2+}$ , входящие в состав таких кластеров, координированы четырьмя атомами кислорода-носителя в плоскости поверхности, одним атомом кислорода в подповерхностной позиции и одним прочносвязанным мостиковым кислородом в надповерхностной позиции. В результате такие катионы меди координационно насыщены и не способны удерживать CO даже при температуре жидкого азота. Только термовакуумная обработка или высокотемпературное восстановление в CO приводят к удалению такого кислорода с образованием координационно-ненасыщенных катионов меди  $Cu^{1+}$ , способных удерживать CO даже при комнатной температуре. Сходная локальная структура кластеров, согласно данным EXAFS [15], имеет место и для Cu-ZSM-5 с высокими степенями обмена. Тем не менее, есть и существенное различие. Для медьзамещенных цеолитов весь кислород в экваториальных позициях кластеров является внещелочным, и он может быть относительно легко удален путем восстановления водородом с образованием металлической меди, хотя это происходит труднее, чем восстановление изолированных катионов или трехмерных оксидных кластеров. Оксидномедные кластеры на поверхности оксида алюминия содержат катионы меди, внедренные в катионные вакансии носителя, и относительное содержание внещелочного кислорода существенно меньше. В принципе, это означает большую стабильность степени окисления (1+) для последнего случая, равно как и большую среднюю прочность связи кислорода в координационной сфере меди. Даже для внещелочного мостикового кислорода энергия связи больше в случае кластеров на оксиде алюминия на ~70 кДж/моль [15, 54, 58]. Симбатно с прочностью

связи медь–кислород изменяется и термическая стабильность локализованных на таких кластерах мостиковых нитратных комплексов – при одинаковых скоростях нагрева для Cu-ZSM-5 температура максимума десорбции ~400°C, а для  $CuO/Al_2O_3$  ~ 480°C [15, 16].

Наиболее интересными структурами на поверхности оксидных носителей являются трехмерные кластеры катионов меди, представляющие собой предшественников фазы оксида меди. Характерной особенностью таких структур является легкая потеря кислорода при вакуумной тренировке или под воздействием CO даже при температуре жидкого азота [53, 54, 58]. Для оксида алюминия как носителя концентрация таких кластеров невелика, и общее число входящих в них центров не превышает нескольких % монослоя. В то же время, для массивных флюоритоподобных (диоксид циркония) носителей основная часть катионов меди находится в составе таких кластеров. Легкость их восстановления в первую очередь определяется их метастабильной структурой (вероятно, типа NaCl), что позволяет образовываться связям медь–медь при удалении кислорода, облегчая, таким образом, его отрыв. Легкость восстановления таких структур коррелирует с меньшей прочностью связи с ними нитратных комплексов, десорбирующихся при температурах ~380°C [54].

Для реакции селективного восстановления оксидов азота углеводородами как для Cu-ZSM-5 [15, 23, 28], так и для катионов меди, нанесенных на оксид алюминия или диоксид циркония [33–35, 48, 49], среднетемпературная (~350°C) каталитическая активность в реакции селективного восстановления оксидов азота пропаном возрастает с увеличением содержания активного компонента



(рис. 3) до появления фазы оксида меди (содержание не более 5 мас. % меди). Для данной реакции важны как центры стабилизации нитратных комплексов, так и центры активации углеводородов. Для медьзамещенных цеолитов обе функции играют плоские кластеры, для которых восстановительное присоединение оксида азота с образованием нитратных комплексов, сопровождаемое релаксацией структуры, ведет к возникновению координационно-ненасыщенных катионов меди (1+), способных активировать как насыщенные углеводороды типа пропана, так и ненасыщенные углеводороды [15]. Для оксидной медноалюминиевой системы возможно разделение функций между кластерами разного типа: двумерные кластеры стабилизируют нитратные комплексы, трехмерные, имеющие высокую степень координационной ненасыщенности даже в присутствии кислорода в газовой фазе, равно как и содержащие слабосвязанный кислород, преимущественно активируют углеводороды. Поскольку концентрация кластеров обоих типов растет с ростом концентрации активного компонента, наблюдается и рост удельной каталитической активности в реакции селективного восстановления оксидов азота пропаном. Меньшая прочность связи кислорода с трехмерными оксидномедными кластерами явно коррелирует с более низкими температурами эффективной работы катионов меди на поверхности диоксида циркония (температура максимальной конверсии оксидов азота порядка 300–350°C) по сравнению с оксидной медноалюминиевой системой (температура максимальной конверсии ~500–600°C, в зависимости от состава реакционной смеси (рис. 4). В этом отношении система Cu–ZrO<sub>2</sub> близка по своей эффективности к системе Cu–ZSM-5 [33, 35]. В то же время, удельная каталитическая активность катионов меди на оксидноалюминиевом носителе как в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота (рис. 4), так и в реакциях полного окисления углеводородов молекулярным кислородом [15, 33, 60] значительно уступает активности катионов меди в цеолитах. Учитывая близкие энергии активации каждой реакции для катионов меди на разных носителях [60], можно полагать, что различие в эффективности в основном определяется существенно большей долей координационно-ненасыщенных катионов меди для малых кластеров в каналах цеолита и на поверхности частично стабилизированного диоксида циркония в сравнении с протяженными эпитаксиальными двумерными кластерами на поверхности оксида алюминия.

Для катионов меди, фиксированных на поверхности наноразмерных столбиков диоксида циркония в столбчатых глинах [38–41, 44, 56, 59, 61], специфической особенностью является их

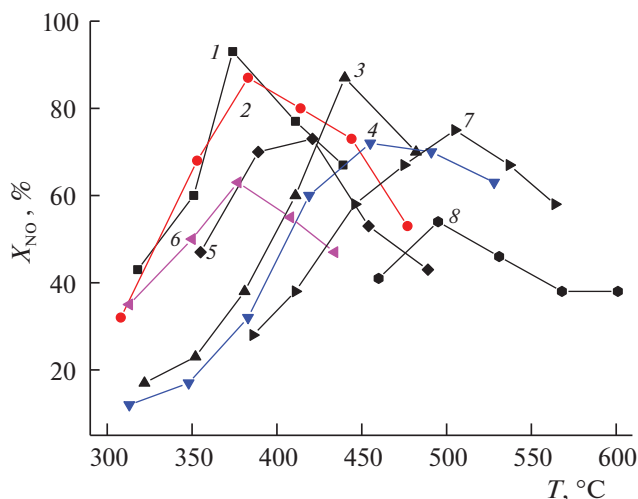


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии ( $X$ ) NO в N<sub>2</sub> на образцах CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> (1–6) и CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7, 8). Содержание меди 1 мас. % (7, 8); 2 мас. % (1–4, 6) и 4% (5). Смесь 0.1% NO + 0.1% пропана + 1% O<sub>2</sub> в He, объемная скорость – 13000/ч (5, 8) и 4000/ч во всех других случаях. Содержание оксида алюминия в диоксиде циркония: 1% (1), 5% (2) и 10% (3–6).

внедрение внутрь таких наночастиц, что обусловлено рыхлой структурой последних. В результате для таких наносистем тенденция к образованию трехмерных оксидномедных кластеров выражена существенно слабее, чем для массивных флюоритоподобных систем, что отражается в существенно большей средней прочности связи кислорода и его меньшей реакционной способности по отношению к активации углеводородов. Такая специфичность структуры, а именно, большая координационная насыщенность катионов меди, отражается также в доминировании нитритных комплексов как форм адсорбции оксидов азота, легко десорбирующихся до 250°C [41, 61]. Низкое покрытие поверхности этими ключевыми интермедиатами при более высоких температурах, когда скорость активации пропана становится заметной, приводит к подавлению маршрута СКВ. В результате, для реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота пропаном, при одном и том же содержании меди, активность в СКВ реакции катионов меди на поверхности массивного диоксида циркония [33] существенно превосходит активность катионов меди, внедренных в наночастицы диоксида циркония в столбчатых глинах [56, 61].

Для реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота пропиленом в избытке кислорода влияние природы носителя на каталитические свойства катионов меди проявляется аналогичным образом [29]. Однако, более легкая активация пропилена по сравнению с про-

паном приводит к тому, что эффект носителя в значительной мере сглажен.

Для катионов кобальта в цеолите ZSM-5 удельная каталитическая активность в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота метаном [15] в области температур  $\sim 400^\circ\text{C}$  растет с процентом нанесения, как и для реакции восстановления пропаном (рис. 3). По данным EXAFS [15], наиболее вероятной структурной оксиднокобальтовых кластеров в цеолитах с относительно невысоким модулем Si/Al  $\sim 17$  при содержании катионов кобальта до 2 вес. % являются цепочки тетраэдрически координированных катионов кобальта. В этом случае доля краевых координационно-ненасыщенных катионов кобальта, на которых могут локализоваться нитрит-нитратные комплексы, достаточно велика и слабо снижается с ростом содержания кобальта. Однако, при более низких ( $210^\circ\text{C}$ ) температурах удельная каталитическая активность в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота метаном снижается при содержании активного компонента более 0.5 мас. %. Эта специфика объясняется тем, что с повышением содержания кобальта растет доля более прочносвязанных и менее реакционноспособных мостиковых и бидентатных нитратных комплексов, и снижается доля более реакционноспособных монодентатных нитратных комплексов [22]. При большем цеолитном модуле  $\sim 25$  избыточная агрегация катионов кобальта в образцах с повышенным содержанием кобальта приводит к снижению удельной активности в реакции селективного восстановления оксидов азота пропаном при всех температурах [34].

Для катионов кобальта на оксидноалюминиевом носителе повышение концентрации кобальта от 0.7 до 3% приводило к существенному снижению удельной каталитической активности в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота пропаном при практически постоянной скорости окисления углеводородов в присутствии молекулярного кислорода [60]. Это позволяет исключить такую тривиальную причину снижения активности в целевой реакции как доминирование маршрута полного окисления углеводорода молекулярным кислородом. Сходные закономерности наблюдались в [67]: при повышении концентрации катионов кобальта на поверхности  $\gamma$ -оксида алюминия наблюдалось снижение скорости восстановления оксидов азота и падение скорости окисления углеводорода как в присутствии оксида азота, так и в присутствии только кислорода. Авторы [67] на основании дополнительных данных о координации катионов кобальта, полученных с помощью ЭСДО выдвинули предположение, что активность в селективном восстановлении оксидов азота определяется только октакоординированными в условиях кон-

такта с окружающей средой катионами кобальта, в то время как поверхностные кластеры оксида кобальта катализируют только полное окисление углеводородов, а тетракоординированные катионы внедрены в подповерхностный слой и неактивны. Тем не менее, такое предположение явно не объясняет снижения скорости окисления углеводородов при увеличении концентрации кобальта, и, следовательно, размеров кластеров оксида кобальта. Кроме того, авторы [67] наблюдали увеличение активности и селективности расходования пропилена на восстановление оксидов азота после высокотемпературного ( $800^\circ\text{C}$ ) прокалывания образцов, когда, по их данным, происходит явное увеличение концентрации тетракоординированных катионов кобальта. Более вероятным представляется связь активности в полном окислении углеводорода молекулярным кислородом с малыми кластерами как тетра-, так и октакоординированных катионов на гранях типа (111) и (100), соответственно, которые образуются уже при самых малых концентрациях активного компонента. Это предположение согласуется с минимальной прочностью связи кислорода с такими кластерами по сравнению со всеми другими типами структур катионов кобальта на носителе. Это согласуется и с повышенной активностью катионов кобальта в цеолитах, где они имеют координацию ближнего окружения, близкую к тетраэдрической (см. выше). При объяснении падения активности в селективном восстановлении с ростом степени покрытия поверхности катионами кобальта следует принять во внимание специфику механизма реакции СКВ на оксиднокобальтовых системах, когда в присутствии оксида азота в реакционной смеси углеводород активируется непосредственно на нитрит-нитратных комплексах [15]. Поскольку изолированные катионы могут координировать монодентатные нитратные комплексы и нитритные комплексы, можно полагать, что каталитическая активность в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота пропаном на оксидной алюмокобальтовой системе определяется такими промежуточными прочносвязанными соединениями. В этом случае наблюдается некоторое различие ситуации для катионов кобальта на оксиде алюминия и этих же катионов, введенных в цеолит ZSM-5, когда было показано, что в близкой области температур активность в реакции восстановления оксидов азота пропаном определяется бидентатными нитратными комплексами [15, 22]. Можно полагать, что различие в природе наиболее активных форм прочносвязанных промежуточных комплексов для этих двух типов носителей определяется, в первую очередь, увеличением прочности связи кобальт-кислород для оксидной кобальт-алюминиевой системы, вследствие преимущественного координирования катионов

анионами носителя. В результате бидентатные нитратные комплексы, локализованные на эпитаксиальных шпинельных оксиднокобальтовых кластерах становятся слишком прочносвязанными и малореакционноспособными в области температур ниже 500°C. В то же время, возрастание прочности связи нитритных и монодентатных нитратных комплексов делает их достаточно стабильными при рассматриваемых температурах реакции. Это предположение действительно согласуется с результатами [67], непосредственно указывающими на отсутствие разложения в условиях реакции нитрит-нитратных комплексов, стабилизированных на катионах кобальта.

Таким образом, различие природы активных центров реакции СКВ для нанесенных на оксид алюминия оксидномедных (кластеры двух типов) и оксиднокобальтовых (в основном изолированные тетракоординированные катионы кобальта) систем определяется как различием прочности связи металл–кислород, так и различием механизма реакции, в первую очередь, путей активации углеводорода. Большую роль играет также влияние матрицы на прочность связи кислорода с катионами меди и кобальта, и, следовательно, на прочность связи и реакционную способность нитрит-нитратных комплексов.

Для катионов никеля на поверхности диоксида циркония подробные исследования, проведенные в [29, 38, 40], показали, что в реакциях селективного каталитического восстановления оксидов азота пропиленом наиболее активны и селективны изолированные катионы никеля, по всей видимости, внедренные в поверхностные вакансии носителя. Вследствие достаточно высокой прочности связи кислорода с такими катионами, максимум скорости восстановления смещен в область высоких (400°C) температур. Кластеризованные октакоординированные катионы-предшественники фазы оксида никеля, обладающие более высокой реакционной способностью связанного с ними кислорода, способны вести катализ при более низких температурах. Однако, максимум конверсии NO в этом случае ниже вследствие интенсивного сжигания пропилена.

### *2.3. Регулирование свойств катализаторов селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода, содержащих катионы переходных металлов, путем введения промотирующих добавок*

**2.3.1. Оксидные добавки.** Перспективность такого подхода была показана в самых первых работах японских исследователей [68], когда добавление катионов щелочноземельных и редкоземельных металлов в цеолиты, содержащие катионы переходных металлов, позволило существенно

расширить окно рабочих температур и повысить селективность расходования углеводорода. В основном предполагалось, что это происходит за счет простого подавления маршрута полного окисления углеводородов молекулярным кислородом [68, 69]. Однако, такие эффекты могут достигаться также и за счет стабилизации интермедиатов маршрута СКВ, включая нитрит-нитратные комплексы и продукты их восстановительного превращения, содержащие атомы азота и углерода, что практически не исследовалось в известных работах.

Другой важный аспект применения промоторов связан с подавлением деалюминирования цеолита в присутствии паров воды при повышенных температурах, ведущего к потере активности за счет дестабилизации катионов переходных металлов и сегрегации их с образованием частиц оксидов. В этом случае существенную роль играет уменьшение концентрации протонов, связанных с брэнстедовскими кислотными центрами, которые и ответственны за деалюминирование [69], что особенно важно для медь-замещенных цеолитов. Для кобальтзамещенных цеолитов проблема деалюминирования менее существенна, поскольку сами катионы кобальта резко увеличивают гидротермальную стабильность цеолита ZSM-5 [70]. Тем не менее, и для кобальтзамещенных цеолитов дополнительное введение катионов лантана повышало гидротермальную стабильность и активность [71].

При разработке любых реальных катализаторов на основе катионзамещенных цеолитов необходимо учитывать влияние связки, используемой либо при нанесении цеолитов на керамические или металлические блоки из суспензии, либо при экструзии массивных образцов в виде гранул или блоков. В качестве такой связки наиболее часто использовался пептизированный в кислых растворах гидроксид алюминия. Однако, использование такой связки для цеолитсодержащих катализаторов приводит к их дезактивации вследствие миграции катионов алюминия в каналы цеолита и нейтрализации брэнстедовских кислотных центров или образования льюисовских центров [72]. Очевидно, этот фактор и является одной из причин существенного снижения активности блочных катализаторов на основе медь-замещенных цеолитов по сравнению с порошковым цеолитом. Понятно, что при подборе и введении промоторов в катализаторы селективного восстановления оксидов азота на основе катионзамещенных цеолитов необходимо учитывать также и подобные эффекты.

Исходя из определяющей роли нитрит-нитратных комплексов в маршруте реакции СКВ-НС, было выдвинуто предположение о возможности их стабилизации на поверхности при повышенных температурах за счет введения катионов

щелочноземельных металлов, а также цинка, и, таким образом, обеспечить их высокую активность при больших нагрузках. Действительно, эти предположения оправдались для всех трех типов катионов переходных металлов. Сопоставление данных по ТПД оксидов азота [12, 15, 24, 25] показало, что введение катионов щелочноземельных металлов практически не меняет положение термодесорбционного пика, соответствующего разложению нитратных комплексов, однако, в несколько раз увеличивает покрытие ими поверхности. Это может указывать либо на то, что прочность связи нитратных комплексов как с катионами переходных металлов, так и с катионами промоторов близки, либо на то, что нитратные комплексы на этих двух типах центров находятся в равновесии друг с другом, по крайней мере, при повышенных температурах.

В отсутствие оксида азота в газовой фазе скорость окисления углеводорода молекулярным кислородом практически не изменилась при введении таких промотирующих добавок как стронций и цинк, что указывает на отсутствие блокирования катионов переходных металлов промотирующими катионами, равно как и на отсутствие существенного изменения прочности связи кислорода с активными центрами. Эти результаты опровергают предположение [68] о простом подавлении маршрута полного окисления как единственно возможной причине во всех случаях.

Для понимания природы влияния промоторов весьма важно то обстоятельство, что в низкотемпературной (200–300 °С) области для медь- и кобальтзамещенных цеолитов при введении промоторов типа основных катионов наблюдается некоторое повышение эффективной энергии активации для реакции селективного восстановления и снижение активности [60].

Учитывая, что для немодифицированных образцов активность в этой области температур в существенной мере зависит также от нитритных комплексов, стабилизированных на изолированных катионах переходных металлов и ведущих процесс восстановления с меньшей энергией активации [15], можно полагать, что введение промотора способствует образованию бидентатных или мостиковых нитратов, стабилизированных на двух типах катионов. Действительно, для Cu-ZSM-5 и Co-ZSM-5 сопоставление данных ТПД [12, 15, 24, 25, 68, 74] показывает, что введение катиона стронция приводит к уменьшению низкотемпературного плеча на высокотемпературном пике выделения оксидов азота в экспериментах, что может указывать на снижение покрытия поверхности нитритными комплексами, связанными с изолированными катионами меди и кобальта.

Необходимо отметить, что рассмотренный механизм влияния модифицирующих катионов на

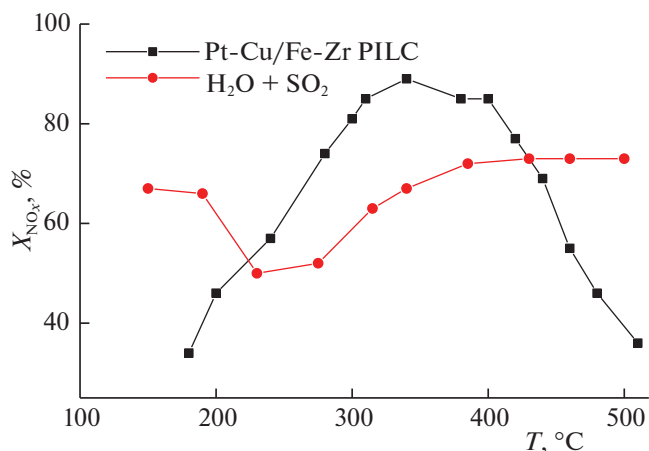
активность и селективность цеолитов, содержащих катионы переходных металлов, явно не является единственным. Во-первых, сами катионы промоторов способны стабилизировать на себе моно- или бидентатные нитрит-нитратные комплексы, которые могут быть ответственны за каталитическую активность в той или иной области температур. Так, например, для образца Fe-ZSM-5, у которого катионы железа были введены в решетку в процессе гидротермального синтеза, и, судя по ТПД-спектру [12, 25], прочные формы адсорбции оксидов азота представлены только нитритными комплексами, разлагающимися с выделением  $\text{NO}_2$ , введение кальция не приводит к появлению бидентатных нитратных комплексов, стабилизированных на паре разнотипных катионов. Поэтому можно полагать, что для данной системы расширение окна рабочих температур может быть связано, в первую очередь, с появлением реакционноспособных при более высоких температурах нитритных комплексов, адсорбированных на катионах кальция.

Явно другой механизм действия промотора реализуется в случае введения стронция в Cu-ZSM-5, что приводит к появлению активности данной системы в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота метаном [25]. Как показал анализ, проведенный в [22, 23], чрезвычайно низкая стационарная селективность расщедования метана на восстановление оксидов азота для непромотируемого образца Cu-ZSM-5 объясняется, в первую очередь, неспособностью катионов меди в плоскоквадратной координации удерживать в аксиальных позициях нитрометан и продукты его последующего превращения типа нитрилов и изоцианатов, обеспечивающих реализацию маршрута селективного восстановления оксидов азота. Введение основных катионов стронция, явно более способных к удерживанию анионов  $\text{CN}^-$  и  $\text{NCO}^-$ , чем катионы меди, в данном случае и обеспечивает их относительную стабилизацию, необходимую для протекания их последующего взаимодействия со слабосвязанными компонентами реакционной смеси или гидролиза, и, в конечном итоге, реализации маршрута спаривания атомов азота.

**2.3.2. Добавка благородных металлов.** Для катионов меди и кобальта на поверхности мезопористых носителей на основе частично стабилизированного диоксида циркония было детально исследовано влияние добавок серебра на активность в реакции селективного восстановления оксидов азота пропаном, пропиленом и деканом [33, 38, 40]. Существенный эффект был обнаружен только в случае использования методов приготовления, обеспечивающих сильное взаимодействие между металлическим и оксидными

компонентами, что приводит к образованию смешанных кластеров. Такое взаимодействие способствует снижению прочности связи кислорода и нитрит-нитратных комплексов, что повышает их реакционную способность. В этом случае для всех трех реакций уровень активности при умеренных (250–350°C) температурах приближался к активности наиболее эффективных медь-содержащих систем, таких как Cu-ZSM-5, Cu/сульфатированный диоксид циркония, Cu/цеолит бета. Для реакций селективного восстановления оксидов азота пропиленом и деканом, когда для нанесенных оксидомедных систем поверхность в значительной степени зауглерожена, повышение окислительной способности поверхности при введении серебра препятствует такому явлению, что также является одним из факторов повышения активности.

Влияние добавок платины на активность катионов меди в реакциях восстановления оксидов азота теми же тремя восстановителями было изучено на примере систем на основе глин, пилларированных диоксидом циркония [41]. Для данного смешанного активного компонента и выбранного метода его нанесения (последовательное нанесение сначала катионов меди, затем кластеров платины) было показано, что кластеры платины преимущественно фиксируются на катионах меди, частично экранируя их. Сильное взаимодействие между металлическим и оксидным компонентом приводит к изменению состояния платины, делая ее более окисленной. В то же время, фиксация на наночастицах диоксида циркония (столбиках) катионов меди способствует ослаблению взаимодействия платины со столбиками, предотвращая ее внедрение в объем наночастиц. Взаимодействие между платиной и катионами меди влияет на способность платины активировать углеводороды, что отражается в снижении скорости окисления пропана молекулярным кислородом при его малой концентрации в смесях без оксида азота. Однако, смешанные кластеры Pt + CuO<sub>x</sub> намного менее чувствительны к негативному влиянию кислорода и NO на скорость окисления пропана в сравнении с чистыми компонентами. Увеличение степени окисления платины снижает прочность связи нитрозидов, блокирующих атомы платины, и способствует их окислению в реакционноспособные нитритные комплексы, мигрирующие на соседние катионы Cu<sup>2+</sup> и Zr<sup>4+</sup>. Предлагаемая схема активации УВ на атомах платины с последующим взаимодействием активированных углеводородных фрагментов с нитрит-нитратными комплексами, локализованными на катионах меди на границе с кластерами платины позволяет понять причины повышенной низкотемпературной активности комбинированного активного компонента, локализован-



**Рис. 5.** Температурные зависимости степени превращения оксидов азота на катализаторе на основе пилларированной диоксидом циркония монтмориллонитовой глины (Fe-Zr PILC) со смешанным (Pt-Cu) активным компонентом в реакции селективного восстановления NO деканом (0.15% NO и 0.05% декана в воздухе), в том числе с добавлением в смесь 3% воды и 0.03% SO<sub>2</sub>.

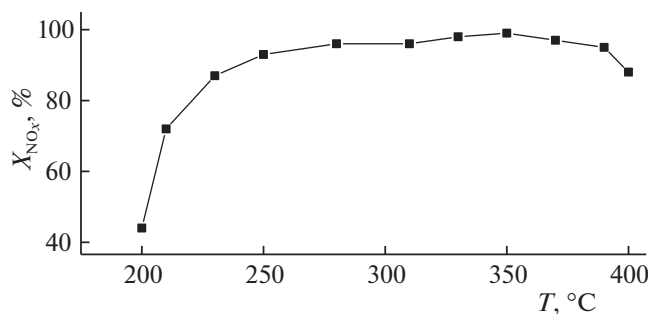
ного на наночастицах диоксида циркония в столбчатых глинах.

Более того, использование комбинированного активного компонента в столбчатых глинах при дополнительном модифицировании диоксидно-циркониевых столбиков такими катионами как церий и железо [41, 48, 49] позволило обеспечить высокую степень конверсии оксидов азота при использовании в качестве восстановителя углеводорода с длинной цепью — декана (рис. 5). Более того, высокая эффективность сохраняется и в присутствии воды и диоксида серы в реалистических смесях.

Более высокая эффективность пропиленов как восстановителя отражается в более высокой конверсии оксидов азота в существенно более широком температурном интервале и при более высоких нагрузках (рис. 6). Существенным фактором является то, что комбинированный активный компонент в смесях, содержащих высокие концентрации кислорода и воды, обеспечивает высокую (90–95%) селективность образования молекулярного азота при минимальной (5–10%) селективности образования нежелательного побочного продукта — закиси азота. В то же время, в сухих смесях, содержащих небольшой избыток кислорода (содержание 1–2%), селективности по закиси азота достигала 30%.

**2.3.3. Комбинирование слоев катализаторов разных типов.** Поскольку катализаторы на основе столбчатых глин с активным компонентом, содержащим платину, активны в низкотемпературной области, а катализаторы на основе массивного диоксида циркония наиболее активны в высо-



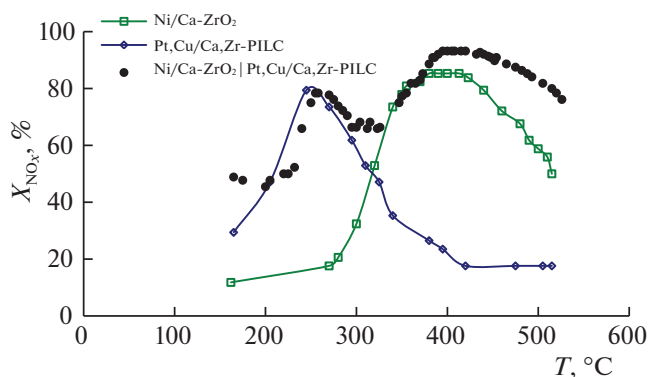


**Рис. 6.** Температурная зависимость степени превращения оксидов азота на катализаторе на основе пилларированной диоксидом циркония монтмориллонитовой глине (Fe–Zr PILC) со смешанным (Pt–Cu) активным компонентом в реакции селективного восстановления NO пропиленом. Состав смеси 0.15% NO, 0.14% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 1% O<sub>2</sub>, 3% воды и 0.03% SO<sub>2</sub>, объемная скорость подачи 70 000/ч.

котемпературной области, была апробирована возможность комбинирования этих двух типов катализаторов в расположенных последовательно слоях [48]. При размещении в лобовом слое более высокотемпературного катализатора для реакции селективного восстановления оксидов азота пропиленом в избытке кислорода был действительно получен эффект существенного расширения температурной области эффективного удаления оксидов азота (рис. 7).

**2.3.4. Влияние связующего.** Для промотированных образцов катион-замещенных цеолитов была подобрана связка на основе алюмосиликатов [27, 28], позволяющая сформовать их в гранулы и массивные блоки без потери высокой производительности. Для таких систем отличительным признаком является сохранение высокой конверсии оксидов азота при больших нагрузках в реальных условиях в смесях, содержащих высокие концентрации таких типичных ядов для данной реакции как вода и диоксид серы (рис. 8). Отсутствие зависимости степени конверсии оксидов азота от нагрузки для катализаторов, испытанных в виде фракции в зернистом слое, скорее всего связано с выравниванием профиля концентрации восстановителя-пропана по слою, приводящему к более эффективному восстановлению оксидов азота. Очевидно, для реализации этого явления необходима высокая скорость активации пропана, что обеспечивается достаточно высоким (2–5 мас. %) содержанием активного компонента и сильным кластерированием катионов меди. Для менее реакционноспособного метана активация на нитратных комплексах, связанных с катионами кобальта, в смесях, содержащих воду, явно протекает недостаточно быстро (рис. 9).

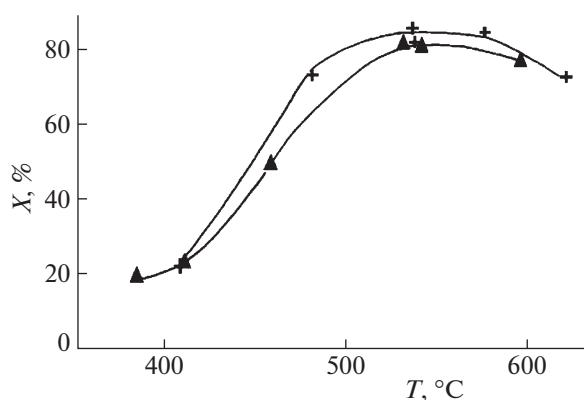
Для повышения активности в реакции селективного восстановления оксидов азота метаном в



**Рис. 7.** Влияние комбинирования активных компонентов двух типов в каталитическом слое на конверсию оксидов азота в процессе СКВ пропиленом в избытке кислорода [29]. Состав реакционной смеси 0.2% NO + 0.2% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 2.5% O<sub>2</sub> в He, объемная скорость 9000 ч<sup>-1</sup>.

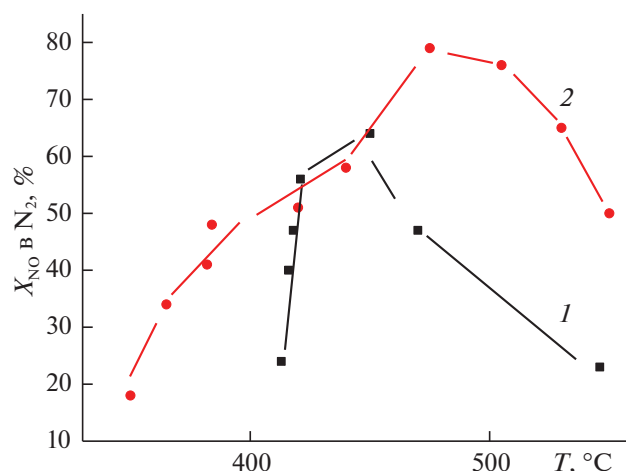
низкотемпературной области был использован прием введения небольших добавок палладия, способствующего эффективной активации метана, что действительно привело к расширению температурной области эффективной работы катализатора (рис. 9).

Цеолитсодержащие компоненты на основе системы Cu–Sr/ZSM-5 были нанесены на тонкостенные блоки из окисленной и термостабилизированной алюминиевой фольги и дополнительно промотированы палладием [74]. Испытания таких блоков в дизельном нейтрализаторе городского автобуса “Икарус” вместе с блочными катализаторами, предназначенными для удаления жидких частиц дыма, СО и углеводородов показа-

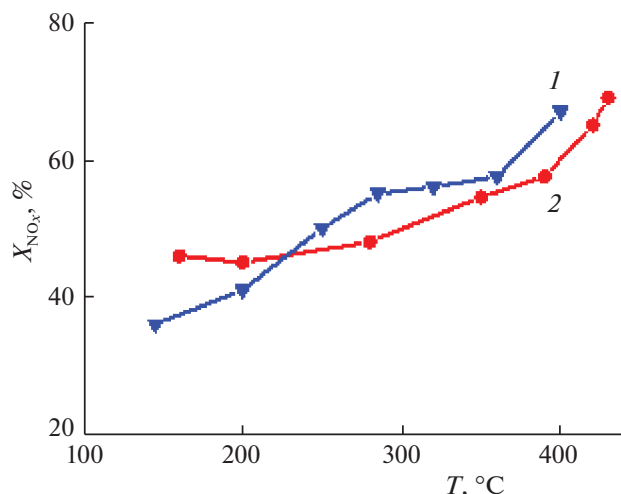


**Рис. 8.** Влияние нагрузки (+ – 18000 ч<sup>-1</sup>, ▲ – 120000 ч<sup>-1</sup>) на конверсию оксидов азота в реакции их селективного восстановления пропаном в избытке кислорода при близких к реальному составу реакционной смеси (0.1% NO + 3% O<sub>2</sub> + 0.2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 10% CO<sub>2</sub> + 5% H<sub>2</sub>O + 2 г/м<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>). Модифицированный стронцием катализатор Cu-ZSM-5 сформован в виде блоков со связующим и испытан в виде фракции 0.5–1 мм.





**Рис. 9.** Влияние палладия на эффективность работы блочных катализаторов на основе кобальт-замещенного цеолита ZSM-5. Испытание в виде фракции, состав реакционной смеси 0.02% NO, 0.4% CH<sub>4</sub>, 16% O<sub>2</sub>, 2% H<sub>2</sub> в He, объемная скорость 12 000/ч. Состав активного компонента: 1 – Co-ZSM-5, 2 – Co-ZSM-5 + Pd.



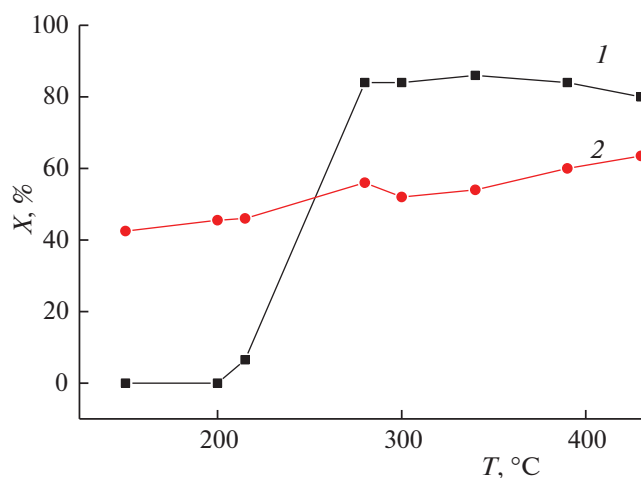
**Рис. 10.** Температурные зависимости декана (1) и оксидов азота (2) на микроблочном катализаторе (Pt–Cu/Zr PILC/кордиерит, связующее на основе алюмосиликатов) в реакции селективного восстановления оксидов азота деканом. Состав смеси 0.05% декана, 0.1% NO, 10% H<sub>2</sub>O и 10% O<sub>2</sub> в гелии, объемная скорость 25 000/ч.

ли, что в течение по крайней мере 4 месяцев достигался уровень удаления оксидов азота не менее 50%.

Для систем на основе столбчатых глин и карбасных фосфатов циркония, содержащих катионы меди и промотированные платиной, была разработана процедура их нанесения на кордиеритовые тонкостенные блоки с плотностью 400 ячеек на квадратный дюйм. Для этого использовались суспензии активного компонента со связующим на основе гидроксида алюминия или оксинитрата циркония [49, 51]. Как следует из результатов, представленных на рис. 10 и 11, в реакции восстановления оксидов азота деканом в избытке кислорода, даже в смесях с большим содержанием воды, на микроблоках, испытанных в проточном реакторе, достигаются конверсии оксидов азота и декана, сопоставимые с лучшими результатами на нанесенных платиновых катализаторах, разработанных корпорацией Мазда Мотор [75, 76]. В указанных катализаторах Мазда Мотор используется комбинация Pt, Rh и Ir, введенных в цеолит H-ZSM-5, который наносится на кордиеритовые блоки. При введении в качестве добавки диоксида церия конверсия оксидов азота достигает 70%. Однако, старение катализатора в жестких условиях приводило к снижению показателей, по всей видимости, вследствие термодинамической нестабильности структуры цеолита. В то же время, для разработанных нами катализаторов такие явления не были отмечены.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установление основных характеристик механизма реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода позволило подойти к решению проблемы дизайна активных компонентов катализаторов данных процессов. Основными требованиями к активному компоненту являются сочетание двух функций: (i) обеспечение доста-



**Рис. 11.** Температурные зависимости конверсии декана (1) и оксидов азота (2) на микроблочном катализаторе Pt + Cu-цирконий фосфат/кордиерит (связка на основе диоксида циркония) в реакции селективного восстановления оксидов азота деканом. Состав смеси: 0.05% декана, 0.1% NO, 10% H<sub>2</sub>O и 10% O<sub>2</sub> в гелии. Объемная скорость 30 000/ч.

точной прочности связи ключевых интермедиатов нитрит-нитратных комплексов с активными центрами поверхности (следовательно, достаточно высоких покрытий в условиях реального катализа), (ii) высокой скорости активации углеводородов на таких центрах и эффективного взаимодействия активированных фрагментов с нитрит-нитратными комплексами. С точки зрения дизайна, регулирование свойств центров достигается путем изменения их химической природы (тип катиона переходного металла на поверхности носителя), ближайшего координационного окружения (определяется свойствами носителя или оксидной матрицы, а также степенью кластерирования катионов на носителе). Достаточно эффективным оказываются подходы, когда функции стабилизации нитрит-нитратных комплексов и активации углеводорода оказываются разделены между оксидными и металлическими составляющими наноструктурированного активного компонента. Применение этих критериев к активным компонентам на основе катионов меди, кобальта, никеля и железа, фиксированных на таких носителях как высококремнистые цеолиты, частично стабилизированный диоксид циркония, пилларированные диоксидом циркония природные глины, в том числе промотированных серебром или платиной и каркасные фосфаты циркония позволило создать системы, обладающие высокой активностью, селективностью и стабильностью в целевых реакциях при составах отходящих газов, близких к реальным. Для их практического использования разработаны методы нанесения этих активных компонентов на блочные носители сотовой структуры или формовка их в виде блоков с использованием различных связующих. Данные катализаторы защищены патентами РФ.

Эта работа частично поддерживалась Минпромэнерго СССР, РАО ЕЭС, РФФИ, ИНТАС и Интеграционным проектом Президиума РАН 8.17. Авторы обзора искренне благодарны всем сотрудникам, принявшим участие в выполнении экспериментальных исследований и написании оригинальных статей и патентов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iwamoto M., Yahiro H., Shundo S. et al. // Shokubai (Catalyst). 1990. V. 32. P. 430.*
2. *Iwamoto M. Proc. Meeting of Catalyt. Technol. for Removal of Nitrogen Monoxide, Tokyo, 1990. P. 1.*
3. *Held W., Koenig A. Ger. Offen. DE 3 642 018 (1987).*
4. *Held. W., Koenig A., Richter T., Puppe L. SAE Paper 900496 (1990).*
5. *Iwamoto M., Mizuno N., Yahiro H. // New Frontiers in Catalysis (Proc. 10th Int. Congr. Catalysis), Akademiai Kiado. Budapest, 1993. part. B. P. 1285.*
6. *Iwamoto M. // Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994. (Proc. 10th Int. Zeolite Conf.), J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, and H. Holderich, Eds. P. 1395.*
7. *Iwamoto M. // Catal. Today. 1996. V. 29. № 1–4. P. 29.*
8. *Amiridis M.D., Zhang T., Farrauto R.J. // Appl. Catal. B: Environ. 1996. V. 10. P. 203.*
9. *Centi G., Perathoner S. // Appl. Catal. A. 1995. V. 132. P. 179.*
10. *Walker A.P. // Catal. Today. 1995. V. 26. P. 107.*
11. *Xu J., Wang H., Guo F. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 824.*
12. *Sadykov V.A., Baron S.L., Matyshak V.A. et al. // Catal. Lett. 1996. V. 37. P. 157.*
13. *Matyshak V.A., Baron S.L., Ukharskii A.A. et al. // Kinetics and Catalysis. 1996. V. 37. P. 549.*
14. *Sadykov V.A., Paukshtis E.A., Beloshapkin S.A. et al. // Proc. 8th Int. Symp. on Heterog. Catalysis. Varna. 1996. V. 1. P. 347.*
15. *Sadykov V.A., Beloshapkin S.A., Paukshtis E.A. et al. // Pol. J. Environ. Stud. 1997. V. 1. P. 21.*
16. *Sadykov V.A., Beloshapkin S.A., Paukshtis E.A. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1998. V. 64. P. 185.*
17. *Sadykov V.A., Rozovskii A.Ya., Lunin V.V. et al. // Ibid. 1999. V. 66. P. 337.*
18. *Beloshapkin S.A., Matyshak V.A., Paukshtis E.A. et al. // Ibid. 1999. V. 66. P. 297.*
19. *Matyshak V.A., Ukharskii A.A., Piyichev A.N. et al. // Kinetics and Catalysis. 1999. V. 40. P. 116.*
20. *Beloshapkin S.A., Paukshtis E.A., Sadykov V.A. // J. Molec. Catal. A: Chem. 2000. V. 158. P. 355.*
21. *Matyshak V.A., Piyichev A.N., Ukharsky A.A., Korchak V.N. // J. Catal. 1997. V. 171. P. 245.*
22. *Садьков В.А., Лунин В.В., Матышак В.А. и др. // Кинетика и катализ 2003. Т. 44. С. 412.*
23. *Белашапкин С.А. Дисс. ... канд. наук. Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск, 2000.*
24. *Sadykov V.A., Rozovskii A.Ya., Lunin V.V., Matyshak V.A. U.S.-Russia Workshop on Environmental Catalysis. Wilmington, Delaware, 1994. 20 p.*
25. *Sadykov V.A., Alikina G.M., Bunina R.V. et al. // World Congress on Envir. Catal., Pisa, Italy, 1995; G. Centy, C. Cristiani, P. Forzatti, S. Perathoner, Eds., Societa Chimica Italiana, Roma, Italy. P. 315.*
26. *Sadykov V.A., Alikina G.M., Baron S.L. et al. // Abstr. 11<sup>th</sup> Intern. Congr. Catal., Baltimore, USA. 1996. Po-202.*
27. *Romannikov V.N., Alikina G.M., Sadykov V.A. et al. Catalyst for the Process of the Nitrogen Oxides Abatement in the Exhausts and Method of its Preparation. Patent RU No 2072897 (1994).*
28. *Sadykov V.A., Bunina R.V., Alikina G.M. et al. Method of Purification of the Exhausts from the Nitrogen Oxides. Patent RU No 2088316 (1995).*
29. *Конин Г.А. Дисс. ... канд. наук. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 2001.*

30. *Sadykov V.A., Ivanova A.S., Ivanov V.P. et al.* // Mater. Res. Soc. Symp. Ser., 1997. V. 454 (Advanced Catalytic Materials), P. 199.
31. *Ivanova A.S., Alikina G.M., Solovyova L.P. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1996. V. 59. № 1. P. 125.
32. *Kharlanov A.N., Zubareva N.A., Lunina E.V. et al.* // Vestnik MGU. Ser. 2. Khimia. 1998. V. 39. № 1. P. 29.
33. *Sadykov V.A., Bunina R.V., Alikina G.M. et al.* // J. Catal. 2001. V. 200. P. 131.
34. *Метелкина О.В., Лунин В.В., Садыков В.А. и др.* // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 2. С. 108.
35. *Metelkina O.V., Lunin V.V., Sadykov V.A. et al.* // Catal. Lett. 2002. V. 78. P. 111.
36. *Konin G.A., I'ichev A.N., Matyshak V.A. et al.* // Europacat-V. September. 2001. Limerick. Ireland. Abstracts Book 2. 21-O-10.
37. *Ivanova A.S., Alikina G.M., Sadykov V.A. et al.* Catalyst of the Reduction of Nitrogen Oxides by Hydrocarbons and Method of its Preparation. Patent RU No 2043146 (1992).
38. *Konin G.A., I'ichev A.N., Matyshak V.A. et al.* // Topics in Catalysis. 2001. V. 17. № 1-4. P. 193.
39. *Sadykov V. A., Bunina R.V., Alikina G.M. et al.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2000. V. 581. P. 435.
40. *Konin G.A., I'ichev A.N., Matyshak V.A. et al.* Proc. CAPOC-5. Brussels. 2000. V. 2. P. 97.
41. *Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Doronin V.P.* Proc. CAPOC-5 Chemistry for Sustainable Development 2003. V. 11. P. 249.
42. *Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Doronin V.P. et al.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. V. 703. P. 529.
43. *Fenelonov V.B., Derevyankin A. Yu., Sadykov V.A.* // Microporous Mesoporous Materials. 2001. V. 47. P. 359.
44. *Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Doronin V.P. et al.* // Proc. X APAM Topical Seminar and III Conference "Materials of Siberia. Nanoscience and Technology". June 2-6.2003. Novosibirsk. Russia. P. 208.
45. *Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Alikina G.M. et al.* // Europacat-V, September, 2001. Limerick. Ireland. Abstracts Book 3. 7-O-03.
46. *Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Paukshtis E.A. et al.* // VI Conf. "Mechanisms of Catalytic Reactions". October 1-5. 2002. Moscow. Russia. V. 2. P. 197.
47. *Sadykov V.A., Doronin V.P., Sorokina T.P. et al.* // Abstracts, Russian - Dutch Workshop "Catalysis for Sustainable Development". June 22-25. 2002. Novosibirsk, Russia. P. 235.
48. *Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Сорокина Т.П. и др.* Катализатор, носитель катализатора, способ их приготовления (варианты) и способ очистки отходящих газов от оксидов азота (варианты). Патент РФ № 2194573 от 17.09.01.
49. *Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Сорокина Т.П. и др.* Катализатор, носитель катализатора, способ их приготовления (варианты) и способ очистки отходящих газов от оксидов азота (варианты). Патент РФ № 2199389 от 17.09.01.
50. *Sadykov V.A., Pavlova S.N., Chaikina M.V. et al.* // Chemistry for Sustainable Development. 2002. V. 10. P. 227.
51. *Pavlova S.N., Sadykov V.A., Zabolotnaya G.V. et al.* // Abstr. 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. Inorganic Materials. Konstanz, Germany. 7-10 September 2002. P. 179.
52. *Krivtsov V.V., Kochubey D.I., Sadykov V.A. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 2001. V. 470. № 1-2. P. 336.
53. *Sadykov V.A., Bunina R.V., Alikina G.M. et al.* // J. Catal. 2001. V. 200. P. 117.
54. *Mezentseva N.V., Bedilo A.F., Volodin A.M. et al.* // Zh. Phys. Khim. 2006. V. 80. № 7. P. 1239.
55. *Matyshak V.A., Tretyakov V.F., Chernyshev K.A. et al.* // Kinetics and Catalysis 2006. V. 47. № 5. P. 747.
56. *Sadykov V., Kuznetsova T., Doronin V. et al.* // Catal. Today 2006. V. 114. P. 13.
57. *Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Bunina R.V. et al.* // Chemistry in Sustainable Development 2005. V. 13. P. 713.
58. *Tikhov S.F., Sadykov V.A., Kryukova G.N. et al.* // J. Catalysis. 1992. V. 134. P. 506.
59. *Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Bunina R.V. et al.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2005. V. 876E.P. R8.21.1-6.
60. *Sadykov V.A., Lunin V.V., Rozovskii A. Ya. et al.* // Green Chemistry in Russia (V. Lunin, P. Tundo and E. Lokteva, Eds.), Green Chemistry Series n° 12. INCA. Italy. 2005. P. 45.
61. *Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Doronin V.P. et al.* // Topics in Catalysis 2005. V. 32. P. 29.
62. *Matyshak V.A., Sadykov V.A., Chernyshov K.A., Ross J.* // Catal. Today. 2009. V. 145. P. 152.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.018>
63. *Matyshak V.A., I'ichev A.N., Sadykov V.A. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2015. V. 56. № 2. P. 226.
64. *Matyshak V.A.* // Current Catalysis. 2017. V. 6. № 2. P. 90.
65. *Матышак В.А., Сильченко О.Н.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 578.
66. *Knozinger H., Ratnasamy P.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1978. V. 17. P. 31.
67. *Yan J.Y., Kung M.C., Sachtler W.M.H., Kung H.H.* // J. Catal. 1997. V. 172. № 1. P. 178.
68. *Teraoka Y., Ogawa H., Furukawa H., Kagawa S.* // Catal. Lett. 1992. V. 12. P. 361.
69. *Grinsted R.A., Jen H.-W., Montreuil C.N. et al.* // Zeolites. 1993. V. 13. № 8. P. 602.
70. *Armor J.N., Farris Th.S.* // Appl. Catal. B: Environ. 1994. V. 4. № 1. P. L11- L17.
71. *Budi P., Howe R.F.* // Catal. Today. 1997. V. 38. № 2. P. 175.
72. *Martin A., Berndt H., Lohse U., Wolf U.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1993. V. 89. № 8. P. 1277.
73. *Stakheev A. Yu., Lee C.W., Park S.J., Chong P.J.* // Appl. Catal. B: Environ. 1996. V. 9. P. 65.
74. *Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A. et al.* // Catal. Today. 1999. V. 53. P. 639.
75. *Takami A., Takemoto T., Iwakuni H. et al.* // Ibid. 1997. V. 35. P. 75.
76. *Takami A., Takemoto T., Iwakuni H. et al.* // SAE Trans. 1995. Section 4 № 950 746. P. 521.

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 544.478

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НАНЕСЕННЫХ  
НА НАНОАЛМАЗЫ НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

© 2021 г. Е. В. Голубина<sup>a,\*</sup>, Е. С. Локтева<sup>a</sup>, А. В. Ерохин<sup>a</sup>, В. Ю. Мурзин<sup>b,c</sup>,  
В. С. Черникова<sup>d</sup>, А. А. Велигжанин<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>b</sup> DESY, Hamburg, Germany

<sup>c</sup> University of Wuppertal, Wuppertal, Germany

<sup>d</sup> King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, Kingdom of Saudi Arabia

<sup>e</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*e-mail golubina@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 01.08.2020 г.

После доработки 01.08.2020 г.

Принята к публикации 03.08.2020 г.

Изучены биметаллические катализаторы NiZn/ND с соотношением Ni : Zn = 1 : 1 и 1 : 3, приготовленные методом пропитки; в качестве носителя использован детонационный наноалмаз. Проведено сравнение с монометаллическими Ni/ND и Zn/ND. Методами адсорбции/десорбции азота, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показано, что нанесение металлов не влияет на пористую структуру и морфологию носителя. Координирование прекурсоров металлов на поверхности наноалмаза происходит с участием функциональных групп, что подтверждается изменением электрокинетического заряда поверхности. Восстановление прекурсоров металлов исследовано методами температурно-программированного восстановления и *in situ* XAFS-спектроскопии. В Ni-содержащих образцах обнаружены две формы Ni<sup>2+</sup>, по-разному связанные с носителем. В процессе обработки водородом до 400°C ZnO в образцах не восстанавливается. Доля восстановленного никеля определена на основании анализа XANES-спектров. В катализаторе с соотношением Ni : Zn = 1 : 1 в течение 4 ч *in situ* обработки водородом при 400°C в ячейке спектрометра происходит практически полное восстановление никеля, тогда как при соотношении Ni : Zn = 1 : 3 его полного восстановления в этих условиях не происходит. В реакции гидрирования фенилацетилена наибольшую селективность образования стирола во всем исследованном интервале температур 100–350°C обеспечивает NiZn/ND; NiZn<sub>3</sub>/ND менее активен и селективен, поскольку ZnO закрывает активные никелевые центры и препятствует адсорбции фенилацетилена.

**Ключевые слова:** нанесенные катализаторы, наноалмаз, EXAFS, гидрирование фенилацетилена

**DOI:** 10.31857/S0044453721030110

Детонационные наноалмазы (ND) – перспективные системы для применения в катализе [1–6]. Уникальные свойства наноалмаза (высокая удельная площадь поверхности и присутствие большого числа функциональных групп) позволяют направленно влиять на формирование активных центров нанесенных на ND металлсодержащих катализаторов путем регулирования взаимодействия металл–носитель [2, 4, 7].

Селективное гидрирование тройной углерод–углеродной связи до двойной служит важной стадией очистки промышленного сырья от ацетиленовых примесей при полимеризации этилена, бутадиена и стирола, а также в синтезе малотоннажных химических продуктов [8–10]. Присутствие небольших

примесей алкинов в сырье приводит к отравлению катализаторов полимеризации олефинов. Так, снижение количества фенилацетилена (ФА) в стирольном сырье позволяет существенно повысить качество продуктов полимеризации стирола, например, полистирола и пенополистирола [11].

Эффективными и селективными катализаторами реакции гидрирования алкинов служат нанесенные на углеродные и оксидные носители металлы или сплавы. Наиболее часто применяют системы на основе частиц Pd [12–16], но имеются также сведения об использовании платиновых катализаторов [17], сплавов Pd–Pt [16], Pd–Ag [18, 19], Ni–Pd, Fe–Pd, Mg–Pd [20]. Важной задачей является замена каталитических систем на

основе благородных металлов более дешевыми, включающими другие переходные металлы, например, никель [21, 22]. Перспективные свойства проявляют катализаторы селективного гидрирования, в которых носителем активных компонентов (Ni, Cu и Pd) служил наноалмаз [2, 23, 24].

Оптимизация свойств катализаторов гидрирования тройной связи углерод–углерод основана на облегчении десорбции образующегося алкана с целью предотвращения его дальнейшего гидрирования. Расчетными и экспериментальными методами показано, что модификация Ni добавками Zn приводит к снижению энергии адсорбции этилена, в результате существенно возрастает выход этилена и снижается доля продуктов олигомеризации при гидрировании ацетилена [25, 26]. Сравнение различных модификаторов в реакции гидрирования фенилацетилена на биметаллических катализаторах Ni-M/AlSBA-15 показало, что наибольшая селективность по стиrolу достигается при введении Zn или Ga [27]. Высокая эффективность достигалась благодаря формированию сплава никеля с цинком, а сравнение катализаторов с различными соотношениями металлов показало, что NiZn<sub>3</sub>/AlSBA-15 обеспечил 90.3% селективность образования стиrolа из фенилацетилена при близкой к 100% конверсии. Авторы [26] использовали метод теории функционала плотности для выявления наиболее селективного биметаллического Ni–Zn катализатора гидрирования ацетилена. Согласно расчетам, NiZn-катализатор с соотношением металлов 1 : 3 должен обладать наибольшей селективностью среди всех рассмотренных систем. Кроме того, добавление Zn способствует формированию более высокодисперсных частиц никеля, ограничивая их рост [28, 29].

В настоящей работе исследованы физико-химические свойства биметаллических NiZn-катализаторов, нанесенных на ND, с разным соотношением Ni : Zn и проведено сравнение с монометаллическими системами Ni/ND и Zn/ND. Каталитические свойства тестировали в реакции гидрирования фенилацетилена. Формирование активных центров в ходе координации предшественников активного компонента с функциональными группами на поверхности ND изучено с применением XAFS-спектроскопии с *in situ* восстановлением.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя использовали детонационный наноалмаз (ЗАО “Синта”). Катализаторы готовили методом влажной пропитки: носитель пропитывали рассчитанным количеством водного раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (“ч.д.а.”, “Реахим”, Москва) или Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (“ч.д.а.”, “Реахим”, Москва). Для приготовления биметаллических катализаторов проводили однократную пропитку раствором, содержащим нитраты обоих металлов.

Затем образцы при перемешивании сушили сначала на водяной бане, а затем при 150°C в течение 2 ч. Восстановление проводили в токе водорода (12 мл/мин) при 380°C в течение 3 ч. Готовили биметаллические образцы NiZn/ND с двумя массовыми соотношениями металлов: в образце NiZn<sub>3</sub>/ND отношения Ni : Zn = 1 : 3 (1.25 мас. % Ni, 3.75 мас. % Zn), в образце NiZn/ND – 1 : 1 (2.5 мас. % Ni, 2.5 мас. % Zn). Для сравнения использовали два монометаллических катализатора 2.5 мас. % Ni/ND и 1.0 мас. % Zn/ND.

Содержание металлов контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Thermo iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Для перевода металлов в раствор образцы обрабатывали при 90°C в смеси HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (соотношение масс 1 : 1).

Электрокинетический заряд поверхности образцов в суспензии в деионизованной воде определяли на приборе ZETASIZER nano-ZS (Malvern, Великобритания).

Изотермы адсорбции–десорбции азота регистрировали при 77 K на автоматизированном сорбтометре Autosorb-1 (Quantachrome, США). Удельную площадь поверхности и средний диаметр пор рассчитывали методами БЭТ и ВЖ соответственно.

Электронные микрофотографии поверхности образцов получали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390 (JEOL Ltd, Япония), оснащенный приставкой для локального энергодисперсионного анализа (СЭМ-ЭДА); снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) – на приборе JEM 2100F-UHR (JEOL Ltd, Япония) с приставкой для локального энергодисперсионного анализа (ЭДА).

Температурно-программированное восстановление невосстановленных образцов проводили на лабораторной установке при нагревании в токе 5% H<sub>2</sub> в Ar. Нагревание осуществляли со скоростью 12 K/мин. Поглощение водорода определяли с помощью детектора по теплопроводности, обработку данных осуществляли с использованием программы “Экохром”.

XAFS-исследования проводили с использованием синхротронного излучения на станции “Структурное материаловедение” Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”) [30]. Спектры XANES/EXAFS вблизи K-края поглощения Ni и Zn измеряли “по пропусканию” с использованием ионизационных камер, расположенных перед и после образца. Токовые сигналы с ионизационных камер измеряли цифровыми пикоамперметрами Keithley 6487. Сканирование по энергии осуществляли путем вращения кремниевого моноблочного монохроматора с прорезью, отражающие плоскости которого ориентированы по

кристаллографическому направлению (111). Монохроматор обеспечивает энергетическое разрешение  $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$ . Шаг по энергии составлял 0.5 эВ для спектров XANES и 1.5–2.5 эВ для спектров EXAFS. Для абсолютной калибровки энергетической шкалы использовали спектры стандартов (фольга соответствующего металла). Один спектр EXAFS измеряли за 20 мин.

Для *in situ* XAFS-исследования образец смешивали со связующим (гексагональным нитридом бора) и прессовали самоподдерживающуюся таблетку объемом  $\sim 100 \text{ мм}^3$ . Для нагрева и обработки газами использовали специализированную ячейку [31]. Для обработки образца использовали поток 400 мл/мин газовой смеси 2%  $\text{H}_2 + 98\% \text{He}$ , обеспечивающий газообмен в *in situ* ячейке. Нагрев проводили до температуры 400°C с шагом 100 К. Для каждой ступени нагрева образец выдерживали в изотермическом режиме и снимали несколько спектров. Обработку результатов проводили с использованием пакета программ IFEFIT [32, 33]. Вейвлет-преобразование EXAFS-спектров осуществляли с использованием модифицированной функции Морле, как описано в [2].

Гидрирование фенилацетилена осуществляли импульсным методом в интервале температур 100–300°C в реакторе с неподвижным слоем катализатора, снабженном линией подачи  $\text{H}_2$  при постоянном атмосферном давлении и ловушкой для накопления продуктов, охлаждаемой ледяной водой. Водород подавали через верхнюю часть реактора. При каждой температуре реакции фенилацетилен впрыскивали с помощью шприца в поток водорода импульсами (0.23 ммоль, 3 импульса при заданной температуре с интервалами в 10 мин). После трех импульсов реактор выдерживали при заданной температуре в течение 20 мин. Затем продукты, собранные в ловушке, анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Thermo Trace DSQ II (Thermo, США; колонка DB-5: 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм). Тщательное сканирование масс-спектров показало, что стирол и этилбензол – единственные продукты реакции.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Физико-химические характеристики образцов и исследование методом электронной микроскопии*

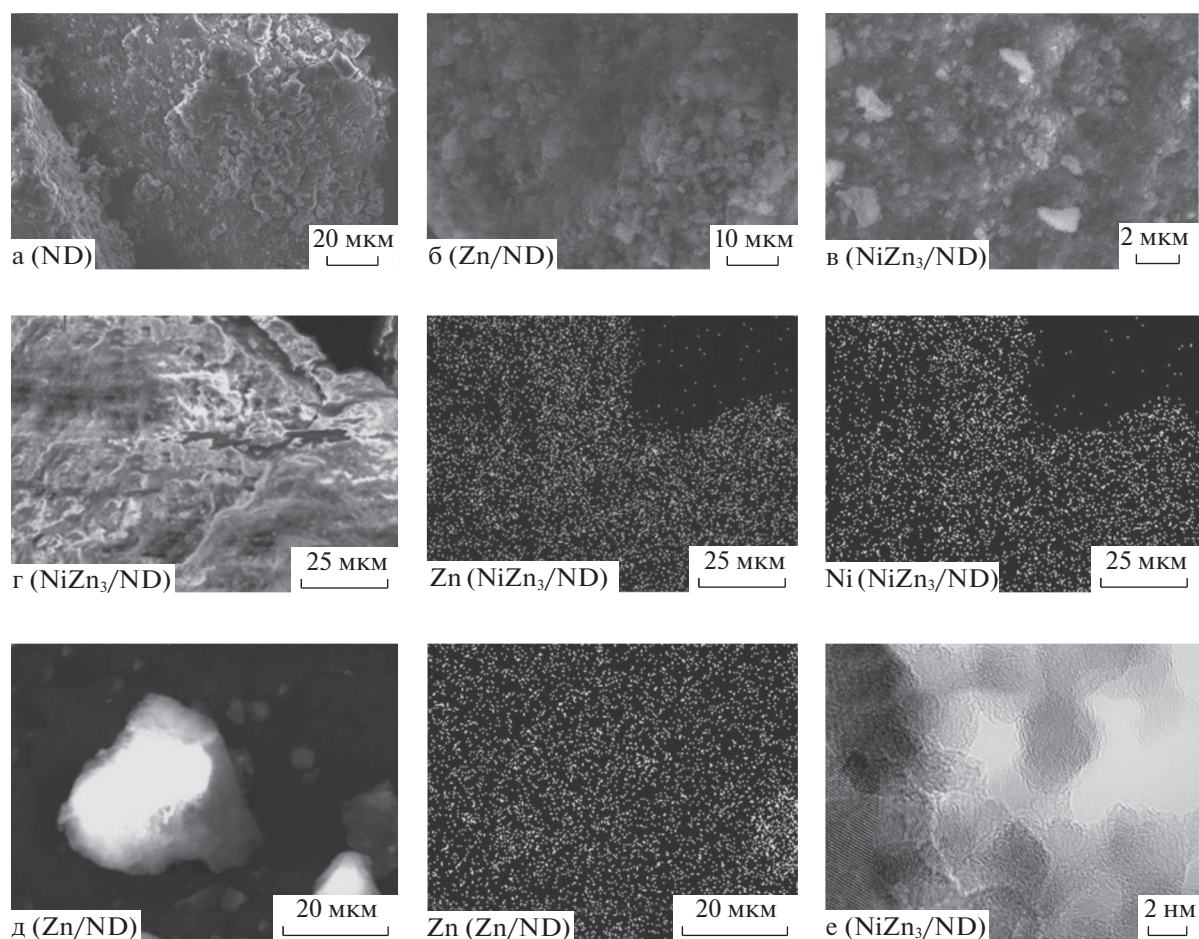
Результаты исследования методом адсорбции/десорбции азота показали, что величина площади удельной поверхности для всех образцов лежит в интервале от 290 до 330  $\text{м}^2/\text{г}$ , а диаметр пор составляет 9.6 нм. Таким образом, нанесение металлов, как по одному, так и совместно, не оказывает существенного влияния на удельную поверхность катализаторов и размер пор.

Морфологию поверхности и распределение металлов исследовали методом СЭМ-ЭДА (рис. 1а–1д). Из микрофотографий видно, что после нанесения металлов структура поверхности не изменяется. Соотношение Ni : Zn в катализаторах, определенное методом ЭДА, соответствует рассчитанным теоретически и определенным методом ААС. Анализ карт распределения элементов показал, что области повышенной локализации металлов отсутствуют. Равномерное распределение металлов на поверхности характерно для детонационных наноалмазов за счет участия O-содержащих функциональных групп поверхности в координировании прекурсора металла [2, 4]. Участие функциональных групп в связывании металлов очевидно из значений электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала) суспензий носителя и катализаторов в деионизированной воде. Исходный ND имеет отрицательный заряд  $-4.3 \text{ мВ}$  вследствие диссоциации поверхностных кислотных групп в воде. Карбоксильные группы, лактоны, фенольные и лактольные группы способствуют кислотному характеру углеродных материалов [34]. После нанесения никеля значение  $\zeta$ -потенциала становится положительным,  $\sim 0.5 \text{ мВ}$ . Изменение  $\zeta$ -потенциала от отрицательного до положительного значения указывает на изменение количества поверхностных карбоксильных групп. Для Zn-содержащих катализаторов  $\zeta$ -потенциал составляет  $\sim 4\text{--}5 \text{ мВ}$ , независимо от содержания Zn и присутствия Ni. Этот факт, скорее всего, связан с присутствием на поверхности частиц ZnO, которые имеют положительный  $\zeta$ -потенциал в области pH до 10.3 [35]. В случае Zn-содержащих катализаторов ZnO оказывает основное влияние на суммарное значение  $\zeta$ -потенциала. На основании этих данных можно предположить, что ZnO устойчив к восстановлению.

На микрофотографиях ПЭМ высокого разрешения (рис. 1е) отчетливо видна структура носителя в виде сферических алмазных нанокристаллов размером 4–5 нм, покрытых оболочкой, включающих атомы углерода в разной гибридизации [36]. ПЭМ-исследование подтверждает результаты СЭМ-ЭДА об отсутствии в образцах крупных металлсодержащих частиц. Таким образом, можно утверждать, что размер нанесенных частиц металлов не превышает нескольких нанометров. Видимо, небольшие нанесенные частицы имеют низкий контраст с ND и не могут быть надежно выделены на микрофотографиях ПЭМ. Присутствие никеля и цинка в образцах катализаторов подтверждается методом локального энергодисперсионного анализа и ААС.

Приведенные данные позволяют заключить, что на поверхности наноалмаза формируются наноразмерные частицы, скорее всего  $\text{Ni}^0$  и ZnO. Образованию нанодиспергированных частиц никеля способствуют особенности координации со-





**Рис. 1.** Микрофотографии СЭМ (а–в), микрофотографии СЭМ и соответствующие карты распределения элементов (г, д) и ПЭМ ВР (е).

ли никеля с участием функциональных групп на поверхности в воздушной среде, описанные в [2, 4]. Нанесение металлов не оказывает влияния на морфологию поверхности и текстурные характеристики носителя.

#### *Температурно-программированное восстановление*

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ) – весьма информативный метод изучения взаимодействия металл–носитель и процесса образования активных центров в катализаторах. Температура восстановления предшественника металла, зарегистрированная в профиле ТПВ, чувствительна к незначительным изменениям таких характеристик, как размер частиц, химическое состояние, сила взаимодействия металл–носитель и другие. Профили ТПВ исходного наноалмаза и невосстановленных предшественников катализаторов представлены на рис. 2.

В профиле ТПВ исходного ND наблюдается широкий пик поглощения водорода при температуре выше 400°C. Этот пик соответствует гидрированию наноалмаза и присутствует в профилях ТПВ всех образцов. Профиль ТПВ невосстановленного Zn/ND существенно не отличается от профиля наноалмаза. Присутствие в образце ZnO приводит к небольшому смещению в область низких температур максимума пика поглощения водорода, относящегося к гидрированию ND. Имеется также малоинтенсивный пик при ~200°C и небольшое плечо при ~610°C. Общее количество поглощенного водорода в случае Zn/ND немного больше по сравнению с индивидуальным ND, но его недостаточно для полного восстановления всего ZnO, присутствующего в образце. В литературе отмечается, что ZnO стабилен в водороде при нагревании до 900°C [37, 38]. В то же время имеются сведения о возможности частичного восстановления ZnO с образованием  $ZnO_{1-x}$  в интервале температур от 400 до 650°C [39]. В [38] в условиях ТПВ наблюдали малоин-

тенсивные пики поглощения водорода при 200 и 500°C, которые авторы также связывают с частичным восстановлением ZnO. Таким образом, после восстановления в катализаторе Zn/ND можно ожидать присутствия в основном ZnO, хотя возможность частичного восстановления оксида цинка исключить нельзя. Полученный результат согласуется со значениями  $\zeta$ -потенциала Zn-содержащих образцов.

Профиль ТПВ невосстановленного образца Ni/ND содержит, помимо пика гидрирования носителя, два пика поглощения водорода при 260 и 390°C. Присутствие этих пиков связано с восстановлением двух форм никеля, по-разному связанных с наноалмазом [2]. Низкотемпературный пик (260°C) объясняется восстановлением физически адсорбированного NiO, слабо связанного с носителем. Высокотемпературный (390°C) пик восстановления обусловлен восстановлением частиц Ni<sup>2+</sup>, связанных с поверхностью ND вследствие химической координации предшественника никеля с O-содержащими функциональными группами на поверхности ND [2]. Сравнительная интенсивность пиков восстановления для Ni/ND с ранее полученными данными для 5% Ni/ND [2], можно отметить, что на профиле Ni/ND интенсивность низкотемпературного пика ниже, чем высокотемпературного, тогда как для 5% Ni/ND интенсивности обоих пиков сравнимы. Это свидетельствует о том, что большая часть Ni связана с функциональными группами поверхности наноалмаза, причем эти центры заполняются первыми, а оставшийся несвязанным с поверхностью прекурсор никеля формирует слабосвязанные формы.

Профили ТПВ обоих невосстановленных предшественников биметаллических катализаторов (рис. 2) также содержат две группы пиков восстановления NiO и один высокотемпературный широкий пик, соответствующий гидрированию носителя. При сравнении результатов ТПВ биметаллических образцов видно, что для NiZn/ND особенно заметно проявляется дополнительный низкотемпературный пик восстановления при 200°C. Появление дополнительных пиков с близкой температурой максимума может быть вызвано образованием смешанных оксидов никеля и цинка [40], температура восстановления которых будет отличаться от таковой для NiO. Еще одной причиной изменения температуры восстановления может быть активация водорода на поверхности ZnO с последующим восстановлением NiO при немного более низких температурах. Известно, что на поверхности оксида цинка уже при комнатной температуре может происходить диссоциативная адсорбция водорода [41, 42]. Поскольку пики в профилях ТПВ перекрываются, сложно провести точный расчет поглощения водорода в ходе восстановления разных частиц. На

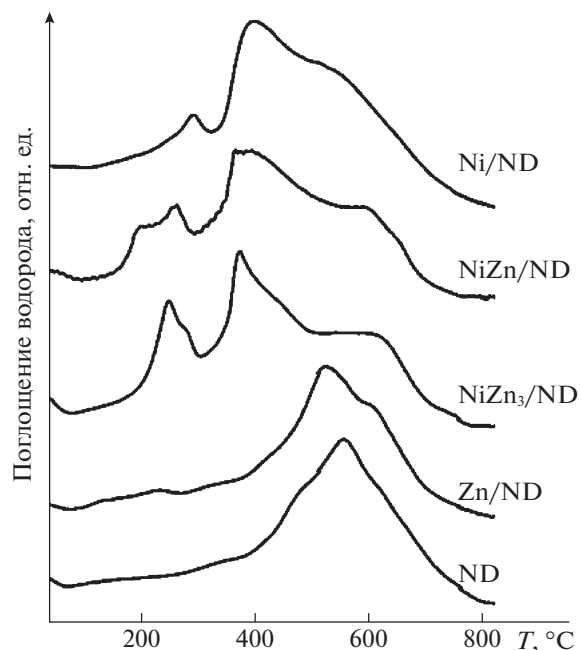


Рис. 2. Профили ТПВ исходного наноалмаза и невосстановленных предшественников катализаторов Zn/ND, Ni/ND, NiZn<sub>3</sub>/ND и NiZn/ND.

основании приближенного сравнения количества поглощенного водорода установлено, что в образце NiZn<sub>3</sub>/ND доля слабосвязанной формы никеля составляет ~30%. В составе NiZn/ND содержание этой формы меньше и составляет ~20%.

Таким образом, согласно данным ТПВ, модификация ZnO не оказывает кардинального влияния на процесс восстановления NiO, хотя никель и оксид цинка, вероятно, в некоторой степени контактируют в активном центре. Соотношение окисленных форм никеля зависит от соотношения Ni : Zn, причем при соотношении Ni : Zn = 1 : 1 восстановление никеля начинает протекать при более низкой температуре, чем в составе образца с соотношением Ni : Zn = 1 : 3.

### XAFS-исследование

Для определения возможного взаимодействия и степени контакта между соединениями никеля и цинка в активном компоненте проведено XAFS-исследование с использованием синхротронного излучения. Анализ протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS-спектроскопия) использовали для получения сведений о локальной структуре и ближайшем окружении Ni и Zn. Исследовали процесс *in situ* восстановления катализаторов водородом, регистрируя спектры EXAFS и изменения в области околопороговой тонкой структуры спектров поглощения (XANES). Для более точ-

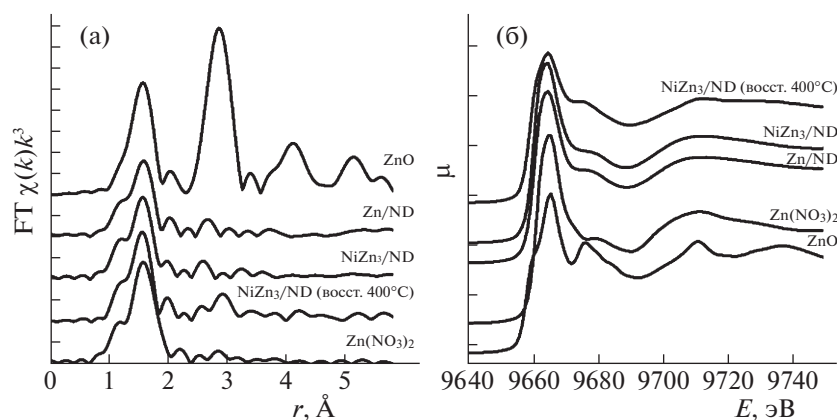


Рис. 3. Кривые радиального распределения атомов в локальном окружении Zn (а) и спектр XANES  $K$ -края поглощения Zn (б) для образцов Zn/ND, NiZn<sub>3</sub>/ND и модельных соединений.

ной интерпретации полученных XAFS-данных также исследовали модельные соединения (нитрат цинка, ZnO, ацетат никеля и NiO).

Кривые радиального распределения атомов (PPA), полученные фурье-преобразованием исходных данных, представлены на рис. 3а. Кривая PPA локального окружения цинка в ZnO аналогична описанному в литературе [43] для структуры вюрцита: первый пик на кривой PPA ( $r = 1.65 \text{ \AA}$ ) соответствует расстоянию Zn–O в первой координационной сфере, а второй пик ( $r = 2.9 \text{ \AA}$ ) соответствует Zn–O–Zn. Кривые PPA для катализаторов Zn/ND и NiZn<sub>3</sub>/ND совпадают. Максимум, наблюдаемый на удалении  $1.69 \text{ \AA}$  от центрального атома, соответствует расстоянию Zn–O в оксиде цинка. Второй пик немного сдвинут относительно наблюдаемого на PPA массивного ZnO и соответствует  $r = 2.7 \text{ \AA}$ . Сдвиг и низкая интенсивность пика могут быть связаны с образованием мелких частиц ZnO в ходе нанесения на ND. Различия в положении максимумов, соответствующих расстояниям, превышающим  $1.9 \text{ \AA}$ , наблюдаемые на PPA катализаторов и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, свидетельствуют об отсутствии нитрата цинка в невосстановленных прекурсорах катализаторов. Дополнительное восстановление NiZn<sub>3</sub>/ND *in situ* в ячейке EXAFS-спектрометра при  $400^\circ\text{C}$  привело к появлению пика на расстоянии  $r = 2.9 \text{ \AA}$ , что, скорее всего, связано с началом агрегации частиц ZnO. Восстановления цинка при такой обработке не происходит, поскольку первая координационная сфера Zn–O почти не изменяется. Анализ XANES  $K$ -края Zn (рис. 3б) также подтвердил, что оксидное состояние цинка остается стабильным при обработке в водороде при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Наблюдается только упорядочение кристаллической решетки, что проявляется в более выраженных особенностях тонкой структуры

спектра поглощения. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что после восстановительной обработки цинк находится в катализаторе в виде оксида.

Результаты XAFS для локального окружения никеля в катализаторах и модельных образцах представлены на рис. 4. На кривой PPA (рис. 4) для металлического никеля наблюдается максимум при  $r = 2.2 \text{ \AA}$ , соответствующий расстоянию Ni–Ni в первой координационной сфере. На кривой PPA чистого NiO присутствуют два пика на расстояниях  $1.8$  и  $2.6 \text{ \AA}$ , соответствующие расстояниям Ni–O и Ni–O–Ni. Кривая PPA для NiZn<sub>3</sub>/ND представляет суперпозицию сигналов от Ni и NiO. При температуре обработки  $280^\circ\text{C}$  наблюдается расщепление пика, связанного с расстоянием Ni–O при  $R = 1.8 \text{ \AA}$ . Возникает компонента, соответствующая более короткому расстоянию Ni–O. Данное расстояние может быть отнесено к связям Ni–O, обусловленным координированием предшественника никеля с O-содержащими функциональными группами поверхности ND. Чтобы сравнить координацию никеля с карбоксильными группами на поверхности ND, в качестве модельного соединения выбрали ацетат никеля. На кривой PPA для ацетата никеля также наблюдается расщепление пика, отвечающего расстоянию Ni–O.

Таким образом, восстановленный катализатор содержит в своем составе Ni<sup>0</sup> и NiO. Присутствие NiO в исходном образце может быть вызвано как неполным восстановлением оксида никеля, так и окислением частиц никеля, образовавшихся в ходе восстановления, при контакте с воздухом. Ранее установлено, что в составе восстановленного при  $280^\circ\text{C}$  катализатора 5% Ni/ND остается некоторое количество NiO [2]. Обработка водородом в ячейке прибора при комнатной температуре не приводит к изменениям PPA кривой NiZn<sub>3</sub>/ND. Повыше-



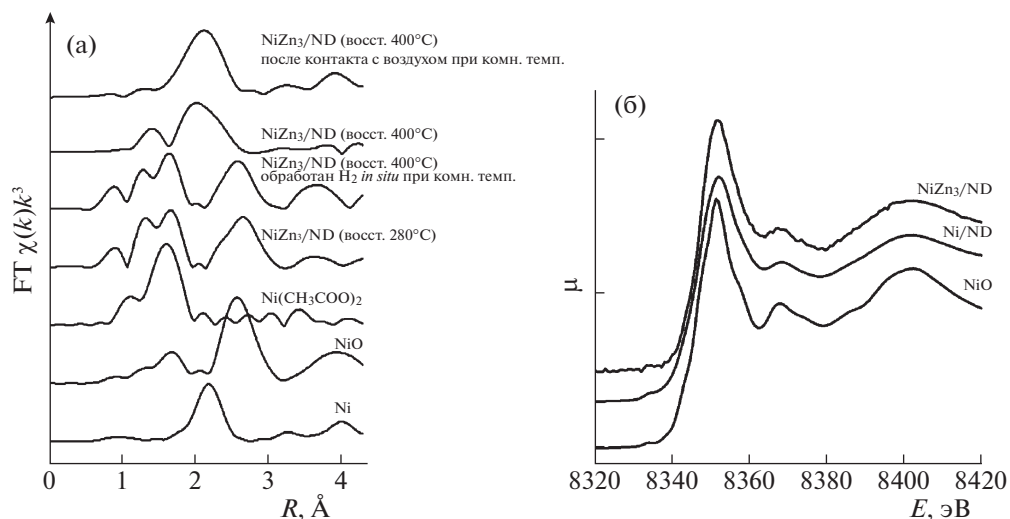


Рис. 4. Кривые радиального распределения атомов в локальном окружении Ni для NiZn<sub>3</sub>/ND и модельных соединений (а); спектры XANES  $K$ -края Ni для Ni/ND, NiZn<sub>3</sub>/ND и NiO (б).

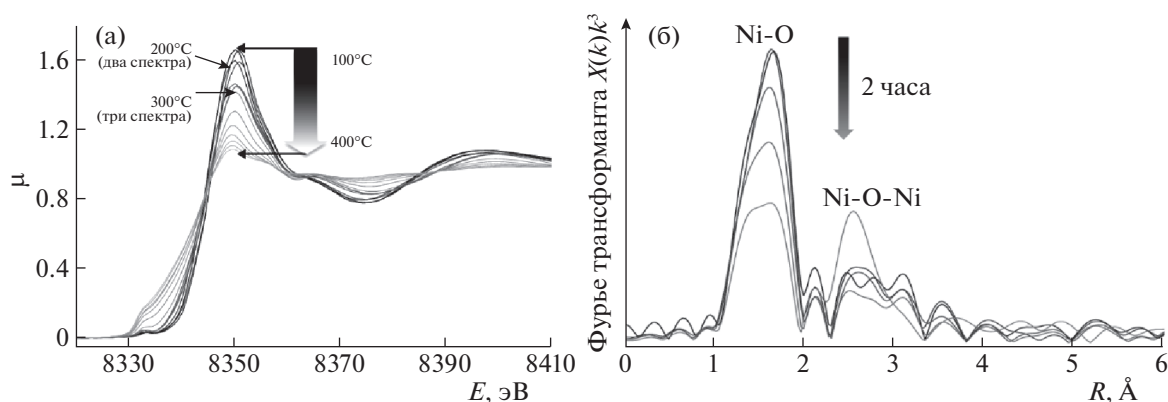


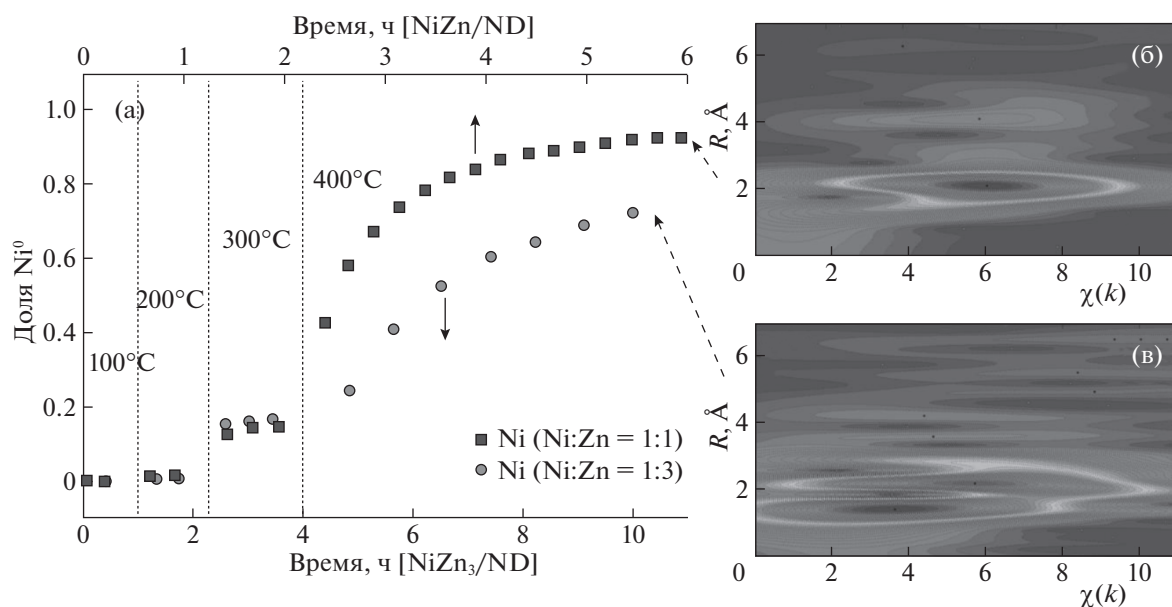
Рис. 5. Спектры XANES  $K$ -края Ni (а) и кривые PPA в локальном окружении Ni для изотермической ступени 300°C (б) для NiZn<sub>3</sub>/ND в ходе *in situ* восстановления.

ние температуры восстановления до 400°C приводит к увеличению пика, соответствующего Ni<sup>0</sup>, что указывает на происходящее восстановление NiO. Форма кривой PPA восстановленного образца NiZn<sub>3</sub>/ND после контакта с воздухом существенно не изменяется, что свидетельствует об устойчивости образовавшихся частиц Ni<sup>0</sup> к окислению.

Приведенные результаты показывают, что в отличие от цинка, координационное окружение никеля заметно изменяется в процессе восстановления. Более подробно восстановление никеля в биметаллических катализаторах NiZn<sub>3</sub>/ND и NiZn/ND исследовали в процессе *in situ* ступенчатого нагрева в восстановительной атмосфере в ячейке EXAFS-спектрометра. Об изменениях судили по спектрам XANES  $K$ -края Ni, а также дополнительно анализировали окружение никеля

на основании спектра EXAFS. В качестве примера на рис. 5 приведены результаты для NiZn<sub>3</sub>/ND.

Вид XANES спектров  $K$ -края Ni (рис. 5а) в процессе обработки в восстановительной атмосфере заметно меняется и приближается к форме, характерной для металлического никеля. Оксид никеля начинает восстанавливаться при температуре 200–300°C, что соответствует данным ТПВ. Анализ спектров XANES и EXAFS позволил судить о процессах, происходящих с NiO в атмосфере водорода. В ходе ступенчатого повышения температуры происходит восстановление части NiO. Последующее выдерживание в изотермическом режиме сначала при температуре 200°C, а затем при 300°C не приводит к изменению формы  $K$ -края XANES-спектра, что свидетельствует о неизменности степени окисления. В то же время вид кривой PPA меняется. Так, при температуре



**Рис. 6.** Изменение доли металлического никеля в процессе восстановления водородом при ступенчатом повышении температуры для  $NiZn/ND$  и  $NiZn_3/ND$  (а); вейвлет-трансформант EXAFS-спектра последней точки *in situ* исследования для  $NiZn/ND$  (б) и  $NiZn_3/ND$  (в).

300°C (рис. 5б) хорошо видно уменьшение интенсивности пика, соответствующего первой координационной сфере, и одновременно увеличивается пик, отвечающий связи Ni—O—Ni второй координационной сферы. Таким образом, можно предположить, что перед восстановлением NiO до  $Ni^0$  протекает упорядочение структуры оксида никеля. Дальнейший нагрев и выдерживание при температуре 400°C приводят к постепенному повышению доли металлического никеля.

Степень восстановления NiO оценивали разложением спектра XANES на линейную комбинацию спектров для  $Ni^0$  и NiO. Изменение доли металлического никеля в процессе ступенчатого восстановления для биметаллических катализаторов представлено на рис. 6. Видно, что повышение температуры восстановления от 100 до 300°C, как уже отмечалось, сопровождается увеличением доли  $Ni^0$ . Однако выдерживание в изотермическом режиме при каждой температуре не приводит к изменению окисленного состояния никеля. Сравнение данных для обоих биметаллических катализаторов показывает, что в исследованном температурном интервале доля  $Ni^0$  не зависит от соотношения Ni/Zn. А вот скорость восстановления при температуре 400°C зависит от этого соотношения. В ходе восстановления  $NiZn_3/ND$  происходит медленное восстановление NiO, и через 6 ч доля  $Ni^0$  составила 73%. В катализаторе с соотношением Ni : Zn = 1 : 1 уже практически через 3 ч произошло весьма значительное восстановление NiO. После 4 ч обработки водородом при 400°C

доля  $Ni^0$  составила 93%. Учитывая, что в результате восстановления происходит образование нанокристаллического никеля, а при расчете степени восстановления использовали данные для массивного кристаллического никеля, есть основания полагать, что в образце  $NiZn/ND$  восстановление NiO произошло полностью. Известно, что спектры XANES массивного и нанокристаллического Ni могут отличаться [44, 45].

Полнота восстановления никеля в составе  $NiZn/ND$  также подтверждается результатами, полученными при обработке EXAFS-спектра с помощью вейвлет-преобразования с использованием модифицированной функции Морле [46]. Вейвлет-преобразование EXAFS-сигнала позволяет разделить вклады в рассеяние от атомов, находящихся на одинаковом расстоянии от центрального атома, но различающихся по атомной массе. Получающаяся трехмерная карта в пространственных координатах и координатах волновых чисел дает возможность провести более подробный анализ экспериментальных данных. Надежность использованного подхода проверяли путем сравнения экспериментальных данных для исследуемых образцов и модельных соединений. Результаты такой обработки представлены на рис. 6б и 6в в виде изображения вейвлет-трансформанта EXAFS-спектра, характеризующего зависимость амплитуды XAFS-функции при заданных волновом векторе ( $k$ ) и расстоянии ( $R$ ).

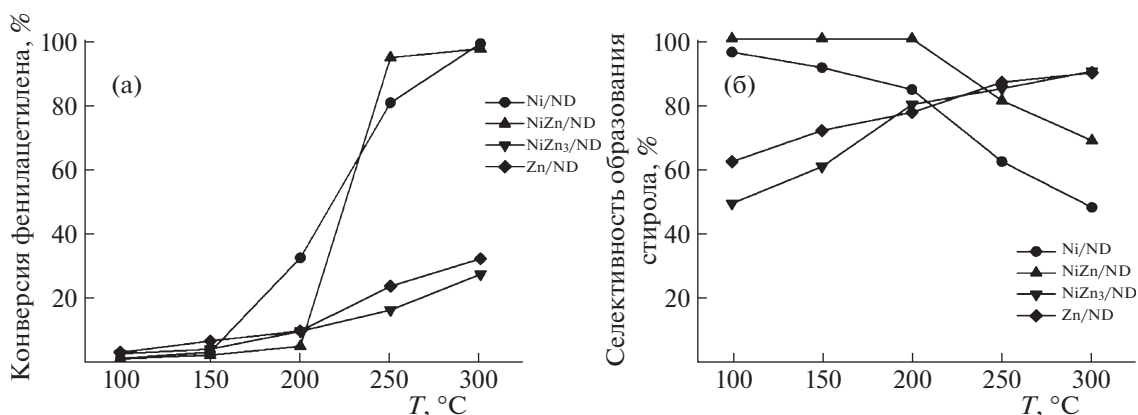


Рис. 7. Температурные зависимости конверсии фенилацетилена (а) и селективности образования стирола (б) в присутствии моно- и биметаллических катализаторов.

На полученном графике разложения результата фурье-преобразования сигнала EXAFS NiZn/ND, восстановленного при 400°C (рис. 6б), наблюдается один максимум, который связан с рассеиванием по пути Ni–Ni. Координаты этого максимума полностью совпадают с полученным результатом для модельного стандартного образца металлического Ni. Для образца NiZn<sub>3</sub>/ND (рис. 6в) на изображении вейвлет-трансформанта EXAFS-спектра присутствуют два пика. Максимум, соответствующий расстоянию ~2 Å и *k* ~ 6, относится к Ni<sup>0</sup>. Второй максимум, характеризующийся меньшими значениями расстояния и *k*, связан с присутствием в образце NiO.

Таким образом, исследование процессов восстановления катализаторов показало, что ZnO не восстанавливается при обработке водородом при 400°C, а происходит лишь упорядочение кристаллической структуры оксида. Доля Ni<sup>0</sup> в образцах зависит от соотношения металлов. В образце NiZn/ND в результате обработки водородом при 400°C за 4 ч происходит практически полное восстановление NiO до Ni<sup>0</sup>. Высокое содержание цинка в образце NiZn<sub>3</sub>/ND замедляет процесс, и полного восстановления NiO не происходит.

*Каталитическая активность в гидрировании фенилацетилена*

Каталитическую активность приготовленных в работе катализаторов сравнивали в реакции парофазного гидрирования фенилацетилена (ФА). В присутствии NiZn<sub>3</sub>/ND и Zn/ND конверсия ФА не превышала 30% (рис. 7а) во всем исследованном температурном интервале. При этом селективность образования стирола возрастала от 50–60 до 90% при повышении температуры реакции от 100 до 300°C. Низкая конверсия ФА в присутствии Zn/ND вполне закономерна, поскольку оксид цинка не обладает значительной каталитиче-

ской активностью в реакции гидрирования. Наибольшая конверсия ФА достигнута в присутствии Ni/ND и NiZn/ND катализаторов (рис. 7а), однако ход температурной зависимости конверсии для этих двух образцов различался. В присутствии Ni/ND в интервале температур от 150 до 300°C наблюдается постепенное повышение конверсии до 98.5%, а в случае NiZn/ND в узком температурном диапазоне происходит резкое повышение конверсии ФА от 5% при 200°C до 94% при 250°C. Для обоих катализаторов приближение к полному превращению ФА сопровождается снижением селективности образования стирола до 50–60% (рис. 7б).

Гидрирование ФА на поверхности гетерогенных катализаторов протекает по механизму последовательно-параллельной реакции [12, 17]. Первый путь включает гидрирование ФА с последовательным образованием стирола и этилбензола. Второй путь реакции заключается в прямом гидрировании ФА до этилбензола. В соответствии с этой схемой реакции, повышению эффективности катализатора способствуют снижение вклада стадии прямого гидрирования ФА и облегчение десорбции стирола. Последнее наиболее эффективно достигается изменением адсорбционных характеристик катализатора.

Различия в каталитических свойствах биметаллических Ni–Zn-катализаторов на наноалмазе могут быть обусловлены возникновением новых свойств поверхности на границе контакта Ni–ZnO, а также изменением адсорбционных характеристик катализатора. Мы ожидали, что эффективность катализатора с соотношением Ni : Zn = 1 : 3 будет высокой, поскольку в литературе [26] отмечено, что именно это соотношение в NiZn-сплаве наиболее эффективно для достижения высокой активности и селективности по этилену при гидрировании ацетилена. Однако, как показано выше, на поверхности исследованных в нашей работе катализаторов цинк сохраня-



ется в виде оксида, и биметаллического сплава не образуется. В то же время ZnO может изменять адсорбционные и каталитические свойства поверхности. Так, в присутствии ZnO может протекать дополнительная активация водорода. На основании результатов ТПВ установлено, то при соотношении Ni : Zn = 1 : 1 восстановление NiO начинается при более низких температурах. Поскольку метод EXAFS показал, что в невосстановленном образце присутствует только оксид никеля, снижение температуры его восстановления может быть связано с активацией водорода на частицах ZnO. При более высоком содержании цинка (Ni : Zn = 1 : 3) возможно декорирование поверхности частиц NiO оксидом цинка. Это приводит к затруднению восстановления NiO, что и наблюдается по результатам *in situ* XANES-EXAFS-исследования. В результате каталитическая активность образца NiZn<sub>3</sub>/ND примерно соответствует таковой для Zn/ND, т.е. определяется преимущественно каталитическими свойствами ZnO. Аналогичное объяснение предложено в литературе для описания низкой селективности образования этилена в ходе гидрирования ацетилена в присутствии PdZn/C-катализаторов: поверхность палладиевого активного центра блокируется ZnO [47].

Высокая селективность образования стирола в присутствии NiZn/ND может быть связана с достижением более низкой энергии адсорбции стирола на его поверхности по сравнению с монометаллическим Ni/ND. Также дополнительное повышение эффективности может происходить за счет эффектов переноса электрона на границе контакта Ni-ZnO. Так, ранее показано, что для повышения активности Ni-ZnO/SiO<sub>2</sub> в реакции гидрирования ключевую роль играет перенос электрона с образованием Ni<sup>δ+</sup> и (ZnO)<sup>δ-</sup> [48]. Важную роль переноса электрона отмечали и в случае PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- и PdZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов реакции гидрирования фенилацетилена [49]. По мнению авторов, перенос заряда от Pd к Zn оказывает сильное влияние на адсорбцию алкенов, облегчая десорбцию стирола. Схожий механизм может реализовываться и в системе Ni-Zn. В результате модифицирования Ni/ND оксидом цинка при соотношении Ni : Zn = 1 : 1 наблюдается увеличение селективности образования стирола во всем исследованном температурном интервале.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитические свойства биметаллических никель-цинковых катализаторов, нанесенных на детонационный наноалмаз, в реакции гидрирования фенилацетилена зависят от соотношения металлов. Относительно высокую селективность образования стирола проявили образцы NiZn<sub>3</sub>/ND и Zn/ND, однако конверсия ФА не превышала

30%. Катализатор NiZn/ND существенно превышает по активности другие содержащие цинк системы; он несколько более активен по сравнению с Ni/ND, а селективность по стиrolу превышает активность Ni/ND во всем исследованном температурном интервале.

Установлено, что в приготовленных системах не наблюдается образования сплавов никеля с цинком. Координирование прекурсоров металлов на поверхности наноалмаза происходит с участием функциональных групп поверхности, что подтверждается изменением электрокинетического заряда поверхности. Присутствие ZnO вносит существенный вклад в значение ζ-потенциала. Методами ТПВ и XAFS показано, что ZnO не восстанавливается при обработке водородом при 400°C, происходит лишь упорядочение кристаллической структуры оксида, а доля восстановленного никеля в образцах зависит от соотношения Ni/Zn. В образце NiZn/ND в результате обработки водородом при 400°C за 4 ч происходит практически полное восстановление NiO до Ni<sup>0</sup>, чего не происходит в образце NiZn<sub>3</sub>/ND. При более высоком содержании цинка (Ni : Zn = 1 : 3) возможно декорирование поверхности частиц NiO оксидом цинка, затрудняющее восстановление NiO. Различия в каталитическом действии обусловлены совместным действием трех факторов: содержанием Ni<sup>0</sup>, адсорбционными свойствами и степенью переноса заряда от никеля к оксиду цинка.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы посвящают работу памяти академика РАН В.В. Лунина, который был вдохновителем и мотиватором проводимых исследований. Работа выполнена по теме государственного задания “Катализ и физикохимия поверхности” АААА-А16-116092810057-8. Исследование методами СЭМ и ПЭМ ВР проведено с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Изменения спектров поглощения рентгеновских лучей выполнены на оборудовании уникальной научной установки Курчатовский источник синхротронного излучения в НИЦ “Курчатовский институт”, частично финансируемой Министерством образования и науки РФ соглашением № 05.619.21.0015, проект RFMEFI61919X0015, в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta N., Wang Q., Wen G., Su D. in: Nanodiamonds for Catalytic Reactions/Ed by J.-C. Arnault. Ch.18. Elsevier, 2017, p. 439.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00019-2>

2. Golubina E.V., Lokteva E.S., Erokhin A.V. et al. // J. Catalysis. 2016. V. 344. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.017>
3. Vershinin N.N., Efimov O.N., Bakaev V.A. et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2010. V. 19. P. 63. <https://doi.org/10.1080/1536383x.2010.490143>
4. Mavrodinova V., Popova M., Kolev I. et al. // Applied Surface Science. 2007. V. 253. P. 7115. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.090>
5. Tsoncheva T., Mavrodinova V., Ivanova L. et al. // J. Mol. Catalysis. A: Chemical. 2006. V. 259. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.06.019>
6. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Качевский С.А. и др. // Кинетика и катализ. 2011. V. 52. P. 149. [Lokteva E.S., Golubina E.V., Kachevskii S.A. et al. // Kinetics and Catalysis. 2011. V. 52. P. 145 (DOI: 10.1134/S0023158411010125)]
7. Lokteva E.S., Golubina E.V. // Pure and Appl. Chem. 2019. V. 91. P. 609. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0715>
8. Lonergan W.W., Vlachos D.G., Chen J.G. // J. Catalysis. 2010. V. 271. P. 239. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.01.019>
9. Borodziński A., Bond G.C. // Catalysis Reviews. 2008. V. 50. P. 379. <https://doi.org/10.1080/01614940802142102>
10. Huang W., McCormick J.R., Lobo R.F., Chen J.G. // J. Catalysis. 2007. V. 246. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.013>
11. Басимова Р.А., Павлов М.Л. и др. // Нефтехимия. 2009. V. 49. P. 380 [Basimova R.A., Pavlov M.L., Myachin S.I. et al. // Petroleum Chemistry. 2009. V. 49. № 5. P. 360. <https://doi.org/10.1134/S096554410905003X>
12. Deng D., Yang Y., Gong Y. et al. // Green Chemistry. 2013. V. 15. P. 2525. <https://doi.org/10.1039/c3gc40779a>
13. Dominguez-Dominguez S., Berenguer-Murcia A., Linares-Solano A., Cazorla-Amoros D. // J. Catalysis. 2008. V. 257. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.008>
14. Markov P.V., Mashkovsky I.S., Bragina G.O. et al. // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 358. P. 520. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.016>
15. Weerachawanasak P., Mekasuwandumrong O., Arai M. et al. // J. Catalysis. 2009. V. 262. P. 199. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.12.011>
16. Carturan G., Cocco G., Facchin G., Navazio G. // J. Mol. Catalysis. 1984. V. 26. P. 375. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(84\)85111-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(84)85111-1)
17. Wilhite B.A., McCreedy M.J., Varma A. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2002. V. 41. P. 3345. <https://doi.org/10.1021/ie0201112>
18. Huang W., Pyrz W., Lobo R.F., Chen J.G. // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 333. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.017>
19. He Y., Liu Y., Yang P. et al. // J. Catalysis. 2015. V. 330. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.017>
20. Dominguez-Dominguez S., Berenguer-Murcia A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. // J. Catalysis. 2006. V. 243. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.027>
21. Donphai W., Kamegawa T., Chareonpanich M., Yamashita H. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014. V. 53. P. 10105. <https://doi.org/10.1021/ie5014597>
22. Chen X., Zhao A., Shao Z. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 16525. <https://doi.org/10.1021/jp1050832>
23. Huang F., Jia Z., Diao J. et al. // J. Energy Chem. 2019. V. 33. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.08.006>
24. Sun Y., Luo B., Xu S. et al. // Chem. Phys. Letters. 2019. V. 723. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.03.015>
25. Spanjers C.S., Held J.T., Jones M.J. et al. // J. Catalysis. 2014. V. 316. P. 164. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.007>
26. Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T. et al. // Sci. 2008. V. 320. P. 1320. <https://doi.org/10.1126/science.1156660>
27. Yang L., Yu S., Peng C. et al. // J. Catalysis. 2019. V. 370. P. 310. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.01.012>
28. Takahashi H., Sunagawa Y., Myagmarjav S. et al. // Materials Transactions. 2003. V. 44. P. 2414. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2414>
29. Myagmarjav S., Takahashi H., Sunagawa Y. et al. // MATERIALS TRANSACTIONS. 2004. V. 45. P. 2035. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.2035>
30. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2009. V. 603. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
31. Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Chernyshov A.A. et al. // J. Struct. Chem. 2010. V. 51. P. 20. <https://doi.org/10.1007/s10947-010-0186-9>
32. Ravel B., Newville M. // Journal of Synchrotron Radiation. 2005. V. 12. P. 537. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>
33. Newville M. // J. Synchrotron Radiation. 2001. V. 8. P. 322. <https://doi.org/10.1107/S0909049500016964>
34. Gibson N., Shenderova O., Luo T.J. M. et al. // Diamond and Related Materials. 2009. V. 18. P. 620. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.10.049>
35. Marsalek R. // APCBEE Procedia. 2014. V. 9. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.01.003>
36. Krueger A. // J. Materials Chem. 2008. V. 18. P. 1485. <https://doi.org/10.1039/b716673g>
37. McCluskey M.D., Jokela S.J., Hlaing O.W.M. // Physica B: Condensed Matter. 2006. V. 376–377. P. 690. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.12.173>
38. Chin Y.-H., Dagle R., Hu J. et al. // Catalysis Today. 2002. V. 77. P. 79. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00234-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00234-1)
39. Wang W., Li X., Zhang Y. et al. // Catalysis Science & Technology. 2017. V. 7. P. 4413. <https://doi.org/10.1039/C7CY01119A>

40. *Baranov A.N., Sokolov P.S., Kurakevych O.O. et al.* // High Pressure Research. 2008. V. 28. P. 515. <https://doi.org/10.1080/08957950802379307>
41. *Conner W.C., Kokes R.J.* // J. Catalysis. 1975. V. 36. P. 199. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90024-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90024-X)
42. *Anderson A.B., Nichols J.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 4742. <https://doi.org/10.1021/ja00276a010>
43. *Timoshenko J., Anspoks A., Kalinko A., Kuzmin A.* // Physica Status Solidi (C). 2014. V. 11. P. 1472. <https://doi.org/10.1002/pssc.201300615>
44. *Koningsberger D.C., Ramaker D.E.*, Applications of X-ray Absorption Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis: EXAFS, Atomic XAFS, and Delta XANES, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2008, p. 774. <https://doi.org/10.1002/9783527610049.hetc0040>
45. *Iwasawa Y.* X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces. in: Series on Synchrotron Radiation Techniques and Applications, Singapore: World Scientific Publishing, 1996. 410 p. <https://doi.org/10.1142/2807>
46. *Timoshenko J., Kuzmin A.* // Computer Physics Comm. 2009. V. 180. P. 920. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2008.12.020>
47. *Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khramov E.V. et al.* // Topics in Catalysis. 2020. V. 63. P. 139. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01215-9>
48. *Wang J., Jin H., Wang W.-H. et al.* // ACS Applied Materials & Interfaces. 2020. V. 12. P. 19581. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03037>
49. *Wang Z., Yang L., Zhang R. et al.* // Catalysis Today. 2016. V. 264. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.018>

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 544,502,66.03

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ  
НА ОСНОВЕ 1% Cs/Me<sub>0.1</sub>Co<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub> (Me = Ni, Mg) В РЕАКЦИИ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ N<sub>2</sub>O

© 2021 г. Л. А. Исупова<sup>a,\*</sup>, Ю. А. Иванова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

\*e-mail: isupova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20.08.2020 г.

После доработки 20.08.2020 г.

Принята к публикации 24.08.2020 г.

Методами рентгеновского анализа, адсорбции БЭТ, O<sub>2</sub>-ТПД изучено влияние природы носителя ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) на свойства нанесенных катализаторов на основе Ni, Mg-замещенной кобальтовой шпинели. Исследована их каталитическая активность в реакции разложения закиси азота при температурах 190–400°C. Показано, что наиболее активным и устойчивым к каталитическим ядам (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) является катализатор на основе магний-замещенной кобальтовой шпинели, нанесенной на корундовый носитель – 1%Cs/Mg<sub>0.1</sub>Co<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** замещенная кобальтовая шпинель, нанесенные катализаторы, разложение закиси азота, слабосвязанные формы кислорода, очистка хвостовых газов

**DOI:** 10.31857/S0044453721030134

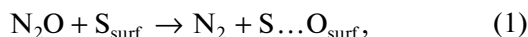
Защита окружающей среды от парникового газа N<sub>2</sub>O, в 310 раз более опасного чем CO<sub>2</sub>, концентрирует внимание исследователей на способах его удаления из газовых выбросов в атмосферу. Один из основных поставщиков закиси азота в атмосферу – производство азотной кислоты, в котором закись азота образуется в качестве побочного продукта на стадии окисления аммиака [1, 2]. С учетом технологической схемы производства азотной кислоты рассматриваются три возможных способа реализации процесса удаления закиси азота, различающиеся по условиям [1, 2]: 1) высокотемпературное разложение путем размещения слоя катализатора сразу после катализаторных платиноидных сеток, по аналогии с разработанной ранее в России двухступенчатой системой процесса окисления аммиака с использованием блочного высокотемпературного катализатора [3–17]; 2) удаление закиси азота и оксидов азота в реакторе селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота [1, 2, 11–15] и 3) низкотемпературное разложение закиси азота в отходящих газах [16–18]. Возможность организации комплексной низкотемпературной каталитической очистки хвостовых газов от NO<sub>x</sub> и N<sub>2</sub>O в реакторе СКВ, когда в первом слое происходит каталитическое восстановление NO<sub>x</sub> аммиаком, а во втором слое – каталитическое разложение N<sub>2</sub>O, на сегодняшний день считается технологическим трендом. Например, компания

Uhde EnviNO<sub>x</sub>® для комплексной очистки предложила двухступенчатую систему, основанную на использовании цеолитных катализаторов [11–15, 19–21]. Система работает при температуре выше 400°C и чувствительна к парам воды [22].

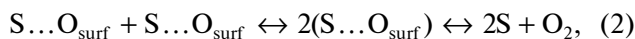
Основные проблемы низкотемпературного удаления закиси азота в России – это более низкая температура газов после процесса СКВ (до 300°C), очень низкие концентрации N<sub>2</sub>O (1000–3000 ppm) и наличие ингибирующих реагентов (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, NH<sub>4</sub>), что ставит задачу разработки более низкотемпературного катализатора разложения закиси азота, который может использоваться в комбинированной схеме очистки отходящих газов после стадии селективной очистки от NO<sub>x</sub>, согласно современным тенденциям [1, 19–21]. Самыми перспективными низкотемпературными оксидными катализаторами для удаления N<sub>2</sub>O на сегодняшний день являются кобальтовые шпинели [23–27]. Увеличение активности кобальтовой шпинели достигается путем ее модифицирования такими элементами как Mg, Ni, Mn, Cu, Cr [28] и легированием щелочными катионами (Na, K, Cs) [29]. Предполагается, что это приводит к образованию вакансий, на которых формируются слабосвязанные формы кислорода, что способствует облегчению лимитирующей стадии процесса – стадии десорбции кислорода, образующегося в ходе реакции разложения закиси

си азота, согласно существующим представлениям о механизме данной реакции. Разложение закиси азота может протекать по двум основным механизмам: по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда (Л–Х) в области низких температур, а в области высоких температур – по механизму Или–Ридела (И–Р) [30, 31]:

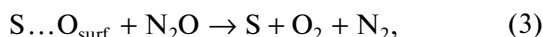
*диссоциативная адсорбция N<sub>2</sub>O*



*образование и десорбция O<sub>2</sub> по механизму Л–Х*



*десорбция O<sub>2</sub> по механизму И–Р*



где  $\text{S}_{\text{surf}}$  – активный центр.

Использование нанесенных катализаторов позволяет снизить количество активного компонента в катализаторе и его стоимость, при этом увеличить механическую прочность. Носитель может быть представлен в различных геометрических формах: блоки, кольца, гранулы или в виде структурированного материала, что технологически немаловажно. В качестве носителей обычно используются такие оксидные материалы как: TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, цеолиты и другие [25, 32–35].

Выбор носителя зависит от требований, предъявляемых катализатору. Низкотемпературное разложение закиси азота не требует высокой термической устойчивости носителя, но он должен обеспечивать высокую дисперсность активного компонента и не вступать с ним в химическое взаимодействие. Природа носителя в значительной мере влияет на активность. Так, в [36] представлен ряд активности в реакции разложения N<sub>2</sub>O для шпинели Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, нанесенной на оксиды: MgO > ZnO > Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub>. Авторы объясняют высокую активность катализатора Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO электронными взаимодействиями между носителем и активным компонентом, способствующим десорбции поверхностного кислорода по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда (2).

В выполненных нами работах по исследованию влияния модифицирования и промотирования на активность кобальтовой шпинели были определены наиболее перспективные системы на основе кобальтовой шпинели, модифицированной катионами магния или никеля и промотированной 1% цезия – 1%Cs/Me<sub>0.1</sub>Co<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub> (Me = Ni, Mg) [37, 38].

Цель данной работы – исследование влияния носителей разной природы на активность двух нанесенных наиболее активных оксидных систем 1%Cs/Me<sub>0.1</sub>Co<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub> (Me = Ni, Mg) в реакции низкотемпературного разложения закиси азота. В ка-

честве носителей были выбраны оксиды: CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд) и Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (кордиерит).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение активного компонента 1%Cs/Me<sub>0.1</sub>Co<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub> (Me = Ni, Mg) на носители CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд), Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (кордиерит) проводили суспензионным методом осаждения. В качестве носителей использовали CeO<sub>2</sub>, полученный прокаливанием при 800°C в течение 4 ч Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (“ч.д.а.”, производитель “Союзхимпром”); TiO<sub>2</sub> (“ч”, производитель “Вектон”); α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд), полученный нами по методике [39]; и Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (кордиерит), полученный нами по методике [40].

Количество активного компонента относительно носителя составляло 50 мас. %. В совместный раствор солей Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (“ч”, “Реахим”) и Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (“ч.д.а.”, “Реахим”) либо Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (“ч.д.а.”, “Реахим”) объемом 100 мл помещали мелкодисперсный носитель. В полученную суспензию при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли в течение 1 ч (~250 мл) 0.8М раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (“х.ч.”, “Реахим”) доводя до pH 8–8.5. После осаждения солей карбонатов в смесь добавляли CsNO<sub>3</sub>, лимонную кислоту и этиленгликоль (по методике “Pechini”). Полученную суспензию далее сушили при температуре 120°C в течение 24 ч. Сухой осадок прокаливали в течение 2 ч при 500°C. Полученные нанесенные катализаторы 1%Cs/Me<sub>0.1</sub>Co<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub> (Me = Ni, Mg)/носитель обозначены как Cs/Ni-Co/носитель и Cs/Mg-Co/носитель.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 (Германия) с использованием излучения CuK<sub>α</sub> (λ = 1.5418 Å). Образцы сканировали по точкам с интервалом 0.05° в диапазоне 2θ от 10 до 70°. Расчет структурных параметров проводили с помощью программы Powder Cell 2.4. Методом БЭТ по термодесорбции аргона определяли удельную поверхность (S<sub>уд</sub>, м<sup>2</sup>/г) образцов.

Исследование образцов методом термопрограммируемой десорбции кислорода (O<sub>2</sub>-ТПД) выполняли в проточной установке, анализ смеси на выходе из реактора проводили с помощью масс-спектрометра QMS 100 SRS RGA. Предварительно образцы обрабатывали в смеси 20% O<sub>2</sub> в He в течение 60 мин при 450°C, после чего охлаждали до комнатной температуры. Навеска образцов составляла 400 мг, скорость подачи He – 3.6 л/ч, скорость нагрева – 30 К/мин до 450°C. Количество десорбируемых атомов кислорода в моно слоях рассчитывали в предположении, что в моно слое содержится 1 × 10<sup>19</sup> атомов O/м<sup>2</sup>.

Каталитическую активность в реакции разложения закиси азота определяли для фракции (0.5–0.25 мм) катализаторов в проточном реакторе при температурах 190–400°C, объемной нагрузке 9000 ч<sup>-1</sup> и составе реакционной смеси 0.15% N<sub>2</sub>O в He. Длительные испытания на устойчивость к ингибиторам проводили при температуре 300°C добавлением в исходную газовую смесь либо 3% O<sub>2</sub>, либо 2.5–3% H<sub>2</sub>O. Определенные концентрации закиси азота на входе и выходе из реактора проводили в режиме on-line при температуре 120°C с помощью ИК-фурье-спектрометра “ФТ-801”. Степень конверсии рассчитывали по формуле:

$$x_{\text{N}_2\text{O}}, \% = C_{\text{N}_2\text{O}}(\text{разложившегося газа})/C_{\text{N}_2\text{O}}(\text{исходная конц. газа}) \times 100\%$$

Скорость реакции разложения закиси азота оценивали в предположении реакции первого порядка по формуле:

$$r_{\text{N}_2\text{O}}, \text{ молекул}/(\text{м}^2 \text{ с}) = \\ = (UN_a)/(mS_{\text{ВЕТ}}) \ln(1/(1-x)),$$

где  $U$  – скорость реакционной смеси, моль/с;  $N_a$  – постоянная Авогадро;  $m$  – масса, г;  $S_{\text{ВЕТ}}$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г;  $x$  – конверсия N<sub>2</sub>O.

Температура, при которой конверсия N<sub>2</sub>O достигала 50% (обозначена как  $T_{50}$  – температура полупревращения закиси азота), служила мерой активности катализаторов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты выполненных исследований приготовленных катализаторов и образцов сравнения представлены на рис. 1–4 и в табл. 1. На рентгенограммах (рис. 1) всех приготовленных образцов присутствуют интенсивные рефлексы, соответствующие пространственной группе  $Fd\bar{3}M$ , которая типична для Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, и рефлексы соответствующего носителя:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R-3CH) корунд, TiO<sub>2</sub> (P42/MNM) рутил, CeO<sub>2</sub> (FM-3M) флюорит и Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (СССМ) кордиерит.

Рассчитанные параметры кристаллической ячейки кобальтовой шпинели в нанесенных катализаторах и величины областей когерентного рассеяния (ОКР), приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что параметры кристаллической ячейки Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> для всех нанесенных катализаторов близки к литературным значениям 8.08 Å [41]. Размеры ОКР кобальтовой шпинели для катализаторов Cs/Ni-Co/носитель изменялись в узком интервале 220–270 Å для всех носителей. Для катализаторов Cs/Mg-Co/носитель размеры ОКР частиц кобальтовой шпинели в нанесенных катализаторах изменялись в более широком интервале 210–340 Å.

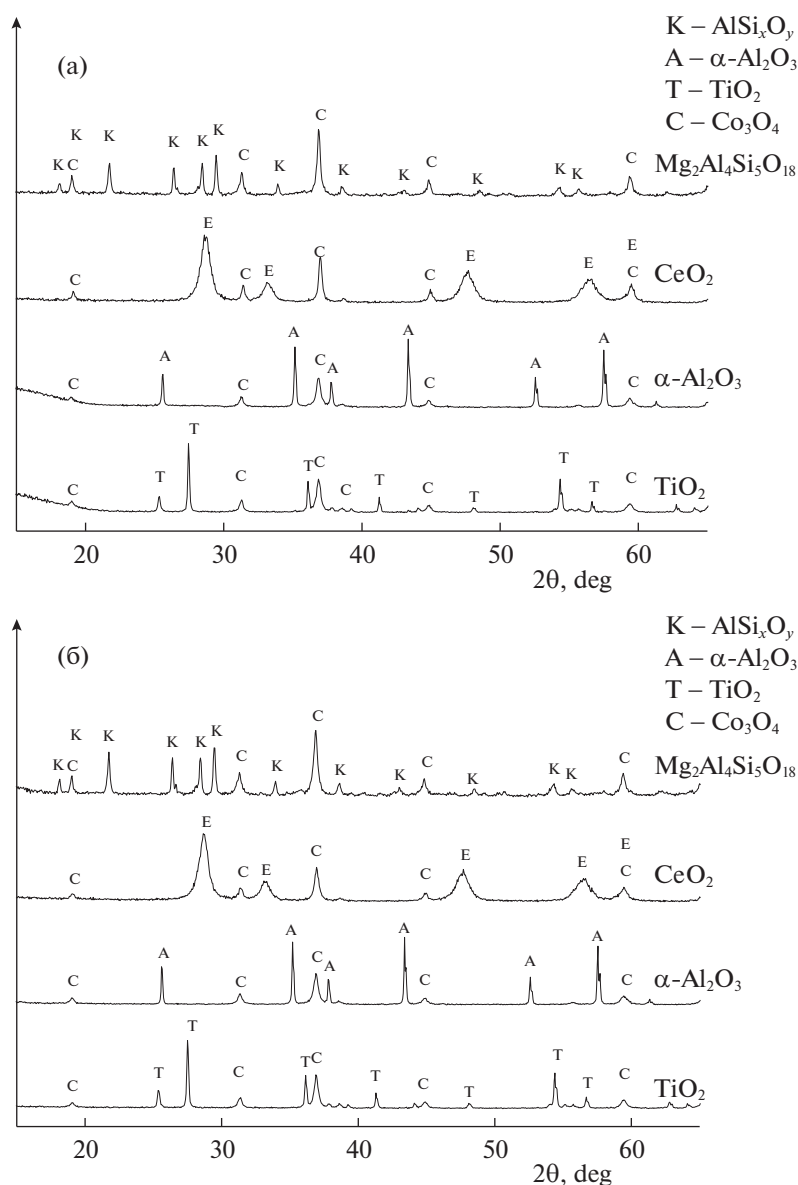
Величины удельной поверхности приготовленных образцов ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) различаются и зависят от природы носителя (табл. 1). Низкими значениями  $S_{\text{БЭТ}}$  (5–6 м<sup>2</sup>/г) обладают образцы на основе Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>, средние значения (11–18 м<sup>2</sup>/г) демонстрируют образцы на основе  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> и самые высокие значения – на основе CeO<sub>2</sub> (45–50 м<sup>2</sup>/г).

Исследование катализаторов методом термопрограммируемой десорбции кислорода (O<sub>2</sub>-ТПД) показало, что десорбция также зависит от природы носителя (рис. 2, табл. 1). Согласно данным O<sub>2</sub>-ТПД, десорбция кислорода в образце 1%Cs/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> происходит при температуре 295°C. Авторы [42] считают, что слабосвязанная поверхностная форма кислорода Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> удаляется в интервале 200–350°C, а выше 350°C происходит удаление кислорода из оксидной структуры. При модифицировании Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> никелем или магнием формируются более слабосвязанные поверхностные формы кислорода, которые удаляются в интервале 70–200°C [37, 38, 43].

Профили десорбции кислорода для нанесенных на носители CeO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> катализаторов характеризуются наличием двух низкотемпературных пиков, что указывает на существование двух форм поверхностного кислорода: низкотемпературной (56 и 94°C) и высокотемпературной (258 и 300°C), соответственно (рис. 2). Согласно данным [33], чистый CeO<sub>2</sub> также характеризуется наличием двух форм кислорода, удаление которых происходит при температурах выше 100 и 200°C. Десорбция кислорода для чистого TiO<sub>2</sub> – рутил [44] должна происходить при температуре выше 350°C. Для приготовленных нанесенных катализаторов наблюдаются более низкие, чем для носителей TiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>, температуры десорбции в двух наблюдаемых низкотемпературных формах кислорода, и, напротив, более высокая температура десорбции кислорода относительно активного компонента во втором низкотемпературном пике десорбции, что, по-видимому, обусловлено взаимным модифицированием носителя и активного компонента. Действительно, известно, например, что модифицирование оксида церия катионами кобальта приводит к усилению окислительно-восстановительных свойств [42]. Таким образом, наблюдаемые для катализаторов на носителях TiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> при температуре более 250°C пики десорбции обусловлены, наиболее вероятно, десорбцией с модифицированного носителем активного компонента и модифицированного активным компонентом носителя.

У катализаторов, нанесенных на высокотемпературные носители  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>, первый пик десорбции (в области температур 70–250°C) отсутствует, и соответственно отсутствует





**Рис. 1.** Рентгенограммы нанесенных катализаторов: а – Cs/Mg–Co/носитель, б – Cs/Ni–Co/носитель. Носители:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  обозначены на рисунках.

наиболее низкотемпературная поверхностная форма кислорода, относящаяся в случае носителей  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  к носителю. Действительно, согласно данным термопрограммированного изотопного обмена кислорода Martin и Dupre [45], начальные температуры обмена кислорода (в скобках) для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (460°C) и  $\text{SiO}_2$  (650°C) достаточно высоки, что не позволяет протекать десорбции в области низких температур. Десорбция кислорода во втором пике протекает при температурах, меньших характерных для этих носителей, и более высоких, чем для оксида кобальта, по-видимому, вследствие модифицирования нанесенной кобальтовой шпинели. Таким образом,

наблюдаемые для катализаторов на носителях  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  при температуре более 300°C пики десорбции относятся, наиболее вероятно, к десорбции с модифицированного носителя активного компонента. Можно отметить, что количество десорбируемого кислорода в целом в ~2 раза выше для катализаторов, модифицированных магнием. Рассчитанные данные по количеству десорбированного кислорода представлены в табл. 1. Наибольшее количество десорбируемого кислорода ожидается демонстрируют катализаторы на носителе  $\text{CeO}_2$ .

Выполненные исследования каталитической активности катализаторов показали, что величи-

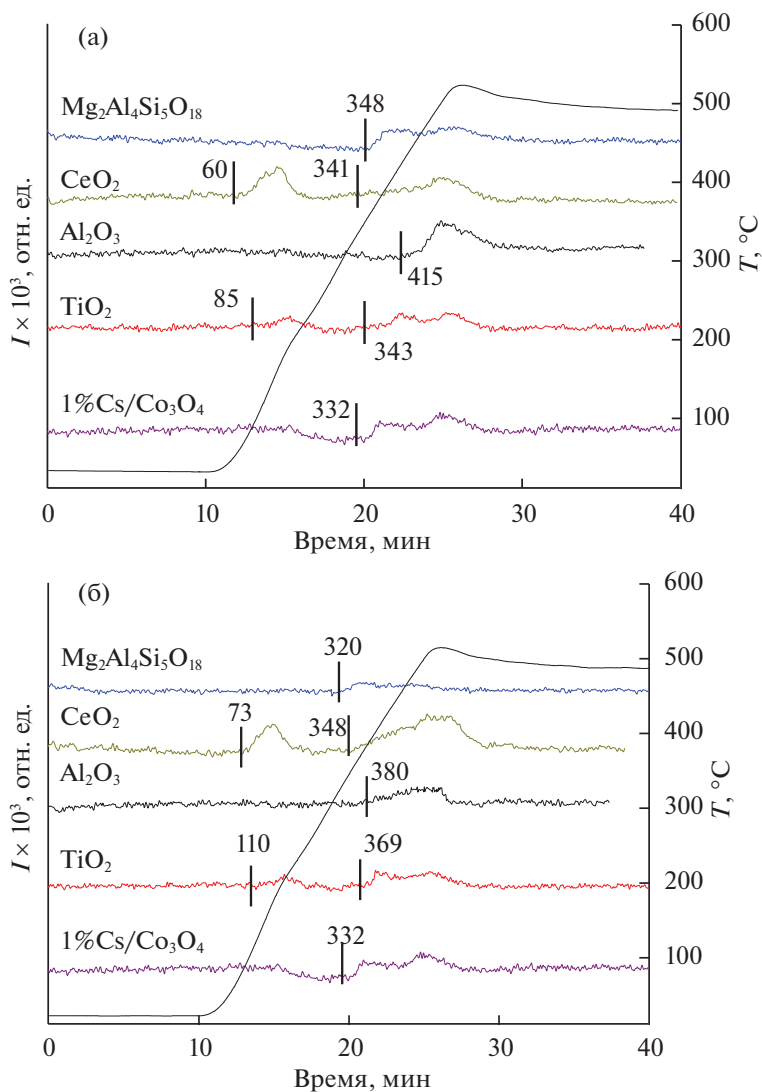


Рис. 2. Результаты ТПД- $O_2$  для массивных и нанесенных катализаторов; обозначения см. рис. 1.

ны для чистых активных компонентов выше, чем для нанесенных катализаторов (рис. 3, табл. 1). Это может быть обусловлено как меньшим количеством активного компонента в нанесенных катализаторах, составляющим  $\sim 50$  мас. %, так и влиянием модифицирования активного компонента носителем. Среди нанесенных катализаторов активность зависит от носителя и изменяется для исследуемых составов активного компонента в ряду носителей следующим образом: (без носителя)  $> \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 \cong \text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} > \text{TiO}_2$ . Наблюдаемый ряд активности не коррелирует с величинами удельной поверхности образцов, что может свидетельствовать о различном характере модифицирования активного компонента в катализаторах. При этом скорость реакции, нормированная на единицу поверхности катализаторов, изменяется в ряду:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cong$  (без

носителя)  $> \text{CeO}_2 \cong \text{TiO}_2$ , что указывает на меньшее модифицирование активного компонента в случае высокотемпературных носителей с низкой удельной поверхностью (корунд и кордиерит) и более значимое — в случае носителей с более высокой удельной поверхностью ( $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ ). Авторы [46] указывают, что  $\text{Co}_3\text{O}_4$  может частично внедряться в структуру рутила —  $\text{TiO}_2$  после прокаливания при  $500^\circ\text{C}$ . Оксид церия также способен взаимодействовать с  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и образовывать смешанные растворы различного состава, а в процессе термического взаимодействия структура  $\text{CeO}_2$  может претерпевать изменения, которые влияют на дисперсность частиц, что может приводить к экранированию нанесенного активного компонента [47] и сильно влиять на удельную активность (скорость реакции, нормированная на единицу поверхности).

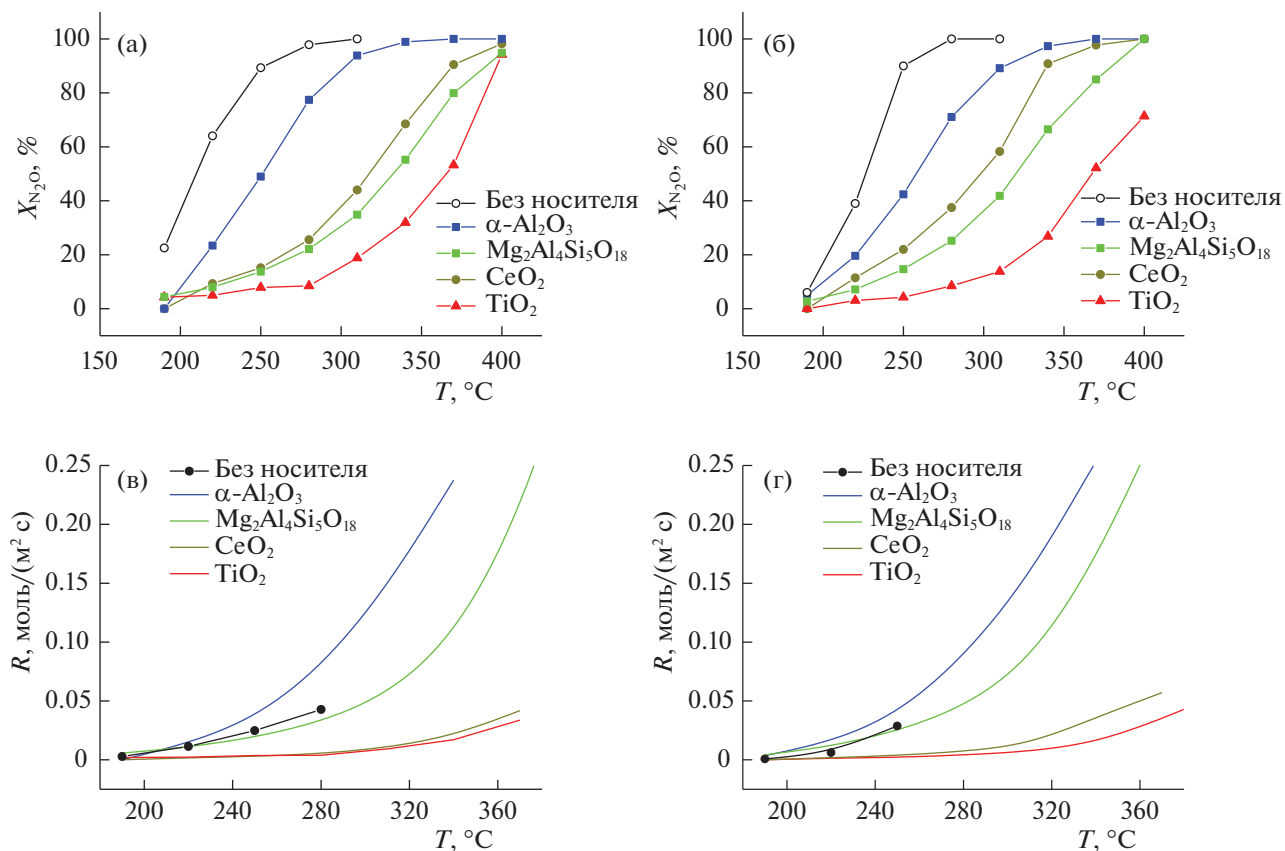


Рис. 3. Конверсия  $N_2O$  (%) и скорость реакции ( $R$ ) для катализаторов; обозначения см. рис. 1.

Таким образом, высокотемпературные носители ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) с низкой удельной поверхностью в меньшей степени модифицируют и блокируют активный компонент и поэтому более привлекательны, чем носители на основе  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , несмотря на присутствие в катализаторах, нанесенных на  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , наиболее слабосвязанной поверхностной формы кислорода, которая, по-видимому, обусловлена модифицированным носителем и в условиях реакционной среды, возможно, десорбируется.

Удельные каталитические активности (нормированная на единицу поверхности скорость каталитической реакции) активного компонента и нанесенных катализаторов в случае кордиерита оказались близки, а в случае корунда даже выше (рис. 3), несмотря на модифицирование активного компонента, возможно, вследствие более высокой степени использования активного компонента в нанесенных катализаторах (так что активность, нормированная на единицу массы активного компонента, в нанесенном катализаторе выше, чем в нанесенном оксиде). В случае носителей  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  удельная каталитическая активность существенно ниже, что согласуется с предположением о более сильном модифициро-

вании активного компонента в этих катализаторах и возможной блокировкой поверхности активного компонента частицами носителя.

Можно отметить отсутствие единой корреляции между активностью катализаторов и данными  $\text{O}_2$ -ТПД по температурам и количеству десорбируемого кислорода, обычно обсуждаемой в литературе, в том числе и для модифицированных оксидов, для которых такая корреляция наблюдается [37, 38]. Отсутствие корреляции может означать, что скорость определяющей стадией каталитической реакции является стадия образования адсорбированного на поверхности кислорода, зависящая от подвижности поверхностного кислорода, а не стадия десорбции кислорода, определяемая прочностью связи [31]. Таким образом, при нанесении активного компонента на носители вследствие модифицирования активного компонента носителем происходит снижение подвижности кислорода на его поверхности, что может приводить к изменению скорости определяющей стадии процесса [26, 48, 49].

В условиях производств азотной и адипиновой кислот помимо закиси азота в отходящих газах присутствует кислород и пары воды [25], которые могут оказывать ингибирующее действие на ката-

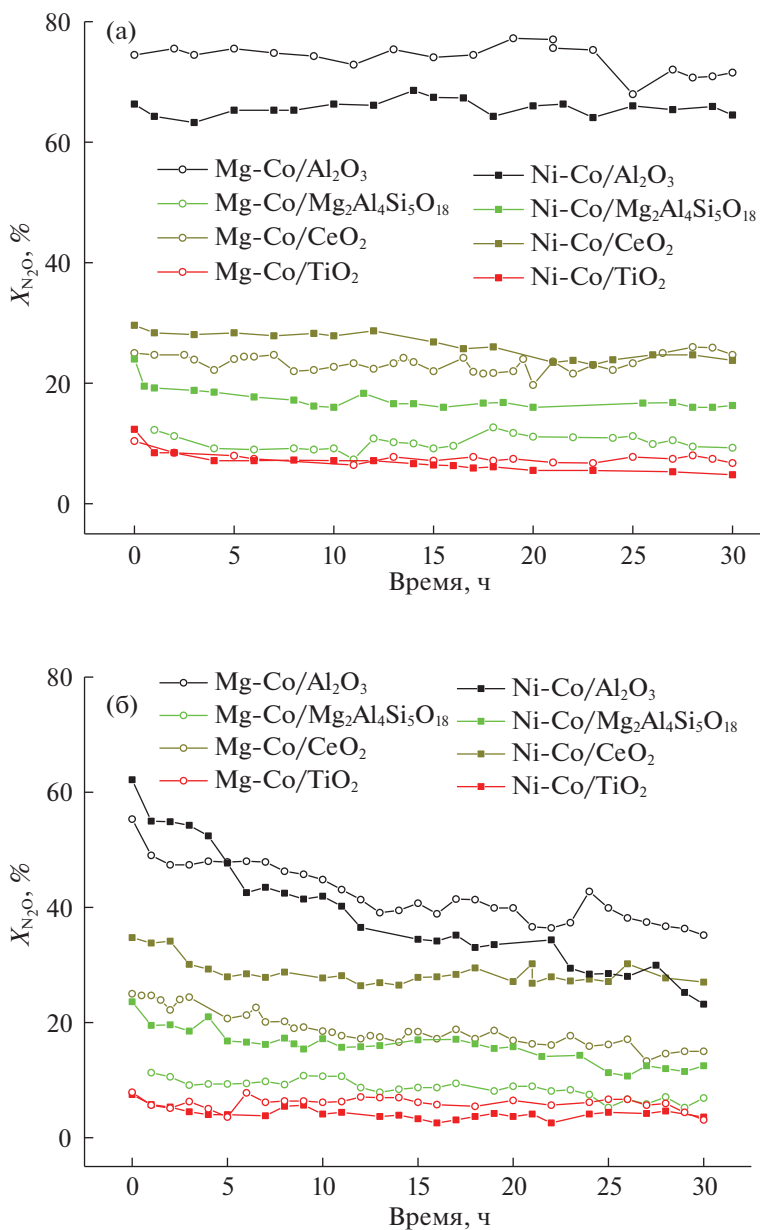


Рис. 4. Конверсия  $N_2O$  (%) при 300°C при длительных испытаниях нанесенных катализаторов в реакционных смесях, содержащих ингибиторы: а – 1500 ppm  $N_2O$ , 3.6%  $O_2$  в He; б – 1500 ppm  $N_2O$ , 3%  $H_2O$  в He.

лизатор. Поэтому все нанесенные образцы были исследованы в реакции разложения закиси азота на стабильность в присутствии этих ингибиторов при 300°C в течение 30 ч. В присутствии  $O_2$  (рис. 4а) нанесенные катализаторы демонстрируют стабильную работу лишь с незначительной потерей активности. В присутствии  $H_2O$  (рис. 4б) скорость дезактивации зависела не только от природы носителя, но и от природы активного компонента. Более активные катализаторы были менее стабильны, чем менее активные. Ряд потери активности для Ni-содержащих образцов:  $\alpha-Al_2O_3$  (63%) >  $TiO_2$  (52%) >  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  (47%) >  $CeO_2$

(22%) и для Mg-содержащих образцов:  $TiO_2$  (61%) >  $CeO_2$  (40%)  $\geq$   $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  (39%) >  $\alpha-Al_2O_3$  (36%), в скобках указан процент потери активности по истечении 30 ч.

Активные компоненты без носителя, как и нанесенные катализаторы, значительно сильнее подвержены дезактивации в присутствии паров  $H_2O$ , нежели кислорода. При этом нанесение активного компонента на любой из носителей увеличивает его устойчивость и снижает скорость дезактивации. Так, активный компонент 1%Cs/ $Mg_{0.1}Co_{2.9}O_4$  теряет 80% активности уже в

**Таблица 1.** Текстуальные и структурные характеристики приготовленных образцов, количество десорбирующегося кислорода (по данным ТПД) и температура достижения 50% степени конверсии закиси азота

№	Образцы	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$T_{50\%}$ , °С	O <sub>2</sub> -ТПД, моль O <sub>2</sub> × 10 <sup>5</sup> (монослой)			ОКР, Å		Параметры ячейки, Å	
				1 пик 70–250°С	2 пик 300–500°С	$N$	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Носи- тель	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ( $a = b =$ $= c$ )	Носитель ( $a$ ) ( $b$ ) ( $c$ )
1	Cs/Ni–Co	32	226	48.9 (4.6)	0	4.6	260	–	8.083	–
2	Cs/Ni–Co/Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	5	320	0	1.57 (0.8)	0.8	270	400	8.081	16.998 9.766 9.323
3	Cs/Ni–Co/CeO <sub>2</sub>	53	298	2.45 (0.1)	14.5 (0.8)	0.9	220	100	8.082	5.411
4	Cs/Ni–Co/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	258	0	2.71 (0.7)	0.7	245	640	8.077	4.758 12.990
5	Cs/Ni–Co/TiO <sub>2</sub>	17	367	0.72 (0.13)	2.85 (0.5)	0.7	250	470	8.079	4.593 2.959
6	Cs/Mg–Co	36	210	68.2 (5.7)	0	5.7	210	–	8.084	–
7	Cs/Mg–Co/Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	6	332	0	2.85 (1.7)	1.7	340	445	8.083	17.005 9.780 9.330
8	Cs/Mg–Co/CeO <sub>2</sub>	45	317	2.99 (0.20)	13.9 (0.9)	1.1	300	90	8.086	5.411
9	Cs/Mg–Co/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	252	0	8.55 (1.7)	1.7	220	515	8.080	4.758 12.990
10	Cs/Mg–Co/TiO <sub>2</sub>	18	366	1.19 (0.20)	2.85 (0.5)	0.7	240	530	8.082	4.593 2.959
11	1%Cs/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	28	275	0	2.15 (0.2)	0.2	380	–	8.083	–

Примечание:  $N$  – общее количество монослоев; прочерки означают, что данные отсутствуют.

первые 5 ч работы в присутствии паров H<sub>2</sub>O в реакционной смеси [37], в то время как нанесенные катализаторы работают гораздо стабильнее (рис. 4).

Таким образом, катализатор Cs/Mg–Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является не только наиболее активным среди приготовленных нанесенных катализаторов, но и сохраняющим свою более высокую активность после 30-часовых испытаний в присутствии паров воды.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осаждением активных компонентов на носители CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приготовлены катализаторы 1%Cs/Me<sub>0.1</sub>Co<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub> (Me = Ni, Mg)/носитель, содержащие ~50% активного компонента, представляющего собой твердый раствор со структурой шпинели на основе Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Показано, что при нанесении наблюдаемое ранее различие в активности активных компонентов нивелируется, при этом максимальной активностью (температура достижения 50%-й степени превращения, скорость реакции, норми-

руемая на величину удельной поверхности) характеризуются образцы, приготовленные на корундовом носителе, вероятно, вследствие меньшего модифицирования активного компонента носителем.

Обнаруженное отсутствие корреляции активности нанесенных катализаторов в реакции низкотемпературного разложения закиси азота и температурой начала десорбции кислорода или количеством десорбирующегося кислорода, вероятно, обусловлено изменением скорость-определяющей стадии процесса десорбции, вызванным модифицированием, что требует дополнительных исследований.

Показано, что ингибирующий эффект O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O на каталитическую активность зависит как от природы носителя, так и от состава активного компонента. Наиболее активным и сохраняющим более высокую активность в присутствии ингибиторов является катализатор 1%Cs/Mg<sub>0.1</sub>Co<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub>/корунд.

Данная работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pérez-Ramirez J., Kapteijn F., Schöffel K., Moulijn J.A. // Applied Catalysis. 2003. V. 44. P. 117.
2. Isupova L.A., Ivanova Y.A. // Kinetics and Catalysis. 2019. V. 60. № 6. P. 744.
3. Sadykov V.A., Isupova L.A., Zolotarskii I.A. et al. // Applied Catalysis A: General. 2000. V. 204. P. 59.
4. Исупова Л.А., Садыков В.А., Снегуренко О.И. и др. // Патент. 1998. № RU2117528C1.
5. Isupova L.A., Sadykov V.A., Snegurenko O.I. et al. // Патент. 1992. № US6489264B.
6. Isupova L.A., Sadykov V.A., Snegurenko O.I. et al. // Патент. 1997. № WO9840160A1.
7. Isupova L.A., Sadykov V.A., Tikhov S.F. et al. // Proc. of the 8 th Int. Symp. On Heterog. Catalysis, Varna, Bulgaria, 1996. V. 1. P. 479.
8. Isupova L.A., Sadykov V.A., Tikhov S.F. et al. // Catalysis Today. 1996. V. 27(1-2). P. 249.
9. Isupova L.A., Sadykov V.A., Tikhov S.F. et al. // Proc. 1<sup>st</sup> World Congress on Envir. Catal. Pisa. Italy: Environmental Catalysis for a better World and Life. 1995. P. 167.
10. Садыков В.А., Бруштейн Е.А., Исупова Л.А. и др. // Хим. пром-сть. 1997. № 12. С. 33.
11. Sadykov V.A., Isupova L.A., Tikhov S.F. et al. // Prep. of 16<sup>th</sup> World Petroleum Congress. Calgary. 2000. № 4. P. 9.
12. Носков А.С., Золотарский И.А., Кузьмин В.А. и др. Способ конверсии аммиака // Патент. 2000. № RU2145936C1.
13. Neumann J., Isupova L., Pinaeva L et al. // Patent. 2007. № WO2007/104403 (A1).
14. Jantzen S., Neumann J., Novel A. // Uhdе Fertiliser Symposium, Dortmund, Germany. 2006. P. 17.
15. Pinaeva L.G., Prosvirin I.P., Dovlitova L.S. et al. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 2150.
16. Пинаева Л.Г., Довлитова Л.С., Исупова Л.А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 2. С. 183.
17. Пинаева Л.Г., Исупова Л.А., Куликовская Н.А., Марчук А.А. Катализатор, способ его приготовления и способ разложения закиси азота // Патент. 2011. № РФ 2430781.
18. Пинаева Л.Г., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А. и др. Катализатор, способ его приготовления и способ окисления аммиака // Патент. 2011. № РФ2430782.
19. Чумаченко В.А., Исупова Л.А., Иванова Ю.А. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. № 28. С. 210.
20. Grzybek T., Rapp H. // Applied Catalysis. 1992. V. 1. P. 1271.
21. Groves M.C.E., Sasonow A. // Journal of Integrative Environmental Sciences. 2010. V. 7. № S1. P. 211.
22. Shen Q., Wang M., Wu H. et al. // Applied Surface Science. 2018. V. 441. P. 474.
23. Obalová L., Jiratova K., Karaskova K., Chromcakova Z. // Catalysis Today. 2012. V. 191. P. 116.
24. Wójcik S., Ercolino G., Gajewska M. et al. // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 377. P. 120088.
25. Klegova A., Inayat A., Indyka P. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 255. P. 117745.
26. Исупова Л.А., Иванова Ю.А. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 725.
27. Konsolakis M. // ACS Catalysis\_ Revised MS. 2015. V. 5. № 11. P. 6397.
28. Ohnishi C., Asano K., Iwamoto S. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2007. V. 120. P. 145.
29. Dou Z., Zhang H., Pan Y., Xu X. / Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2014. V. 42(2). P. 238.
30. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. // Appl. Catal. B. Environ. 1996. V. 9. P. 25.
31. Ivanov D.V., Sadovskaya E.M., Pinaeva L.G., Isupova L.A. // J. Catalysis. 2009. V. 267. P. 5.
32. Pacultova K., Karaskova K., Strakosova J. et al. // C. R. Chimie. 2015. V. 18. P. 1114.
33. Grzybek G., Wójcik S., Ciura K. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 210. P. 34.
34. Pietrogiacomi D., Campa M.C., Carbone L.R. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 187. P. 218.
35. Wójcik S., Ercolino G., Gajewska M. et al. // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 377. P. 120088.
36. Shen Q., Li L., Li J. et al. // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 163. P. 1332.
37. Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Rogov V.A. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 577.
38. Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Rogov V.A. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 365.
39. Исупова Л.А., Сутормина Е.Ф., Марчук А.А. и др. Носитель для катализаторов на основе оксида алюминия и способ его приготовления // Патент. 2016. № РФ 2623436.
40. Исупова Л.А., Куликовская Н.А., Марчук А.А. и др. Каталитический элемент для гетерогенных высокотемпературных реакций // Патент. 2018. № РФ 2693454.
41. Shaheen W.M., Ali A.A. // Materials Research Bulletin. 2001. V. 36. P. 1703.
42. Lu S., Wang F., Chen C. et al. // Journal of Rare Earths. 2017. V. 35. № 9. P. 867.
43. Yan L., Ren T., Wang X. et al. // Catalysis Comm. 2003. V. 4. P. 505.
44. Liraa E., Huoa P., Hansena J.Ø. et al. // Catalysis Today. 2012. V. 182. P. 25.
45. Martin D., Duprez D. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 4428.
46. Zhang A.-Y., He Y.-Y., Chen Y.-P. et al. // Chemical Engineering Journal. 2018. V. 334. P. 1430.
47. Balducci G., Fornasiero P., Di Monte R. et al. Kagpar J., Meriani S. // Catalysis Letters. 1995. V. 33. P. 193.
48. Ivanov D.V., Pinaeva L.G., Isupova L.A. et al. // Applied Catalysis A: General. 2013. V. 457. P. 42.
49. Ivanov D.V., Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Isupova L.A. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2016. V. 412. P. 34.



ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.128

ГИДРОАМИНИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА НА  
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, НАНЕСЕННЫХ  
НА ПОДЛОЖКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ,  
В УСЛОВИЯХ СВЧ-АКТИВАЦИИ

© 2021 г. В. И. Исаева<sup>a</sup>, Л. М. Кустов<sup>a,b,\*</sup>, Г. С. Дейко<sup>a</sup>, А. Л. Тарасов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

<sup>b</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

\*e-mail: LMK@ioc.ac.ru, sharf@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 23.07.2020 г.

После доработки 23.07.2020 г.

Принята к публикации 29.07.2020 г.

Установлена высокая активность каталитических систем на основе наночастиц золота, стабилизированных в ионных жидкостях и нанесенных на мезопористый силикат типа МСМ-41 в селективном гидроаминировании фенилацетилена анилином по Марковникову. Показано, что активность синтезированных золотосодержащих систем существенно увеличивается в условиях СВЧ-активации; при этом также сокращается время достижения полной конверсии.

**Ключевые слова:** гидроаминирование, присоединение по Марковникову, ионные жидкости, наночастицы, катализ, золото, СВЧ-активация

**DOI:** 10.31857/S0044453721030122

Наночастицы металлов используются в качестве активных и селективных каталитических систем для различных химических процессов [1]. Перспективный подход для стабилизации наночастиц металлов — использование ионных жидкостей [2–6]. Для обеспечения наиболее эффективной стабилизации наночастиц металла на поверхность различных носителей наносят ионные жидкости с последующим нанесением наночастиц металла [3]. Создание “квазигомогенных” растворов наночастиц наиболее перспективно, так как в этом случае катализатор и субстрат находятся в одной фазе. Наночастицы металла в ионной жидкости, нанесенной на поверхность твердых носителей, служат примером “квазигомогенного” раствора.

Каталитическое гидроаминирование используется для получения азотсодержащих соединений, применяемых в качестве полупродуктов в производстве ценных веществ [7, 8]. В то же время гидроаминирование с использованием гетерогенных катализаторов исследовано фрагментарно. Наиболее термодинамически выгодно гидроаминирование алкинов и активированных алкенов [9, 10]. Для гидроаминирования разработаны каталитические системы как на основе металлов, так и не содержащие металлов [11–13]. Внутри- и межмолекулярное гидроаминирование

алкинов проводят в присутствии гетерогенных каталитических систем, содержащих катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  на кислотном носителе (глины, гетерополикислоты, цеолиты) [14–20].

Ранее было показано, что наночастицы золота, нанесенные на биополимер хитозан, проявляют высокую активность в межмолекулярном гидроаминировании ряда алкинов с использованием анилина [19]. Хитозан стабилизирует наночастицы золота благодаря наличию в его составе аминогрупп и гидроксильных групп. Разработка новых активных, селективных, рециклизуемых и стабильных катализаторов для гидроаминирования весьма актуальна. Цель данной работы — исследование активности новых материалов на основе наночастиц золота в ионных жидкостях, нанесенных на мезопористый силикат МСМ-41, в реакции гидроаминирования фенилацетилена под действием анилина в условиях СВЧ-активации реакционной массы в сравнении с термической активацией.

Ключевое преимущество передачи энергии посредством СВЧ-поля перед конвективными методами нагрева — энергия передается через излучение, а не теплопередачей или конвекцией. Это делает возможным быстрое проникновение энергии в объем материалов, прозрачных для СВЧ-поля. При этом происходит пространствен-

ное распределение температуры в нагреваемом объекте, отличное от наблюдаемого при традиционном конвективном или контактном нагреве. Согласно проведенным исследованиям, в условиях СВЧ-поля достигаются большие скорости реакции, уменьшение времени контакта и увеличение выходов конечных продуктов, чем в условиях термической активации [21]. Например, известны данные по восстановлению в  $[BMIM]PF_6$  ряда замещенных алкенов и алкинов в условиях переноса водорода при СВЧ-активации реакционной массы (катализатор — 10% Pd/C) [22].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез катализаторов*

Для приготовления каталитических систем использовали ионную жидкость 1-*n*-бутил-3-метилимидазолий тетрафтороборат ( $[BMIM]BF_4$ ). Катализаторы готовили нанесением ионной жидкости, введением золотосодержащего прекурсора в ионную жидкость на носителе с последующим восстановлением. Текстуальные характеристики носителя МСМ-41: удельная поверхность (БЭТ) 1023.9 м<sup>2</sup>/г, объем микропор (диаметр пор  $\leq 2$  нм) 0.253 см<sup>3</sup>/г, объем мезопор (диаметр пор  $\leq 50$  нм) 1.9471 см<sup>3</sup>/г.

Навеску (0.5 г) предварительно вакуумированного носителя (80°C, 5 ч) обрабатывали 0.1 г ионной жидкости, растворенной в абсолютном метаноле (1 мл), при перемешивании в течение 0.5 ч. Затем растворитель отгоняли на водоструйном насосе (80°C, 4 ч).

Золотосодержащий прекурсор наносили на носитель (1.2 г), содержащий иммобилизованную ионную жидкость, из раствора  $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$  (0.013 г) в MeOH (2 мл) методом пропитки по влагоемкости (20°C). Затем носитель, содержащий  $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ , сушили при пониженном давлении (90°C, 5 ч), затем вакуумировали с использованием масляного насоса ( $10^{-3}$  Торр, 100°C, 4 ч).

Восстановление золотосодержащего прекурсора до наночастиц осуществляли путем обработки  $HAuCl_4/IL/MSM-41$  натрийборгидридом ( $NaBH_4$ ) в среде MeOH (20°C). К носителю, содержащему  $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ , добавляли MeOH (3 мл) и затем медленно добавляли раствор  $NaBH_4$  (0.014 г) в MeOH (3 мл). Полученную смесь перемешивали (20°C, 0.5 ч), затем сушили при пониженном давлении (90°C, 6 ч). Далее систему, содержащую наночастицы золота, вакуумировали с использованием масляного насоса ( $10^{-3}$  Торр, 150°C, 8 ч).

### *Проведение каталитических экспериментов*

**Реакция в термических условиях.** Реакционную смесь, содержащую катализатор (0.1 г, 1.0–5.0 мас. % золота), фенилацетилен (1 ммоль), анилин (1 ммоль), толуол (1 мл), ундекан (0.07 мл, 0.3 ммоль) перемешивали в стеклянном реакторе на магнитной мешалке в атмосфере воздуха (110°C, 8–24 ч). Состав реакционного раствора изучали с помощью ГЖХ (хроматограф “Кристаллюкс”, снабженный ПИД) на капиллярной колонке (фаза OV-1, 25 м) при программируемом нагреве (100–170°C).

**Реакция в СВЧ-условиях.** Реакционную смесь, содержащую катализатор (0.1 г, 1.0–5.0 мас. % золота), фенилацетилен (1 ммоль), ионную жидкость (1 мл) перемешивали и помещали в ампулу СВЧ-установки (110°C, 4 ч). Установка представляет собой резонатор со встроенным в него реактором в виде кварцевой пробирки внутренним диаметром 7 мм (максимальная загрузка реакционной смеси составляет 1 мл). Реактор снабжен кварцевым стаканом с термопарой для измерения температуры. Состав реакционного раствора изучали с помощью ГЖХ (“Кристаллюкс”, снабженном ПИД) на капиллярной колонке (фаза OV-1, 25 м) при программируемом нагреве (100–170°C).

### *Физико-химические исследования*

**СЭМ.** Исследования с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполняли с использованием прибора LEO 1455 VP с рентгеновским микроанализатором (Carl Zeiss).

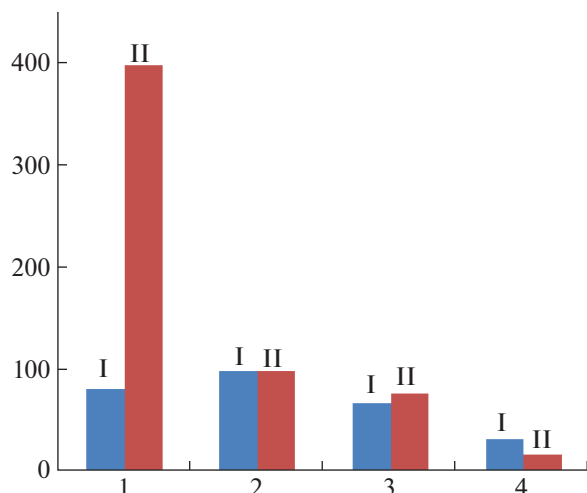
**Физическая адсорбция азота.** Пористая структура и поверхность синтезированных материалов охарактеризовывали с помощью адсорбционной установки ASAP 2020 (Micromeritics ASAP-2020-Plus) по адсорбции азота объемным методом, параметры пористой структуры рассчитывали по уравнению БЭТ. После дегазирования при 150°C в вакууме, адсорбцию азота на образце измеряли при –196°C. Различные давления газов использовали для получения адсорбционной изотермы по азоту. Анализ проводили при относительном давлении азота  $N_2 (P/P_0)$  в интервале от 0.01 до 0.99.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Приготовление наночастиц золота, стабилизированных нанесенной ионной жидкостью*

В работе синтезированы новые трехкомпонентные каталитические системы Au@ILs/MSM-41. Нанесение ионной жидкости на твердый носитель формирует “квазигомогенный” раствор наночастиц, в котором обеспечивается повышенная активность за счет значительной удельной поверхности металлической частицы, при этом катализатор и субстрат находятся в одной фазе.





**Рис. 1.** Параметры термически активированного, 20 ч (I) и СВЧ-активированного 4 ч (II) гидроаминирования фенилацетилена анилином в присутствии Au-содержащего катализатора 1 мас. % Au/ВМІМ-ВF<sub>4</sub>/МСМ-41. Катализатор 0.1 г, фенилацетилен (1 ммоль), анилин (1 ммоль),  $T_{\text{реакц}} = 110^\circ\text{C}$ ; 1 – числа оборота (TOF); 2 – конверсия фенилацетилена, %; 3 – выход имиона, %; 4 – выход ацетофенона, %.

#### Гидроаминирования фенилацетилена в условиях СВЧ-активации

Известно, что применение СВЧ-активации в катализе открывает новые перспективы в гетерогенном катализе. При проведении реакции гидроаминирования в условиях СВЧ-облучения наблюдаются значительное сокращение времени реакции и увеличение выходов продуктов гидроаминирования. Действительно, при проведении гидроаминирования на системе 1%Au/ВМІМ-ВF<sub>4</sub>/МСМ-41 для достижения почти полного превращения (97%) требуется всего лишь 4 ч. При этом выход ацетофенона снижается в 2 раза по сравнению с проведением реакции в условиях термической активации, т.е. гидролиз в значительной степени не успевает протекать за 4 ч, в отличие от термического процесса, когда время превращения достигает 20–24 ч (рис. 1).

Таким образом, синтезированы новые трехкомпонентные системы на основе наночастиц золота в ионных жидкостях, нанесенных на носители мезопористой природы (Au@IL/МСМ-41). Из полученных данных следует, что для достижения высокой конверсии фенилацетилена в реакции гидроаминирования при использовании в качестве подложки систем “слой ионной жидкости – твердый носитель”, оптимален относительно крупный размер наночастиц золота (12–15 нм). Такие относительно крупные частицы формируются при содержании металла в образце, превышающем 1 мас. %. При проведении реакции в условиях СВЧ-активации удалось достичь суще-

ственного сокращения времени реакции и повышения выхода продуктов гидроаминирования при снижении выхода побочных продуктов гидролиза имиона.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект 20-63-46013).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parvulescu V.I., Hardacre C. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2615.
2. Scheeren C.W., Machado G., Teixeira S.R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 13011.
3. Dash P., Dehm N.A., and Scott R.W.J. // J. Molec. Catal. A: Chemical 2008. V. 286. P. 114.
4. Ruta M., Laurency G., Dyson P.J., and Kiwi-Minsker L. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17814.
5. de Caro D., Jacob K., Faulmann C. et al. // Synthetic Metals 2010. V. 160. P. 1223.
6. Hua Y., Yang H., Zhang Y. et al. // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 1903.
7. Müller T.G., Beller M. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 675.
8. Beller M., Tillack A., Seayad J. // Transition Metals for Organic Synthesis. V. 2, 2<sup>nd</sup> ed. Wiley-VCH. Weinheim, 2004. P. 403.
9. Steinborn D., Taube R. // Z. Chem. 1986. V. 26. P.349.
10. Beller M., Seayad J., Tillack A., and Jiao H. // Angew. Chem. 2004. V. 43. P. 3368.
11. Zhang J., Yang C.-G., and He C. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 1798.
12. Kitahara H., Kamiya I., and Sakurai H. // Chem. Lett. 2009. V. 38. P. 908.
13. Marcsekova K., Doye S. // Synthesis. 2007. V. 1. P. 145.
14. Lingaiah N., Seshu Babu N., Mohan Reddy K. et al. // Chem. Commun. 2007. V. 3. P. 278.
15. Penzien J., Haefner C., Jentys A. et al. // J. Catal. 2004. V. 221. P. 302.
16. Penzien J., Müller T.E., and Lercher J.A. // Chem. Commun. 2000. P. 1753.
17. Ganapati V., Shanbhag G.V., Kumbar S.M. et al. // Tetrahedron Lett. 2006. V. 46. P. 141.
18. Richmond M.K., Scout S.L., and Alper H.J. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 10521.
19. Corma A., Concepción P., Domínguez I. et al. // J. Catal. 2007. V. 251. P. 39.
20. Yin M.-Y., Yuan G.-L., Wu Y.-Q. et al. // J. Molec. Catal. A: Chem. 1999. V. 147. P. 93.
21. Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M. et al. // Green Chem. 2001. V. 3. P. 156.
22. Ruta M., Yuranov I., Dyson P.J. et al. // J. Catal. 2007. V. 247. P. 269.
23. Sievers C., Jimenez O., Knapp R. et al. // J. Molec. Catal. A: Chemical 2008. V. 279. P. 187.
24. Исаева В.И., Прокудина Н.И., Козлова Л.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим, 2015. № 12. С. 2811.

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.128

ГИДРИДЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ: МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИЗ

© 2021 г. П. А. Чернавский<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, 119234, Россия

\*e-mail: chern5@inbox.ru

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Показано, что гидриды интерметаллидов (ГИ) представляют собой сложные динамические системы. Процессы десорбции и диссоциативной адсорбции водорода на ГИ являются скоростью определяющими стадиями при гетерофазном обмене водорода газовой фазы и гидрида. Окислительная обработка ГИ приводит к обогащению поверхности более благородным металлом, что наряду с гетерофазным обменом водорода определяет уникальные каталитические свойства системы.

*Ключевые слова:* гидриды интерметаллидов, десорбция, диссоциативная адсорбция водорода, гетерофазный обмен водорода

DOI: 10.31857/S0044453721030092

Известно, что одним из основных недостатков, применяемых в настоящее время промышленных катализаторов гидрогенизационных процессов, является низкая концентрация активного водорода на поверхности катализатора. Это обуславливает невысокую стабильность катализаторов и приводит к необходимости использования в гидрогенизационных процессах высоких давлений водорода. Применение высоких давлений значительно усложняет процесс, а в случае тяжелых нефтяных фракций делает его нерентабельным.

Как показали проведенные нами исследования, весьма перспективными для решения поставленных задач, могут быть катализаторы на основе гидридов интерметаллидов [1, 2].

Интерметаллические гидриды – это типичные металлические вещества, в состав которых входят элементы, широко используемые в катализе. Водород в них следует рассматривать как металлический элемент внедрения, являющийся донором электронов. Принципиальным отличием гидридов интерметаллидов от известных катализаторов является большой запас водорода в кристаллической решетке. При выделении водорода из объема интерметаллида на поверхности последнего создается некоторая стационарная концентрация активированного водорода. Уникальная способность интерметаллидов поглощать значительное количество водорода, а при повышении температуры выделять его из кристаллической решетки создает потенциальную возмож-

ность для использования этих соединений в качестве катализаторов в реакциях, протекающих с участием водорода, в частности, в гидрогенизационных процессах нефтепереработки, а также в синтезе Фишера–Тропша.

Поглощение и выделение водорода из гидридов сопровождается фазовыми переходами и изменениями объемной структуры интерметаллидов, а, следовательно, и структуры поверхности.

#### СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Гидриды интерметаллидов представляют собой соединения, в которых в качестве гидридообразующего компонента используются переходные металлы IV, V групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb), а в качестве второго компонента металлы VIII группы (Ni, Co, Fe), входящие в состав многих промышленных катализаторов. Эти системы способны поглощать большое количество водорода. В отличие от бинарных гидридов ( $ZrH_2$ ,  $TiH_2$ ), термостабильность гидридов интерметаллидов можно регулировать в широких пределах путем изменения соотношения и природы образующих сплав компонентов.

Каталитические процессы на гидридах интерметаллидов обладают рядом своеобразных особенностей, обусловленных наличием водородной подсистемы, которая может претерпевать фазовые превращения при изменении концентрации водорода в газовой фазе [3]. Изменение концен-

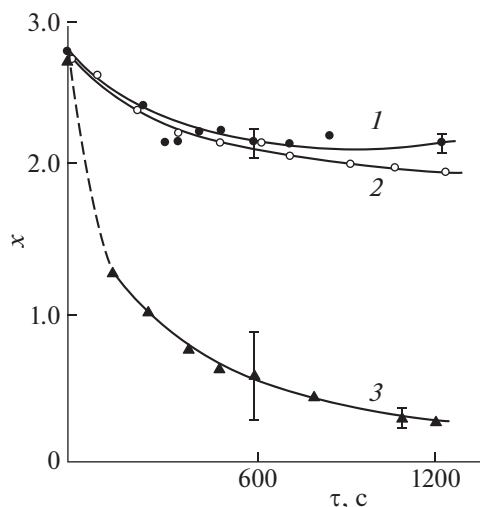


Рис. 1. Влияние природы газов на скорость выделения водорода из гидрида  $ZrNiH$ : 1 – 463 К, этилен; 2 – 483 К, кислород; 3 – 463 К, аргон.

трации водорода в газовой фазе является причиной сложного динамического поведения гидридной подсистемы.

Поверхностные процессы диссоциативной адсорбции и рекомбинации водорода при абсорбции и десорбции также влияют на общую скорость процесса. Вопрос о стадии, лимитирующей скорость реакции, является принципиальным, поскольку позволяет оценить влияние водорода из гидрида, как на его каталитические свойства, так и на формирование активной поверхности. Удаление водорода из решетки интерметаллида в газовую фазу происходит, по крайней мере, в две стадии: переход атомов водорода из пустот решетки на поверхность



и десорбция молекул водорода, диссоциативно хемосорбированных на поверхности



Присутствие какого-либо адсорбата на поверхности гидрида может повлиять на кинетику выделения водорода только в том случае, если адсорбированное вещество способно изменить скорость процесса, описываемого стадией (II). Результаты исследования кинетики выделения водорода из гидридов интерметаллидов  $ZrNi$  и  $ZrCo$  в атмосфере аргона, этилена и этана представлены на рис. 1.

Как видно из приведенных данных, природа газа, в атмосфере которого протекает термическое разложение гидридов, оказывает существенное влияние на скорость процесса. Газы адсорбирующиеся на поверхности ГИ оказывают тормозящее действие на десорбцию водорода, в то

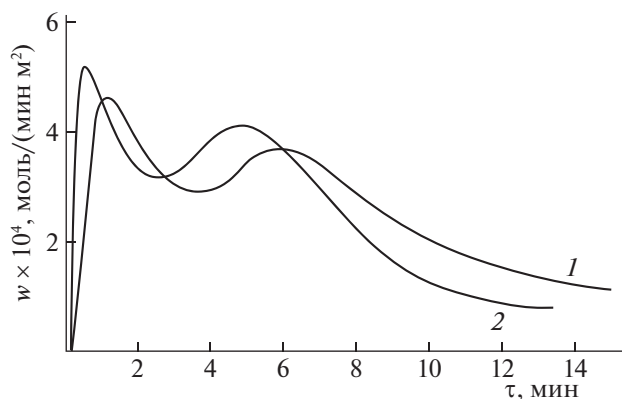


Рис. 2. Зависимости скорости выделения водорода из  $ZrNiH_{2.88}$  от времени при 200 (1) и 210°C (2) в атмосфере Ar.

время как процесс выделения водорода в присутствии аргона является процессом второго порядка по водороду. Следовательно, при выделении водорода из гидридов лимитирующей стадией является рекомбинация атомов водорода на поверхности (стадия II). Таким образом, скорость выделения водорода из объема гидридов зависит от состояния поверхности и в свою очередь оказывает существенное влияние на ее формирование и каталитические свойства.

На рис. 2 приведены зависимости скорости выделения водорода из гидрида  $ZrNiH_{2.88}$  от времени при температуре 200 и 210°C в токе аргона.

Наличие второго максимума на кинетических кривых обусловлено фазовыми превращениями, происходящим в гидриде в процессе выделения водорода.

Из изотермы давление–состав (рис. 3) следует, что при 200°C, когда  $n = 2.4–2.3$  (где  $n$  – стехиометрия по водороду) происходит фазовый переход из  $\beta$ -фазы, соответствующей гидриду, в  $\alpha + \beta$ -фазу, соответствующую области сосуществования гидрида и  $\alpha$ -раствора.

При некотором содержании водорода, которое соответствует спиноподобному распаду, лимитирующей стадией в процессе десорбции водорода может быть диффузия последнего в гидриде. Из зависимости коэффициента диффузии от содержания водорода следует, что диффузия не обязательно должна быть лимитирующей стадией во всем диапазоне изменения  $n$ , т.е. не исключено, что при некоторых концентрациях водорода диффузия будет достаточно быстрым процессом. Из представленных результатов следует, что механизм каталитической реакции на гидридах интерметаллидов может зависеть от стехиометрии гидрида по водороду и в области концентраций, приводящих к спиноподобному распаду, может претерпевать изменение.



Таким образом, гидрирование непредельных углеводородов в присутствии катализаторов на основе гидридов интерметаллидов сопровождается гетерофазным обменом водорода кристаллической решетки с водородом газовой фазы [4]. Водород, растворенный в кристаллической решетке интерметаллида, принимает непосредственное участие в каталитических реакциях [5]. Выделяющийся из кристаллической решетки гидрида водород находится на поверхности первоначально в атомарном состоянии, что обуславливает высокую активность гидридных катализаторов. Скорость выделения водорода из объема гидридов зависит от наличия на поверхности адсорбированных молекул, а также от состояния поверхности гидрида и определяется не диффузией в кристаллической решетке, а количеством “свободных” центров на поверхности [1, 5–7]. Пополнение запаса водорода в кристаллической решетке катализатора происходит за счет взаимодействия с водородом газовой фазы. Процесс этот протекает, по крайней мере, в две стадии: диссоциация хемосорбированных на поверхности молекул водорода и переход образующихся атомов водорода с адсорбционных центров в объем катализатора. Перечисленные свойства катализаторов на основе гидридов интерметаллидов делают их принципиально отличными от традиционных катализаторов гидрогенизации.

### ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

При контакте с воздухом на поверхности гидридов интерметаллидов образуется тонкий поверхностный слой оксида, препятствующий дальнейшему окислению. Вместе с тем, именно состав и структура поверхностного слоя, его диффузионная проницаемость для водорода определяют каталитические свойства гидридов.

Известно, что при контакте металлического сплава с каким-либо адсорбатом поверхность сплава обогащается тем компонентом сплава, который обладает большей энергией связи с данным адсорбатом. Отсюда, в частности, следует, что при контакте с кислородом в первую очередь окисляется компонент сплава, обладающий большим сродством к кислороду. Стандартные энергии Гиббса образования оксидов никеля и циркония составляют соответственно  $\Delta G_{\text{NiO}}^{\circ} = -211.58$  кДж/моль и  $\Delta G_{\text{ZrO}_2}^{\circ} = -1039.7$  кДж/моль, т.е.  $|\delta(\Delta G)| = 828.12$  кДж/моль. Следовательно, в интерметаллиде ZrNi должно наблюдаться селективное окисление циркония. Окисление сопровождается диффузией катионов циркония из подокалинного слоя к поверхности. Это, в свою очередь, приводит к обеднению подокалинного

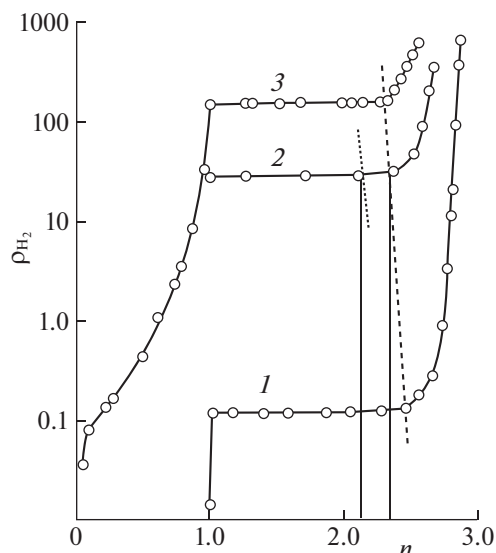
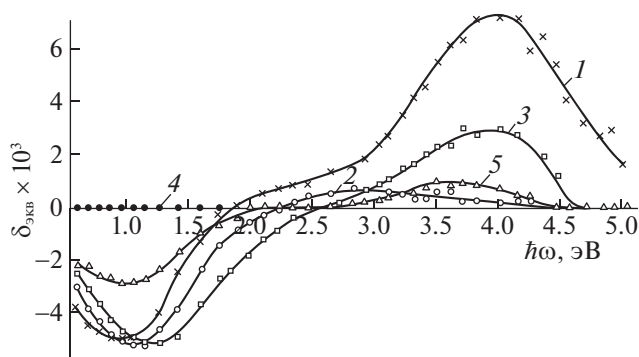


Рис. 3. Изотермы состав–давление для системы Zr–Ni–H, 1 – 100, 2 – 200, 3 – 250°C.

слоя цирконием и, следовательно, обогащению его никелем. Аналогичная картина наблюдается при окислении сплавов циркония с железом, циркония с кобальтом, гафния с никелем и т.д. Во всех перечисленных интерметаллидах селективно окисляющимися компонентами являются металлы IV, V групп.

Известно, что ни одно из интерметаллических соединений металлов IV, V групп с металлами подгруппы железа не обладает ферромагнитными свойствами из-за отсутствия в этих соединениях обменного взаимодействия, отвечающего за ферромагнетизм. Однако в процессе окисления интерметаллидов наблюдается появление ферромагнетизма [8]. Это указывает на образование в процессе окисления фазы ферромагнитного металла. Исследование поверхности интерметаллидов методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФС) и магнитооптическим методом показали, что в процессе окисления происходит сегрегация более благородного компонента сплава на поверхности с выделением фазы металла подгруппы железа [9, 10]. В частности, для системы ZrNi методом РФС показано, что поверхность исходного сплава покрыта нестехиометрическим оксидом циркония  $\text{ZrO}_{2-x}$ . Относительное содержание элементов в приповерхностном слое Ni/Zr = 0.2–0.3. Тем не менее, исходный интерметаллид не обладает ферромагнитными свойствами, однако экспозиция сплава ZrNi при температуре более 200°C в присутствии даже незначительного количества кислорода ( $10^{-1}$  Торр) приводит к появлению ферромагнитных свойств. Об этом свидетельствуют результаты измерения магнитной восприимчивости и исследования



**Рис. 4.** Экваториальный эффект Керра: 1 — поликристаллический никель, 2 — интерметаллид ZrNi после экспозиции на воздухе при 200°C в течение 6 ч, 3 — гидрид ZrNiH<sub>2.8</sub> после экспозиции на воздухе при 200°C в течение 6 ч, 4 — интерметаллид ZrNi после экспозиции на воздухе при 200°C в течение 3 ч.

ферромагнитного резонанса (ФР). Исходные образцы ZrNi и его гидроксида не давали сигнала ФР. После нагревания образцов при 300°C в течение 30 мин на воздухе появлялся интенсивный асимметричный сигнал ( $\Delta H = 1300$  Э), характерный для кристаллического никеля. Дальнейшее нагревание сопровождалось увеличением интенсивности и уширением линии ФР ( $\Delta H = 2400$  Э), что указывает на рост концентрации никеля и укрупнение его кристаллов.

Одновременно с появлением сигналов ФР происходит резкое увеличение магнитной восприимчивости исследуемых образцов. Характер зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля (отсутствие остаточной намагниченности и коэрцитивной силы) на ранних стадиях окисления указывает на суперпарамагнитные свойства образующихся в результате окислительной сегрегации частиц никеля.

Рентгенофазовый анализ образцов ZrNiH<sub>x</sub> ( $1.4 < x < 2.8$ ), окисленных в тех же условиях, показал, что их кристаллическая структура соответствует структуре гидроксида. На дифрактограммах наблюдались лишь слабые широкие пики, соответствующие никелю. Это позволило предположить, что процесс разрушения гидридной фазы и выделения фазы никеля протекает только в приповерхностном слое.

Для исследования структуры поверхностного слоя интерметаллидов и их гидридов был применен магнитооптический метод [7, 8]. Метод основан на использовании экваториального эффекта Керра, заключающегося в изменении интенсивности отраженного от поверхности исследуемого образца света при изменении магнитного поля. Величину относительного изменения интенсивности отраженного света при экваториальном намагничивании определяли по формуле  $\delta_3 =$

$= (R - R_0)/R$ , где  $R$  и  $R_0$  — интенсивность отраженного света на Р-компоненте в ненамагниченном и намагниченном состоянии соответственно. Метод позволяет оценить относительную концентрацию ферромагнитной фазы в слое толщиной до 30 нм. На рис. 4 представлена зависимость величины экваториального эффекта Керра от энергии квантов падающего света для поликристаллического никеля, интерметаллида ZrNi, прогретого на воздухе при 200°C 6 ч, и для гидроксида ZrNiH<sub>x</sub>, прогретого на воздухе в тех же условиях. Как видно из рис. 4, в видимой и ИК-областях спектра кривые для Ni и исследуемых образцов, прогретых в течение 6 ч, сходны. Эти результаты свидетельствуют о появлении в процессе окисления интерметаллида ZrNi и соответствующего гидроксида ферромагнитного слоя никеля. Существование, что после незначительной полировки окисленных образцов ферромагнитный эффект исчезает. Этот факт указывает на то, что структурные изменения, вызванные окислением, происходят только в приповерхностном слое катализаторов.

Уменьшение эффекта по отношению к чистому никелю в коротковолновой области магнитооптического спектра свидетельствует о наличии над ферромагнитным слоем никеля неферромагнитного слоя оксида, прозрачного в ИК- и видимой областях спектра. Из сравнения кривых 2 и 3 на рис. 4 видно, что на гидриде оксидный слой заметно тоньше, чем на интерметаллиде.

Исследование поверхностного слоя интерметаллидов и гидридов методом РФС подтвердило результаты магнитооптического исследования и позволило получить дополнительную информацию о механизме процесса окислительной сегрегации. По данным РФС как в исходных образцах интерметаллида и его гидроксида, так и в образцах после окислительной обработки цирконий в приповерхностном слое находится только в окисленной форме. Относительное распределение никеля и циркония в приповерхностном слое интерметаллида ZrNi после окислительной обработки показано на рис. 5.

Эти данные получены методом ионного травления, причем одна минута травления ионами Ag соответствует удалению с поверхности слоя толщиной 2 нм. Как видно из рис. 5, в интерметаллиде поверхностный слой на глубину 1–4 нм обогащен оксидом ZrO<sub>2-x</sub>, далее следует слой, обогащенный никелем, и только на глубине 40 нм достигается стехиометрический состав. Такой порядок распределения элементов по глубине поверхностного слоя характерен как для интерметаллида, так и для его гидроксида (рис. 6).

Аналогичные изменения состава поверхностного слоя наблюдались после окислительной об-

работки интерметаллидов HfNi, ZrCo, HfCo, Zr-NiCu и их гидридов [11, 12].

Сопоставление данных РФС и магнитооптики позволяет сделать определенные выводы относительно состояния никеля в подокалинном слое. Магнитооптическое исследование показывает, что, начиная с некоторого момента окисления, интерметаллид обнаруживает поверхностный ферромагнетизм. Следовательно, в подокалинной области содержится чистый никель, поскольку известно, что уже 8 ат. % примесей в никеле неферромагнитного металла понижают температуру Кюри никеля до комнатной.

С другой стороны, данные РФС показывают, что максимальное обогащение подокалинного слоя никелем не превышает 60–70%. Это противоречие можно объяснить, если предположить, что в процессе окисления никель в подокалинном слое образует фазу в виде кристаллитов, вкрапленных в матрицу  $ZrO_{2-x}$  или исходного интерметаллида. При этом кристаллиты никеля на ранних стадиях окислительной обработки обладают суперпарамагнитными свойствами, а с увеличением времени окисления наблюдается агрегация частиц никеля. На агрегацию частиц никеля указывают магнитные гранулометрические исследования, показавшие, что окисление при 250°C в течение 30 мин приводит к образованию частиц никеля размером 4 нм, а через 1 ч окисления размер увеличивается до 9.5–10 нм. Исследование временной зависимости остаточной намагниченности показало, что после 4 ч окисления система проявляет значительную магнитную вязкость, которая отсутствует на начальных стадиях окисления. Это указывает на агрегацию частиц никеля и появление многодоменных частиц. Зависимость размера частиц никеля от времени и температуры предварительного окисления открывает широкие возможности регулирования среднего размера частиц каталитически активного металла.

Для проведения окислительной сегрегации в интерметаллидах и их гидридах требуются достаточно жесткие условия. На рис. 7 показано изменение состава поверхностного слоя во времени при окислительной обработке интерметаллида ZrNi и его гидрида. Данные получены магнитооптическим методом.

Как видно из рис. 7, скорость формирования поверхностного ферромагнитного слоя никеля в случае гидрида (кривые 3, 4) значительно выше, чем в интерметаллиде (кривые 1 и 2). Данные РФС подтверждают этот вывод.

Явление ускорения процесса поверхностной окислительной сегрегации под влиянием водорода, обнаружено впервые и положено в основу нового способа приготовления тонких ферромаг-

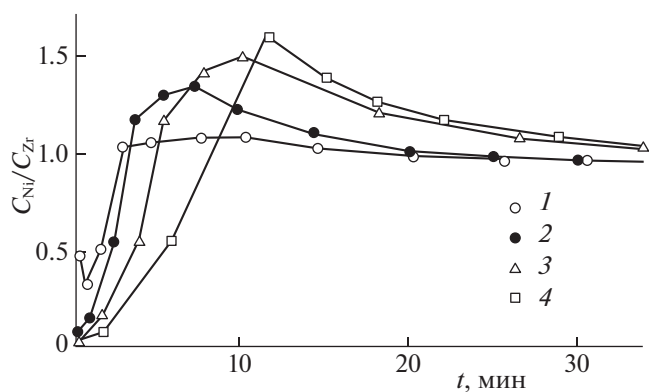


Рис. 5. Зависимости отношения  $C_{Ni}/C_{Zr}$  от времени ионного травления поверхности интерметаллида Zr-Ni: 1 – исходный образец, 2 – образец, окисленный в течение 80 мин, 3 – образец, окисленный в течение 160 мин, 4 – образец, окисленный в течение 320 мин.

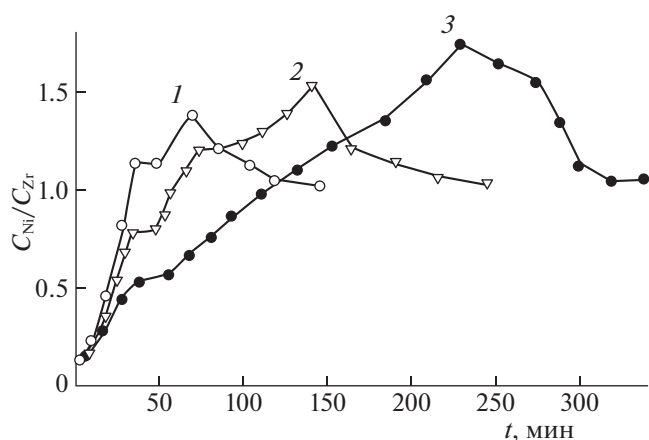


Рис. 6. Зависимости отношения  $C_{Ni}/C_{Zr}$  от времени ионного травления поверхности гидрида ZrNiH<sub>x</sub>: 1 – исходный гидрид, 2 – гидрид, окисленный 50 мин, 3 – окисленный 100 мин.

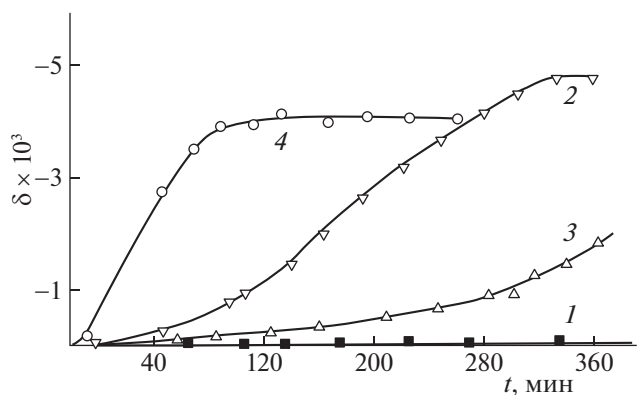


Рис. 7. Зависимости экваториального эффекта Керра от времени окисления интерметаллида ZrNi и гидрида ZrNiH<sub>2.8</sub> ( $h\omega = 1.14$  эВ): ZrNi 1 – 100°C; 2 – 200°C; ZrNiH<sub>2.8</sub>; 3 – 100°C; 4 – 200°C.

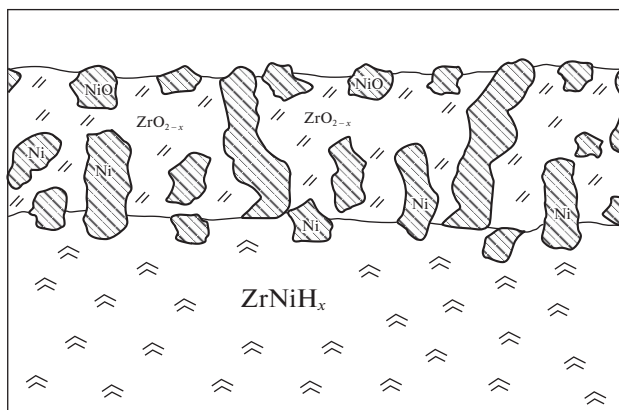


Рис. 8. Структура поверхности катализатора на основе гидроксида  $ZrNiH_{2.8}$ .

нитных пленок на поверхности неферромагнитных материалов [13, 14].

На основании приведенных результатов можно предложить следующую структуру катализатора, образующегося в результате окислительной сегрегации гидроксида интерметаллида (рис. 8). Такой катализатор представляет собой гидридную фазу, поверхностный слой которой состоит преимущественно из нестехиометрического оксида циркония  $ZrO_{2-x}$  и никеля, причем никель, находящийся на поверхности, пребывает в окисленном состоянии. Естественно, что при восстановлении в водороде оксидная пленка никеля также восстанавливается. Если не принимать во внимание гидридную подсистему, то такой катализатор внешне напоминает обычный металл-нанесенный катализатор.

Свойства системы, образующейся в результате окислительной сегрегации, принципиально отличаются как от свойств традиционных нанесенных катализаторов, так и от исходных интерметаллидов или гидридов. Оказалось, что интерметаллид  $ZrNi$ , подвергнутый окислительной сегрегации, обладает уникальными свойствами, а именно, способностью поглощать водород в мягких условиях (при  $200^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении), образуя гидрид состава  $ZrNiH_{2.7-2.8}$ . Следует отметить, что стандартный способ получения гидридов интерметаллидов предполагает предварительное нагревание исходного интерметаллида в вакууме до температуры около  $900^\circ\text{C}$  в атмосфере высокочистого водорода с целью растворения в объеме поверхностной оксидной пленки, препятствующей контакту металла с водородом.

На рис. 9 представлены зависимости скорости поглощения водорода интерметаллидом  $ZrNi$  при  $200^\circ\text{C}$  от времени для образцов с различной степенью окисления. Исходный интерметаллид практически не поглощает водород в этих условиях. Как видно из рисунка скорость поглощения

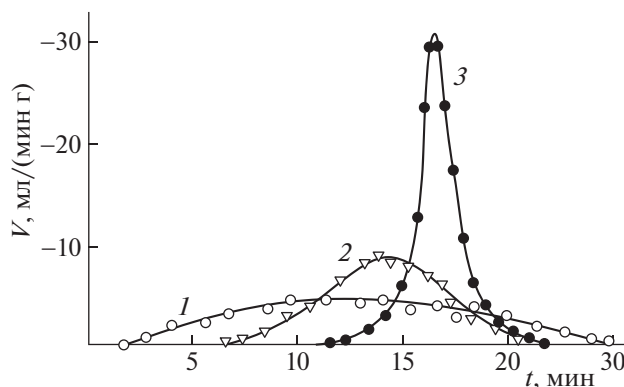


Рис. 9. Скорость поглощения водорода интерметаллидом  $ZrNi$  как функция времени предварительного окисления при  $200^\circ\text{C}$ : 1 – время окисления 2 ч; 2 – 3 ч; 3 – 5 ч.

водорода заметно возрастает с увеличением продолжительности предварительного окисления. Количество поглощенного водорода во всех случаях примерно одинаково и соответствует гидридной фазе состава  $ZrNiH_{2.7-2.8}$ .

Таким образом, процесс окислительной сегрегации приводит к увеличению диффузионной проницаемости оксидного слоя для водорода. Прежде чем попасть в решетку интерметаллида водород должен претерпеть диссоциативную хемосорбцию на поверхности. Диссоциативная хемосорбция водорода протекает на никеле, который в заметном количестве присутствует на поверхности гидроксида. Очевидно, что в начальный момент взаимодействия водорода с гидридом происходит восстановление оксида никеля. Далее водород, хемосорбированный на никеле, диффундирует через никель в интерметаллид. Увеличение скорости поглощения водорода с ростом продолжительности предварительного окисления обусловлено увеличением концентрации никеля на поверхности по мере окисления.

Следует отметить, что окислительно-восстановительная обработка гидроксида интерметаллида, приводящая к формированию поверхностного слоя, изображенного на рис. 8, не влияет на стехиометрию гидроксида по водороду, которая после восстановления остается прежней [15]. Это свидетельствует о том, что формирование оксидного слоя не влияет на состояние гидридной подсистемы.

Присутствие гидридной фазы в объеме катализаторов существенно влияет на специфику их каталитического действия. Это следует из сравнения каталитических свойств катализаторов на основе гидридов и нанесенных катализаторов. Гидридные катализаторы в меньшей степени подвержены закоксовыванию чем аналогичные металл-нанесенные системы, например  $Ni/ZrO_2$ .



Наличие гидридной подсистемы обеспечивает стабильность работы катализатора. Это достигается за счет интенсивного гетерофазного обмена, в результате которого поверхностный слой непрерывно обрабатывается потоком водорода, поступающим как из газовой фазы, так и из объема гидрида.

Установленные закономерности позволяют предложить новый метод приготовления гетерогенных катализаторов, в основе которого лежит явление поверхностной окислительной сегрегации. На основе гидридов интерметаллидов получены стабильные и активные катализаторы превращений углеводородов, работающие при относительно низких температурах, атмосферном давлении водорода и длительное время не требующие регенерации.

### ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Гидриды интерметаллидов  $ZrNiH_{2.8}$ ,  $ZrCoH_{2.8}$ ,  $ZrFeH_{0.7}$ ,  $ZrNi_{0.7}Cu_{0.3}H_{1.8}$ ,  $HfNiH_{2.8}$ ,  $Ti_2CuH_{5.79}$ ,  $TiNiH_{1.53}$ ,  $Nb_3NiH_{2.4}$  показали высокую активность в реакциях гидро-дегидрогенизации, гидродеалкилирования, гидрогенолиза, изомеризации углеводородов [16].

В присутствии катализатора на основе  $ZrNiH_{2.8}$  протекают реакции гидрирования, деметилирования и гидрогенолиза 1-метилнафталина. Выход нафталина в реакции гидродеалкилирования составляет 25 мас. %. Продукты гидрирования представлены, в основном, метилтетралинами, продукты гидрогенолиза – алкилбензолами, а при более высокой температуре ( $350^\circ C$ ) углеводородами  $C_1-C_3$ . При температуре до  $300^\circ C$  наиболее селективно протекают реакции гидрирования, а выше  $300^\circ C$  гидрогенолиза.

В интервале температур  $180-300^\circ C$ , в присутствии  $ZrNiH_{2.8}$  и  $HfNiH_{2.8}$  нафталин претерпевает гидрирование с образованием тетралина и декалинов, причем при атмосферном давлении и с высокими степенями превращения. При температурах  $210-240^\circ C$  селективность гидрирования нафталина в тетралин составляет 92–98%. Катализаторы на основе гидридов  $ZrNi$  и  $HfNi$  активны в превращении и других полициклических ароматических углеводородов таких как индан, тетралин, октагидроантрацен, октагидрофенантрен и др.

### ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Катализаторы на основе гидридов  $ZrFe$  и  $ScFe$  проявляют высокую активность в каталитических превращениях азотсодержащих углеводородов,

таких как пиридин, пиперидин, 2-,3-,4-пиколины, хинолин и диметилгидразины. Максимум активности достигается при температурах, соответствующих интенсивному выделению водорода из гидридной фазы [17].

В результате превращений диметилгидразинов образуется метан, аммиак, азот и метиламины. Относительное содержание продуктов зависит от температуры реакции. Полная конверсия на  $ScFe_2H_x$  достигается при  $270^\circ C$ . На основе этих результатов предложен способ полной каталитической утилизации несимметричного диметилгидразина, что имеет большое экологическое значение [18].

### ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Гидриды интерметаллидов оказались весьма перспективными катализаторами гидрирования оксидов углерода. Так, гидрид интерметаллида  $ZrCu_xH_y$  оказался весьма эффективным катализатором синтеза метанола. Катализаторы на основе интерметаллидов  $ZrCu_x$  по своей производительности в синтезе метанола сравнимы с промышленным катализатором СММ-1 и превосходят его по термостабильности и устойчивости к дезактивации водой.

Катализаторы на основе гидридов  $ZrNiH_x$  и  $HfNiH_x$  весьма эффективны в процессах высокотемпературного гидрирования  $CO$  и превосходят по активности и термостабильности традиционные металл-содержащие катализаторы [19, 20].

Катализаторы на основе гидридов  $ZrFe_xH_y$  показали превосходную активность в синтезе Фишера–Тропша. Катализатор на основе  $ZrFe_2H_x$  в несколько раз превосходит по активности в синтезе высших углеводородов и спиртов традиционные плавные катализаторы синтеза Фишера–Тропша.

### ГИДРИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОЦЕССАХ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

В настоящее время в мировой практике отсутствуют катализаторы устойчивые к отравлению азот и серосодержащими веществами, которые содержатся в значительных концентрациях в нефтяных остатках и тяжелых нефтях. Катализаторы на основе  $ZrCoH_x$  оказались весьма перспективными в процессах осветления тяжелых нефтей. Кроме того, оказалось, что эти катализаторы проявляют высокую активность и стабильность в процессах деметаллизации нефтяного сырья.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лунин В.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. С. 19.
2. *Лунин В.В.* // Наука в СССР. 1985. № 5. С. 78.
3. *Чернавский П.А., Лунин В.В.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 232.
4. *Лунин В.В., Бондарев Ю.М., Падурец Л.И. и др.* // ДАН. 1975. Т. 230. С. 383.
5. *Лунин В.В., Чернавский П.А., Чулков Н.Г.* // II Всесоюзн. конф. по механизму каталитических реакций. Тез. докл. М. 1978. Т. 1. С. 210.
6. *Лунин В.В., Соловецкий Ю.И., Чернавский П.А.* // ДАН. 1982. Т. 266. С. 1417.
7. *Лунин В.В., Чернавский П.А., Соловецкий Ю.И.* // II Всесоюзн. конф. "Нестационарные процессы в катализе". Тез. докл. Новосибирск. 1983. Ч. I. С. 140.
8. *Лунин В.В., Чернавский П.А., Рахамимов Б.Ю., Чулков Н.Г.* // Изв. АН СССР, Неорган. материалы. 1978. Т. 14. С. 1593.
9. *Кринчик Г.С., Никитин Л.В., Лунин В.В., Чернавский П.А.* // ФТТ. 1979. № 2. С. 599.
10. *Кринчик Г.С., Лунин В.В., Никитин Л.В., Чернавский П.А.* // Материалы V Советско-японского семинара по катализу. Ташкент. 1979. С. 144.
11. *Лунин В.В., Нефедов В.И., Жумадилов Э.К. и др.* // ДАН. 1978. Т. 240. С. 114.
12. *Лунин В.В., Нефедов В.И., Рахамимов Б.Ю., Эриванская Л.А.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 881.
13. *Кринчик Г.С., Лунин В.В., Никитин Л.В., Чернавский П.А.* Способ получения тонкой ферромагнитной пленки (публикация в открытой печати запрещена): А. с. № 738462 СССР // 1980.
14. *Лунин В.В., Кринчик Г.С., Никитин Л.В., Чернавский П.А.* // Способ получения тонких ферромагнитных пленок: А. с. № 802250 СССР // Бюлл. изобр. № 50. 1981.
15. *Чернавский П.А., Киселев В.В., Лунин В.В.* // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 497.
16. *Лунин В.В., Чернавский П.А., Чулков Н.Г., Четина О.В. и др.* Природа действия катализаторов на основе гидридов интерметаллидов. В кн.: Гетерогенный катализ. Новосибирск: Наука, 1982. С. 129.
17. *Лунин В.В., Галафеев В.А., Спиридонова А.Б., Платэ А.Ф.* // Нефтехимия. 1980. Т. 20. С. 881.
18. *Лунин В.В., Галафеев В.А., Крюков О.В.* Катализатор для разложения несимметричного диметилгидразина (не подлежит опубликованию в открытой печати): А. с. № 686183 СССР // 1978.
19. *Лунин В.В., Лapidус А.Л., Брук И.А. и др.* Способ получения метана: А. с. № 802250 СССР // Бюлл. изобр. № 50. 1981.
20. *Lapidus A.L., Bruk I.A., Lunin V.V., Kryukov O.V.* // Mol. Chem. 1985. V. 2. P. 89.



ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.16

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ Pt–Ni–Cr/C-КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2021 г. Т. В. Богдан<sup>a,b,\*</sup>, А. Н. Каленчук<sup>a,b</sup>, С. В. Максимов<sup>a</sup>, В. И. Богдан<sup>b,a</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, 119991, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, 119991, Россия

\*e-mail: chemist2014@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.09.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 14.09.2020 г.

Методом ПЭМ исследованы состав и структура поверхностных фаз катализаторов на основе Pt, Ni и Cr (платиновых, би- и триметаллических), нанесенных на носитель Сибунит. Проведено сопоставление структуры катализаторов до и после восстановительного гидрирования. Получено, что в системе Pt/C металл находится в высокодисперсном состоянии, преимущественно в окисленной форме. В двойных и тройных катализаторах поверхность содержит металлическую и оксидную составляющие, на поверхности Pt–Ni-катализатора металлическая фаза более выражена по сравнению с Ni–Cr и Pt–Ni–Cr. Катализаторы на основе никеля содержат крупные металлические частицы (до 30 нм). После восстановительного гидрирования наблюдается увеличение дисперсности и уменьшение кристалличности металлических частиц во всех исследуемых системах.

**Ключевые слова:** катализаторы Pt/C, (Pt–Ni)/C, (Pt–Cr)/C, (Ni–Cr)/C, (Pt–Ni–Cr)/C, Сибунит, структура поверхности, ПЭМ, ЭДС

**DOI:** 10.31857/S0044453721030067

Разработка новых эффективных катализаторов для процессов гидрирования ненасыщенных органических соединений имеет большой практический и научный интерес. Гетерогенно-каталитические реакции гидрирования-дегидрирования, гидрогенолиза C–C- и C–O-связей, риформинга природного газа обычно проводят на катализаторах на основе благородных и переходных металлов (Rh, Ru, Pt, Pd, Ni, и др.) [1–3]. В работах [4–13] рассматриваются электронные особенности нанесенных Pt-содержащих каталитических систем в контексте их влияния на каталитическую активность. Дегидрирование циклоалканов наиболее эффективно происходит на Pt-катализаторах, однако необходимость снижения содержания благородного металла стимулирует поиск альтернативных каталитических систем [5, 6], в частности, путем комбинирования Pt с переходными *d*-металлами [7, 8]. Взаимодействие электронных оболочек Pt и переходных металлов ведет к снижению электронной плотности на *5d*-орбиталях Pt, что способствует увеличению адсорбции реагирующих молекул на поверхности катализатора [9]. Влияние никеля на увеличение каталитической активности Pt-нанесенных на углерод катализаторов дегидрирования циклогексана показано в работе [10]. В реакции риформинга метана установлено промотирующее дей-

ствие Cr(III) на Ni в бинарных Ni–Cr системах [11]. Авторы [12] связали эффект влияния Cr(III) с образованием в исследуемых NiCr-системах кристаллитов со структурой шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Увеличение активности трёхкомпонентных Pt–Ni–Cr катализаторов гидрирования дегидрирования ароматических соединений авторы [13] связывают с частичным сплавлением никеля и хрома. Отмечается наличие сложных многофазных сплавов с кристаллитами никеля, однако на рентгенограммах отсутствуют сверхструктурные пики под малыми углами, характерные для образования упорядоченных интерметаллидов. При этом обнаружены слабые отражения, характерные для оксида хрома.

Таким образом, для обнаружения активных фаз актуальным становится детальное изучение структуры поверхности катализаторов. В настоящей работе проведено исследование методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) состава и структуры поверхностных фаз Pt–Ni–Cr-нанесенных на углеродный носитель катализаторов с пониженным содержанием благородного металла и отличающихся концентрацией металлов, разным порядком их нанесения, свежеприготовленных и после восстановительной активации водородом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Приготовление катализаторов*

Для получения металл-нанесенных катализаторов использовали окисленный углеродный носитель сибунит (ЦНХТ ИК СО РАН, Омск) [13] со средним диаметром гранул 1.5–1.8 мм, удельной поверхностью 243 см<sup>2</sup>/г, средним размером пор 4.2 нм и объемом пор 0.45 см<sup>3</sup>/г. Монометаллические катализаторы Pt/C с содержанием Pt 0.1% и 3% (по массе) готовили пропиткой носителя по влагоемкости рассчитанным количеством водного раствора платинохлористоводородной кислоты [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O]. Биметаллические системы с платиной получали соответствующей пропиткой монометаллических Ni/C и Cr/C систем, которые, в свою очередь, были получены пропиткой носителя рассчитанным количеством водного раствора нитратов соответствующих металлов [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O] и [Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O]. Трехкомпонентные катализаторы получали нанесением водного раствора [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O] на соответствующие термически обработанные никель-хромовые катализаторы. Никель-хромовые нанесенные на сибунит системы приготовлены двумя способами: 1) 3Ni/1.5Cr/C и 1.5Cr/3Ni/C катализаторы получали пропиткой образцов Cr/C и Ni/C, соответственно, 2) системы (3Ni–1.5Cr)/C приготовлены совместной пропиткой носителя смесью рассчитанных количеств водных растворов нитратов солей никеля и хрома. Детали приготовления катализаторов и проведение восстановительного гидрирования подробно описаны в работе [13]. Структура поверхности исходных систем: 0.1Pt/C, 3Pt/C, 0.1Pt/3Ni/C, (3Ni–1.5Cr)/C и 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C исследована после приготовления, а систем – 0.1Pt/3Ni/C, 0.1Pt/1.5Cr/C и 0.1Pt/(3Ni–1.5Cr)/C и 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C, – после восстановительной активации водородом исходных образцов.

*Исследование структуры поверхностных фаз катализаторов*

Состав и структуру поверхности катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEOL-2100F (Japan) в режимах светлого и темного поля при ускоряющем напряжении 200 кВ. Также методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) был проведен элементный анализ отдельных фрагментов. Для кристаллитов были получены дифракционные картины, фазовый состав кристаллитов определяли путем сопоставления данных ЭДС и определенных по дифракционной картине межплоскостных расстояний со справочными значениями для чистых металлов, их сплавов, оксидов и карбидов из открытой базы данных [14]. Некоторые из

межплоскостных расстояний, на основании которых производилась идентификация поверхностных фаз, приведены в табл. 1. Оценка размера частиц производилась визуально по микрофотографиям ПЭМ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Структура невосстановленных катализаторов*

Методом ПЭМ в образцах катализатора 0.1Pt/C можно выделить металлические частицы размером от 1–2 до 10 нм (рис. 1, 2). Вследствие высокой дисперсности нанесенной платины и ее низкой концентрации, дифракционной картины от образцов получить не удалось. Элементный состав областей, содержащих частицы металла, указывает на наличие кислорода.

Данные ЭДС показывают наличие в образцах монометаллического катализатора 3Pt/C атомов углерода, кислорода, хлора и платины. Наличие хлора указывает на неполное удаление исходных солей при прокаливании катализатора. На микрофотографиях образцов 3Pt/C имеются признаки формирования кристаллической фазы на носителе (рис. 3), для которой удалось получить дифракционную картину и оценить характерное межплоскостное расстояние – 0.393 нм. Это значение близко к 0.392 нм для плоскости (100) металлической платины (пространственная группа *Fm-3m*, *Z* = 4) и 0.395 нм для плоскости (011) смешанного оксида платины Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (пространственная группа *Pm-3n*, *Z* = 2). Сопоставляя полученные данные, можно сделать вывод о наличии на поверхности носителя атомов платины в окисленном состоянии.

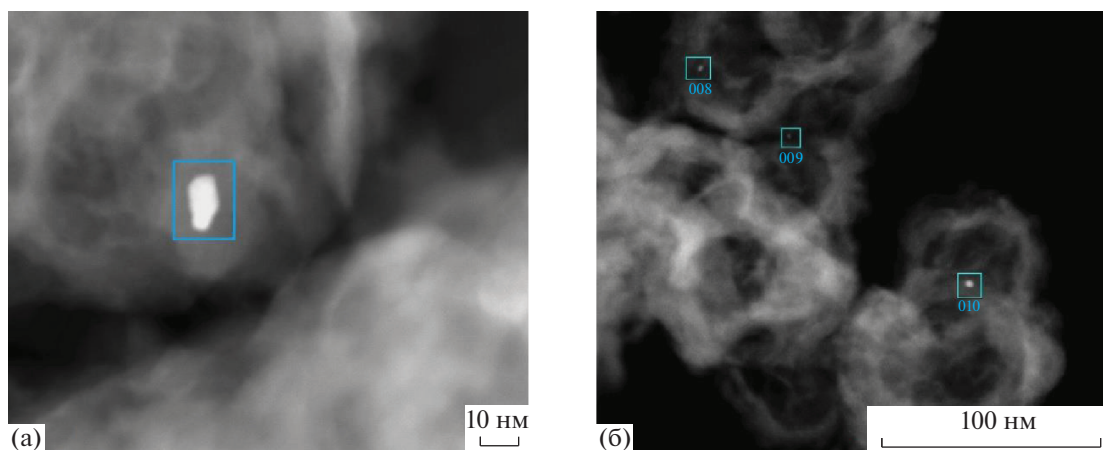
В системе 0.1Pt/3Ni/C характерный размер металлических частиц составляет порядка 10–20 нм. Методом ЭДС показано, что атомы никеля преимущественно агломерируются в частицы, тогда как атомы платины равномерно распределены по образцу. Частицы представляют собой металлическое ядро, частично или полностью покрытое оксидной оболочкой (рис. 3). Данные ЭДС и определенные по дифракционной картине межплоскостные расстояния указывают на присутствие металлического никеля и твердых растворов Pt<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>. Оболочку частиц образуют оксиды NiO, Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PtO<sub>2</sub>. Таким образом, по сравнению с монометаллическим платиновым катализатором, в системе 0.1Pt/3Ni/C наблюдается появление неокисленной металлической фазы на поверхности носителя.

В системе (3Ni–1.5Cr)/C образуются металлические частицы размером до 50 нм (рис. 4). Согласно данным ЭДС, металлические частицы содержат атомы металлов Ni и Cr и их твердые растворы Cr<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> в разном соотношении. Металлические частицы покрыты оксидной оболочкой,

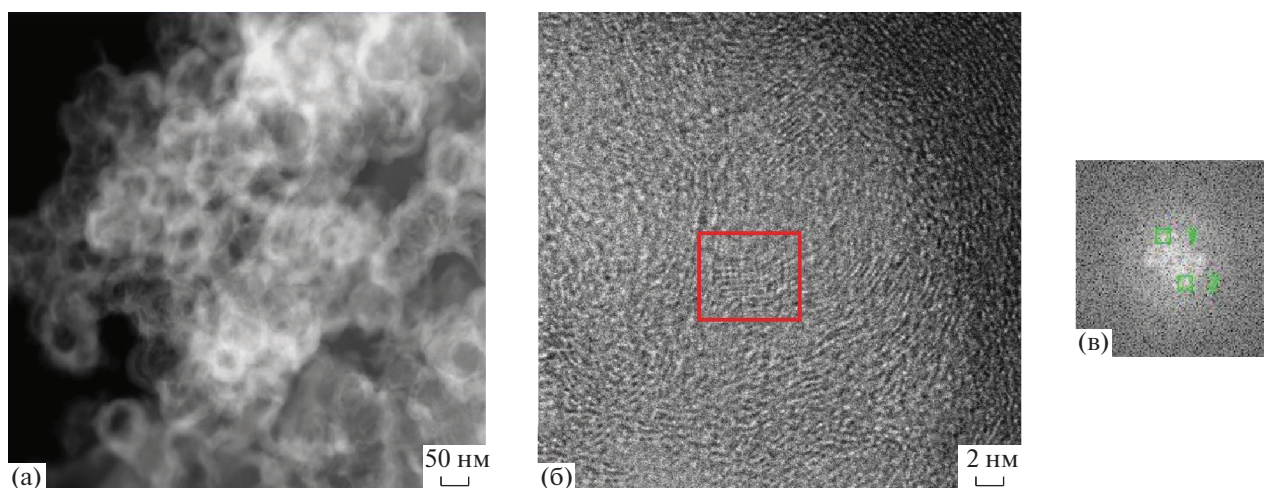
**Таблица 1.** Межплоскостные расстояния, на основании которых производилась идентификация поверхностных фаз

Катализатор, мас. %	Поверхностная фаза	Пространствен- ная группа	$d$ , нм	$d_1$ , нм	$hkl$	$N$ [14]
3 Pt/C, мас. %	Pt	<i>Fm-3m</i>	0.393	0.392	100	4334349
	Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>Fm-3n</i>	0.393	0.395	011	1008965
0.1Pt/3Ni, мас. %	Ni <sub>0.92</sub> Pt <sub>0.08</sub>	<i>Fm-3m</i>	0.216	0.216	111	1523344
	NiPt	<i>Fm-3m</i>	0.219	0.219	111	1538610
			0.206	0.206		
	NiO	<i>C2/m</i>	0.241	0.240	–111	1522025
		<i>R-3m</i>	0.209	0.209	012	1526380
	Ni	<i>Fm-3m</i>	0.204	0.204	111	4320489
	PtO <sub>2</sub>	<i>Pnmm</i>	0.260	0.258	110	1530633
0.1Pt/1.5Cr, мас. %	Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>Fm-3n</i>	0.250	0.250	011	1008965
	Cr	<i>Fm-3m</i>	0.365	0.368	100	1535885
	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	<i>Pnma</i>	0.211	0.211	113	7222489
				0.212	105	
3Ni–1.5Cr, мас. %	Pt <sub>3,4</sub> O <sub>4</sub>	<i>Fm-3n</i>	0.404	0.397	011	2002332
	Cr	<i>Fm-3m</i>	0.208	0.208	111	1535885
	CrNi <sub>3</sub>	<i>Fm-3</i>	0.205	0.205	111	1525114
	Cr <sub>0.4</sub> Ni <sub>0.6</sub>	<i>Fm-3m</i>	0.207	0.207	111	1523948
	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	<i>Pnma</i>	0.210	0.211	113	7222489
				0.212	105	
				0.224	203	
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>R-3c</i>	0.264	0.266	–114	9016327
			0.216	0.217	–123	
	NiCrO <sub>4</sub>	<i>Cmcm</i>	0.204	0.204	202	1008105
		0.206	0.206	040		
	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	0.213	0.213	042	1536758
			0.204	204		
		<i>Fd-3m</i>	0.208	0.208	004	2009226
	NiO	<i>R-3m</i>	0.209	0.209	012	1526380
0.1Pt/1.5Cr/3Ni, мас. %	Cr <sub>3</sub> O	<i>Pm-3n</i>	0.186	0.186	112	1528029
	Cr	<i>Fm-3m</i>	0.214	0.213	111	9008467
	CrNi <sub>3</sub>	<i>Fm-3m</i>	0.178	0.178	200	1525114
	CrNi	<i>Fm-3m</i>	0.207	0.207	111	1525375
	Cr <sub>0.4</sub> Ni <sub>0.6</sub>	<i>Fm-3m</i>	0.179	0.179	200	1523948
			0.206	0.207	111	
	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	<i>Fm-3m</i>	0.150	0.149	117	2107332
	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	<i>Pnma</i>	0.189	0.188	044	7222489
			0.224	0.224	203	
	Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>Fm-3n</i>	0.228	0.228	112	1008965
			0.278	0.279	002	
	PtO <sub>2</sub>	<i>Pnmm</i>	0.224	0.224	200	1530633
	NiO	<i>R-3m</i>	0.209	0.209	012	1526380
	NiCrO <sub>4</sub>	<i>Cmcm</i>	0.204	0.204	202	1008105
			0.214	0.214	221	
	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	0.212	0.213	042	1536758
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>Fd-3m</i>	0.251	0.252	113	2009226	

Обозначения:  $d$  – характерные межплоскостные расстояния в образце,  $d_1$  – справочные значения межплоскостных расстояний,  $hkl$  – индексы плоскости,  $N$  – номер карточки в базе данных.



**Рис. 1.** Металлические частицы в образце 0.1Pt/C: а) частица с линейным размером 10 нм; б) частицы с линейным размером 1–2 нм и 5 нм.



**Рис. 2.** Микрофотография поверхности 3Pt/C: в темнопольном изображении (а); формирование кристаллической фазы (б) и дифракционная картина в выделенной кристаллической области (в).

по межплоскостным расстояниям можно идентифицировать оксиды:  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели и  $\text{NiCrO}_4$  со структурой рутила. Также обнаружено образование поверхностных карбидов хрома. По сравнению с катализатором 0.1Pt/3Ni/C в составе поверхностной фазы количество металлического (неокисленного) никеля уменьшается, преобладают оксидные фазы.

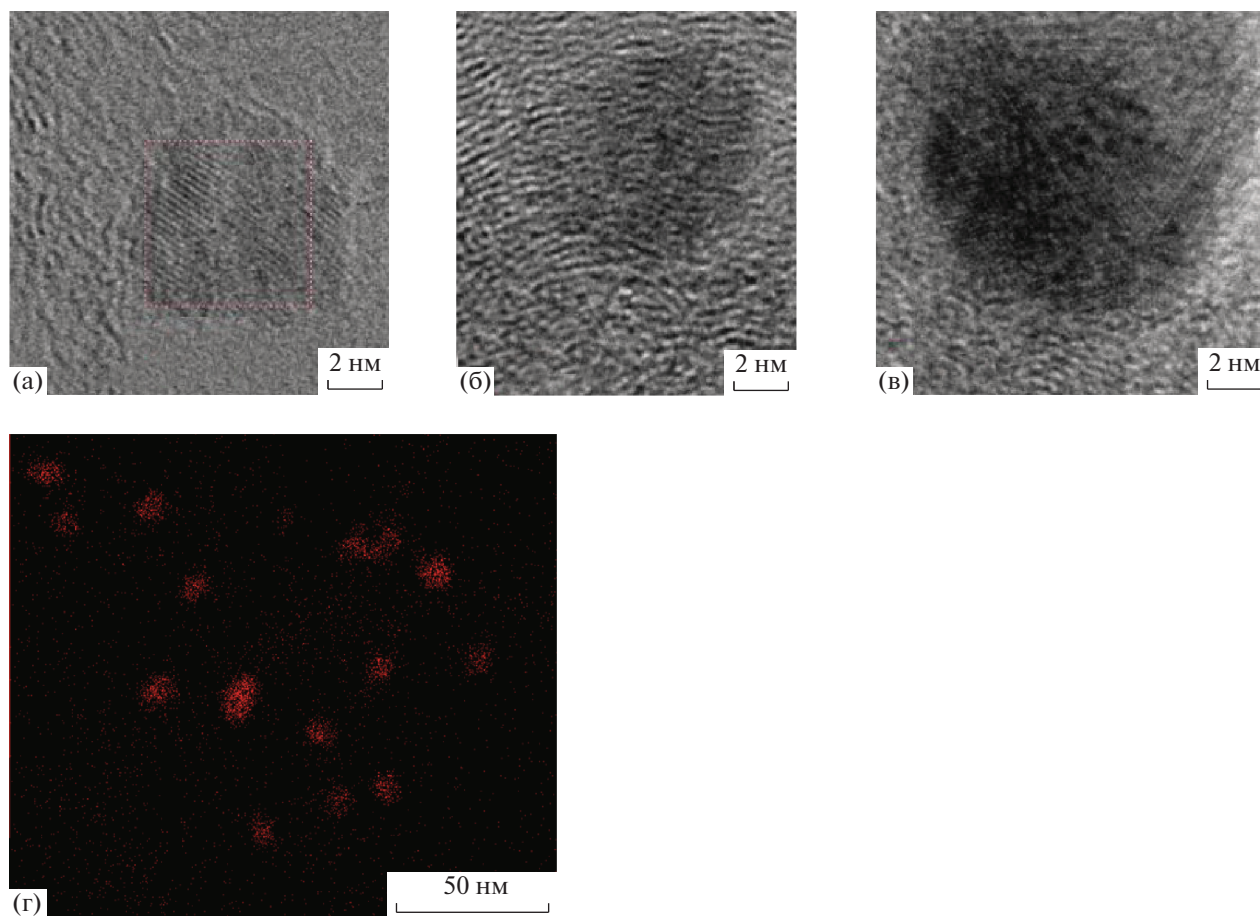
В тройной системе 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C образуются крупные частицы катализатора неоднородной структуры и состава (до 30 нм, рис. 5а). Фазовый состав катализатора близок к двойным системам (3Ni–1.5Cr)/C и 0.1Pt/3Ni/C: частицы катализатора находятся как в виде металлов, в частности, в виде твердых растворов замещения  $\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}$ ,  $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ , так и в виде оксидов ( $\text{Pt}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}$ ). Также обнаружены карбиды хрома ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ). На рис. 5б

приведена фотография микроструктуры металлической частицы с линейными размерами порядка 15–20 нм. Для отдельных участков частицы получены дифракционные картины и определены характерные межплоскостные расстояния. Участки 1 и 2 относятся к металлическим фазам:  $\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}$ , участок 3 – на поверхности металлической частицы – содержит оксидную фазу.

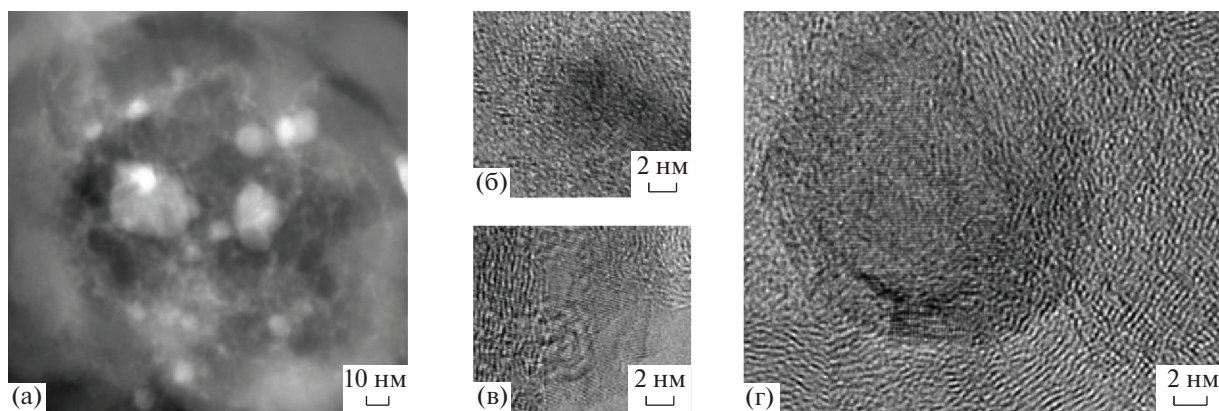
#### *Структура восстановленных катализаторов*

На рис. 6 приведены микрофотографии катализатора 0.1Pt/3Ni/C до и после восстановления водородом. При одинаковом распределении металлических частиц по размерам образец после восстановительного гидрирования обладает большей дисперсностью. Элементный анализ показывает, что в состав металлических частиц входят оба металла.





**Рис. 3.** Катализатор 0.1Pt/3Ni/C: а–в) Микрофотографии металлических частиц, частично или полностью покрытых оксидной оболочкой; распределение атомов никеля (г) на поверхности носителя.

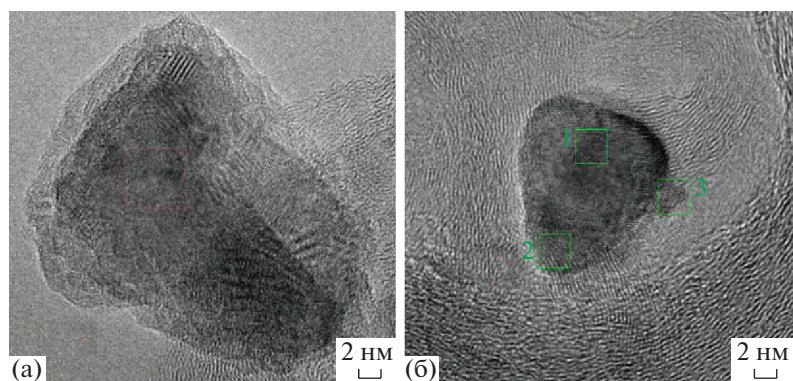


**Рис. 4.** Катализатор (3Ni–1.5Cr)/C: микрофотография в темном поле (а), поверхностные фазы: б) металлическая фаза, в) карбидная фаза, г) металлическая/карбидная фаза в оксидной оболочке.

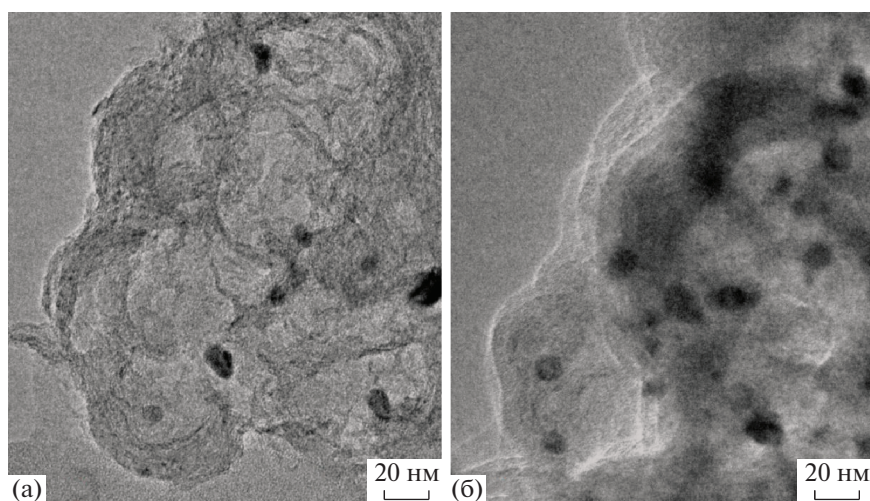
Катализатор 0.1Pt/1.5Cr/C после восстановления содержит мелкодисперсные металлические частицы размером до 5 нм, дифракционная картина указывает на аморфность образца (рис. 7). Поверхностная структура катализатора 0.1Pt/1.5Cr/C

напоминает структуру платинового катализатора (см. рис. 2).

В тройной системе 0.1Pt/(3Ni–1.5Cr)/C, согласно данным ЭДС, частицы металла преимущественно состоят из атомов никеля, однако отдель-



**Рис. 5.** Катализатор 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C: а) крупная частица катализатора неоднородной структуры и состава; б) металлическая частица. Обозначения см. текст.



**Рис. 6.** Катализатор 0.1Pt/Ni/C до (а) и после (б) восстановления водородом.

ные образцы представляют собой твердый раствор  $\text{Cr}_x\text{Pt}_{1-x}$ . В тройной системе 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C, отличающейся от вышеприведенной порядком нанесения атомов Cr и Ni (поверх монометаллического никелевого катализатора сначала наносится хром, а затем платина), металлические частицы в целом более крупные и преимущественно также содержат атомы никеля (рис. 8). Фазовый состав катализаторов 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C до и после восстановления одинаковый, но частицы восстановленного катализатора более однородны по размеру и по форме. Дифракционная картина указывает на аморфность образцов. Следует отметить, что после восстановления катализатор 0.1Pt/(3Ni–1.5Cr)/C, полученный совместным нанесением солей никеля и хрома на носитель, в поверхностной фазе более представлен хромом, оксидами металлов и карбидами хрома, тогда как поверхность металлической фазы катализатора 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C после восстановле-

ния содержит неокисленные формы никеля и платины.

Таким образом, проведено исследование методом ПЭМ-состава и структуры поверхностных фаз моно-, би- и триметаллических катализаторов на основе Pt, Ni и Cr с пониженным содержанием благородного металла, нанесенных на носитель Сибунит и отличающихся концентрацией металлов и разным порядком их нанесения – до и после восстановления водородом. В системе Pt/C металл находится в высокодисперсном состоянии, преимущественно в окисленной форме. В би- и триметаллических катализаторах поверхность содержит металлическую и оксидную составляющие. Катализаторы на основе никеля характеризуются образованием крупных металлических частиц (до 30 нм). Поверхность Pt–Ni-систем характеризуется увеличением содержания металлической платины и окисленными формами никеля. Поверхность системы Pt–Cr отличается высокой дисперсностью и увеличением ко-



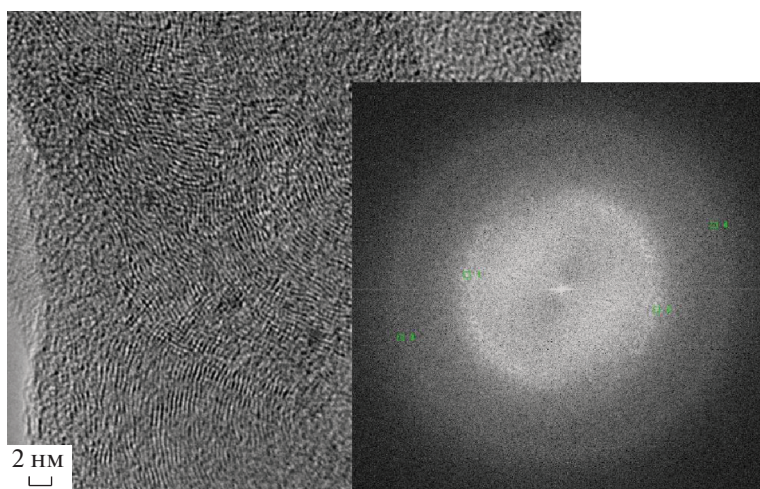


Рис. 7. Микрофотография системы 0.1Pt/1.5Cr/C и дифракционная картина поверхности.

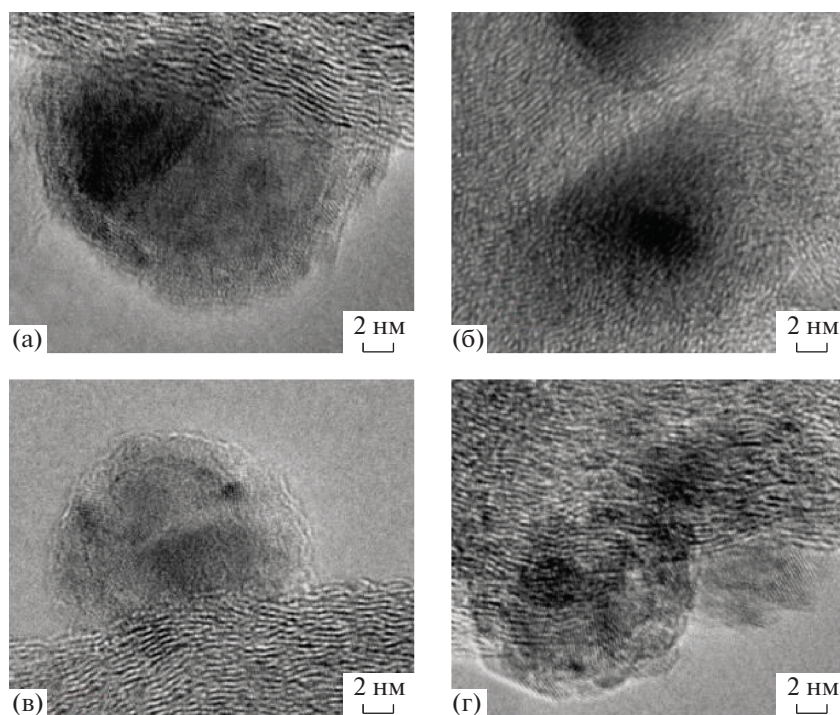


Рис. 8. Микроструктура катализаторов 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C (вверху) и 0.1Pt/(3Ni-1.5Cr)/C (внизу).

личества окисленной платины. В системах, содержащих Ni и Cr, наряду с образованием смешанных оксидов никеля и хрома, происходит восстановление хрома и образование карбидов. На поверхности Pt-Ni-катализатора металлическая фаза более выражена по сравнению с Ni-Cr и Pt-Ni-Cr. В тройных системах происходит взаимное влияние компонентов друг на друга: в присутствии никеля увеличивается доля металлической платины, в присутствии хрома металлическая платина переходит в активную окисленную

форму. Проведено сопоставление структуры катализаторов до и после гидрирования. После восстановительного гидрирования наблюдается увеличение дисперсности и уменьшение кристалличности металлических частиц во всех исследуемых системах.

Данная работа является развитием идей в области физической химии и гетерогенного катализа академика РАН Лунина Валерия Васильевича. Авторы благодарны В.В. Лунину — Человеку, Ученому и Педагогу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кустов Л.М., Каленчук А.Н., Богдан В.И.* // Успехи химии. 2020. V. 89. P. 897 [Kustov L.M., Kalenchuk A.N., Bogdan V.I. // Rus. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 897].
2. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M.* // Fuel. 2020. V. 280. P. 118625.
3. *Bogdan V.I., Koklin A.E., Kalenchuk A.N., Kustov L.M.* // Mend. Comm. 2020. V. 300. P. 462.
4. *Stanislaus A., Cooper B.H.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1994. V. 36 P. 75.
5. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M.* // Fuel Processing Technology. 2018. V. 169. P. 94.
6. *Kariya N., Fukuoka A., Ichikawa M.* // Appl. Catal. A. 2002. V. 233. P. 91.
7. *Yuan W., Scott K., Cheng H.* // J. Power Sources. 2006. V. 163. P. 323. 2007. V. 53. P. 1360.
8. *Colon-Mercado H.R., Popov B.N.* // J. Power Sources. 2006. V. 155. P. 253.
9. *Shukla A.A., Gosavi P.V., Pande J.V. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35 P. 4020.
10. *Tarasov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M.* // Catalysis Letters. 2018. V. 148. P. 1472.
11. *Rouibah K., Barama A., Benrabaa R. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 30. P. 1.
12. *Mani P., Srivastava R., Strasser P.* // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 666.
13. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 6191.
14. Open crystallographic database. <http://crystallography.net/cod/>

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 543.544.45:543.51

ОБНАРУЖЕНИЕ И НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО  
ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА НА ПОВЕРХНОСТИ  
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. К. Е. Полунина<sup>а</sup>, А. В. Ульянов<sup>а</sup>, И. А. Полунина<sup>а</sup>, А. К. Буряк<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,  
119071 Москва, Россия

\*e-mail: akburiak@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2020 г.

После доработки 01.08.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Методами хроматографии и масс-спектрометрии изучены конструкционные материалы, контактировавшие с несимметричным диметилгидразином, а также десорбционные растворы, полученные при обработке загрязненной поверхности металлов и сплавов водой и реагентами. Исследованы процессы нейтрализации несимметричного диметилгидразина с помощью озона и шунгита. Показано, что озонирование позволяет разрушать молекулы токсикантов, химически и физически адсорбированных на поверхности металлоконструкций, делая возможным их повторное использование и утилизацию. Шунгит эффективно адсорбирует и каталитически разлагает не только несимметричный диметилгидразин и продукты его трансформации, но и олигомерные соединения, образующиеся при хранении гидразинового горючего. Озонирование отработанного шунгита способно повысить эффективность деструктивных процессов и полностью его регенерации.

*Ключевые слова:* НДМГ, озон, шунгит, хроматография, масс-спектрометрия, конструкционные материалы

DOI: 10.31857/S004445372103016X

Загрязнение окружающей среды и конструкционных материалов различными токсичными соединениями происходит в процессе осуществления хозяйственной деятельности человека, при деградации топлив и промышленных продуктов, а также при использовании изначально ядовитых соединений. Например, гидразины, чрезвычайно токсичные для животных и человека, широко используются как ракетное топливо, в сельском хозяйстве, медицине, производстве пластмасс и других областях промышленности [1].

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) обладает высокой летучестью, хорошо адсорбируется на различных поверхностях, в том числе, металлических, смешивается с водой, нефтепродуктами и органическими соединениями, т.е. является мобильным токсикантом, легко мигрирующим по различным объектам окружающей среды [2]. НДМГ и большинство продуктов его трансформации не являются коррозионно-активными веществами для стальных конструкций, однако их разбавленные водные растворы вызывают повышенную коррозию алюминия и его сплавов [3, 4]. Высокая реакционная способность НДМГ приводит к образованию множества токсичных

продуктов его окислительной трансформации, многие из которых достаточно стабильны и способны накапливаться в объектах окружающей среды [5–7].

Обнаружение и нейтрализация НДМГ и продуктов его трансформации в воздухе, воде, почве, на поверхностях конструкционных материалов является важнейшей экологической проблемой, которая не может быть решена без разработки чувствительных методов анализа этих соединений, их изолирования или превращения в нетоксичные вещества. Хроматография – высокоэффективный метод анализа, который дает возможность одновременного определения нескольких целевых соединений. Используя масс-спектрометрическую детекцию, можно значительно снизить пределы обнаружения веществ, повысить надежность и информативность анализа. Так как большинство продуктов трансформации НДМГ летучие, для их анализа используют газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС) [7]. Для идентификации нелетучих веществ возможно использование десорбционных вариантов масс-спектрометрии, например, матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) или термодесорб-

ционной (ТДМС) [8]. Хроматомасс-спектрометрия при анализе поверхностных загрязнений обычно основывается на предварительной пробоподготовке, получении смывов с поверхности, либо отборе проб для проведения пиролиза.

В настоящее время предложено множество способов нейтрализации НДМГ – термический, каталитический, сорбционный, радиационный и биохимический [9]. На практике нейтрализация техники, стационарных резервуаров, конструкций и хранилищ для топлива часто проводится промыванием их водными или органическими растворами. В результате образуется значительное количество токсичных сточных вод. Их экологическая опасность обусловлена большим объемом, высокой суммарной токсичностью, а также возможностью неконтролируемого распространения. Для нейтрализации НДМГ в сточных водах широко используются адсорбционные методы, которые позволяют концентрировать токсиканты для дальнейшего их уничтожения. С этой целью активно используются угли, торф, алюмосиликаты, сланцы, лигнин. В [7, 10] предложено использовать в качестве сорбента минеральный шунгит. Шунгит имеет богатый минеральный состав, содержит до 90% углерода, примеси каталитически активных металлов и оксидов, обладает высокой механической прочностью и истираемостью [11].

Деструктивные методы удаления НДМГ наиболее эффективны, они приводят к образованию газообразных и низкомолекулярных продуктов реакции. Озон – сильный окислитель и экологически чистый реагент, т.к. продуктом реакции в основном является кислород [12]. Глубокое окисление органических соединений происходит при комнатной температуре и атмосферном давлении. Металлы и их оксиды, катализаторы, УФ- и  $\gamma$ -излучение резко ускоряют озонолиз [13]. Окисление гидразинов озоном в газовой и жидкой среде протекает в 30 раз активнее, чем окисление кислородом, и приводит к преимущественному образованию диметилнитрозамина. Глубокому окислению до  $\text{CO}_2$ , азота и воды при жидкофазном озонолизе подвергается всего 5% НДМГ [14]. Для усиления его деструкции предложен способ гетерофазного озонолиза НДМГ, предварительно сорбированного на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15].

В отличие от других углеродных сорбентов, шунгит способен каталитически разлагать НДМГ [10]. Он плохо поддается окислению озоном и заметных изменений в структуре шунгитового углерода в результате низкотемпературного озонирования не наблюдается [15]. Нестационарный характер колебательной кинетики озонирования шунгита и отсутствие  $\text{CO}_2$  в продуктах реакции отличает шунгит от большинства углеродных материалов [16]. В результате озонирования возрастает удельная поверхность шунгита, объем и коли-

чество микропор, усиливается его адсорбционная активность, растет число кислородсодержащих поверхностных групп [17].

Цель данной работы – физико-химическое исследование процессов нейтрализации НДМГ и продуктов его окислительной трансформации, загрязняющих поверхности конструкционных материалов, с помощью озона и шунгита. Поскольку до настоящего времени не создано методов эффективной нейтрализации объектов, загрязненных НДМГ, которые отвечали бы современным требованиям экологической безопасности, то поиск новых способов обезвреживания НДМГ с использованием доступных и экологически безопасных технологий является актуальной задачей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали стандартное горючее, содержащее 98% НДМГ (ПО “Салаватнефтеоргсинтез”, ГОСТ Р ИСО 15859-7-2010). В качестве реальных образцов конструкционных материалов, находившихся в контакте с НДМГ, использовали резервуары ракет-носителей и фрагменты топливных баков, в которых длительное время хранилось гидразиновое горючее, а также алюминево-магниевый сплав АМг6 (ГОСТ 4784-2019), содержащий до 93.7% Al, и образцы конструкционных материалов, закрепленных в планшетах на обшивке международной космической станции.

Был исследован порошок минерального шунгита-III Зажогинского месторождения (НПК “Карбон-Шунгит”, ТУ 5714-007-12862296-2016) с удельной поверхностью  $S_{\text{уд}} = 2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  и объемом пор  $0.046 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ .

В качестве реагентов, удаляющих с поверхности конструкционных материалов НДМГ и продукты его трансформации, использовали ацетон (JT Baker, Нидерланды), *m*-нитробензойную кислоту (Вектон, Россия), а также деионизированную воду.

Озонирование 0.05–0.1% водных растворов НДМГ и загрязненных НДМГ стальных конструкций проводили в динамических условиях при 20°C в специально сконструированном устройстве для очистки металлических поверхностей и оборудования [18]. Концентрация озона в озono-кислородной смеси  $60 \text{ мг л}^{-1}$ , скорость газового потока  $0.5 \text{ л ч}^{-1}$ . Обработка стальных поверхностей проводилась в емкости с циркулирующей озонированной водой (концентрации озона  $3.4 \text{ мг л}^{-1}$ , расход  $0.5–0.6 \text{ л ч}^{-1}$ ).

Анализ состава жидкой фазы проводили методами ГХ-МС и ТДМС с помощью масс-спектрометра JMS-D300 (Jeol, Япония). Термодесорбцию соединений исследовали путем прямого ввода ампулы с образцом и нагревателем в область источника ионов. Скорость нагрева образца

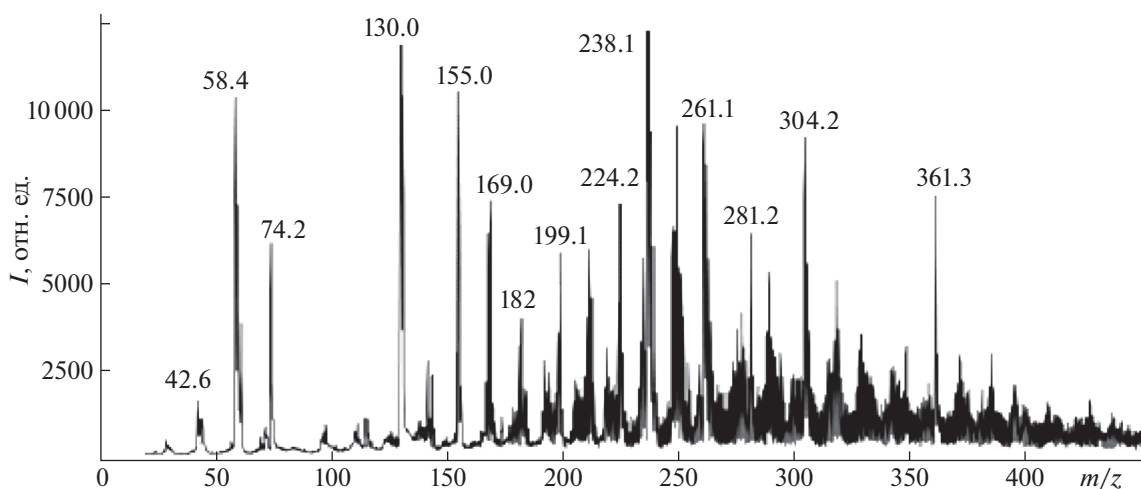


Рис. 1. Масс-спектр МАЛДИ соединений, смытых водой со стенок топливного резервуара, в котором хранилось гидразиновое горючее.

$10^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ , ускоряющее напряжение 3 кВ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, диапазон регистрации массовых чисел 40–800 Да. Разделение веществ проводили на кварцевой капиллярной колонке (30 м  $\times$  0.5 мм) с жидкой неподвижной фазой DB-5 (J&W Scientific, США) с помощью газового хроматографа HP 5890 (Hewlett-Packard, США). Температура инжектора  $280^{\circ}\text{C}$ , скорость газа-носителя (гелия) 1 мл  $\text{мин}^{-1}$ .

Для одновременного определения НДМГ и продуктов его трансформации в растворах использовалась методика дериватизации ацетоном [7]. Качественная идентификация веществ осуществлялась с помощью программ библиотечного поиска, опираясь на закономерности протекания реакций трансформации НДМГ, свойств и реакционной способности промежуточных и конечных продуктов реакции [8]. Для количественного анализа использовали подход, основанный на допущении равенства откликов масс-спектрометрического детектора ко всем веществам. Внутренним стандартом служил дейтеронафталин (Sigma-Aldrich, США) с  $m/z = 136$ .

Анализ материалов и соскобов с поверхности загрязненных металлов методом МАЛДИ-МС проводили на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия), оснащенный времяпролетным масс-анализатором с рефлектоном, азотным лазером ( $\lambda = 337$  нм, максимальная энергия 110 мкДж, частота импульсов 20 и 50 Гц). Использовали 2,5-дигидроксibenзойную кислоту (Bruker Daltonics, Германия) в качестве матрицы и мишени из нержавеющей стали. Детектировали положительные ионы в диапазоне  $m/z$  20–800 Да. Сбор и обработку масс-спектров проводили с помощью программного обеспечения Flex-Control 3.4 и FlexAnalysis 3.4.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Часть НДМГ, попавшего на поверхность конструкционных материалов, медленно испаряется со скоростью 5% за сутки, а оставшийся НДМГ в результате окислительной трансформации постепенно превращается в диметилметиленигидразин, диметилнитрозамин, диметиламин, триметиламин, тетраметилтетразен, диазометан, формальдегид, закись азота. Под действием солнечного света и тепла НДМГ окисляется до цианистого водорода, аммиака, азота, метана, оксидов углерода и воды [2, 6].

На рис. 1 приведен масс-спектр МАЛДИ водного раствора (смыва), полученного при отмывании топливного резервуара от хранившегося в нем гидразинового горючего.

Смыв со стенок топливного резервуара представляет собой сложную смесь соединений. Его масс-спектр содержит сигналы от протонированных молекул НДМГ ( $m/z = 61$ ), триметиламина ( $m/z = 60$ ), диметилметиленигидразина ( $m/z = 73$ ), диметилформамида и диметилтриазена ( $m/z = 74$ ), диметил-N-нитрозамина ( $m/z = 75$ ), 1,1-диметилметилентетразена ( $m/z = 101$ ), 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразена ( $m/z = 117$ ), N1,N1-диметил-N2-(диметиламино) формамида ( $m/z = 116$ ), диметилгидразона диметиламиноацетальдегида ( $m/z = 130$ ), бис-диметилгидразона этандиала и пропандиала ( $m/z = 143$  и  $157$ ), бис-диметилгидразин-3,4-диазо-1,3,5-гексатриена ( $m/z = 197$ ). Другие N-содержащие соединения с молекулярной массой 200–600 Да представляют собой компоненты “черного осмола”, образующегося при длительном хранении гидразинового горючего в результате реакций окисления, присоединения, циклизации, конденсации и олигомеризации НДМГ.



**Таблица 1.** Качественный и количественный состав соединений, смытых ацетоном с материалов обшивки международной космической станции

Вещество	$\tau$ , мин	$m/z$	$m$ , мкг
Производное цианата	1.8	56	5.43
1,3,5-Триазин	2.4	81	5.80
Диметилгидразон ацетона	2.9	100	0.63
Диметилнитрозамин	3.6	74	4.23
Диметиламиноацетонитрил	3.7	83	25.02
N-Метилформамид	4.4	59	2.06
N,N-Диметилформамид	4.6	73	2.23
4,5-Дигидро-5,5-диметил-1Н-пиразол	5.0	83	4.52
Производное изоцианата	5.3	56	7.06
3-Амино-N-метил-1Н-1,2,4-триазол	5.4	97	0.99
4-Метилпиримидин	6.0	94	1.01
4,5-Дигидро-1,5-диметил-1Н-пиразол	6.1	98	1.53
1-Метил-1Н-1,2,4-триазол	6.4	83	31.45
4,5-Дигидро-3,5,5-триметил-1Н-пиразол	6.6	97	6.92
2,5-Диметилпиррол	6.8	94	0.58
Гуанидин	7.2	59	6.83
2,6-Диметилпиридин	7.4	107	0.29
Тетраметиламидразон	7.5	115	24.33
N,N-Диэтилацетамид	7.7	58	6.98
Оксиметилтриазол	7.9	42	24.03
3,5-Диамино-1Н-1,2,4-триазол	8.2	99	3.22
Диметилпиридин	8.8	107	1.30
Метилимидазол	9.1	82	0.73
Диметилтриазол	9.4	97	7.73
Тетраметилмочевина	12.9	44	4.86
Аминотриазол	13.3	127	0.76
4-Нитро-1Н-пиразол	14.9	113	0.71
Диметилбензамин	16.3	120	0.83

Обозначения:  $\tau$  – время выхода максимума хроматографического пика,  $m$  – количество,  $m/z$  – отношение массы к заряду наиболее интенсивного в масс-спектре характеристического иона.

Большое количество продуктов трансформации НДМГ обнаружено в смывах с материалов обшивки международной космической станции (табл. 1), использующей двигателя на гидразиновом горючем. Обработка смывов ацетоном обеспечивает благоприятные условия для разделения и детектирования этих соединений в виде гидразонов [7]. Обнаружено, что качественный состав смывов с материалов, побывавших в космосе, очень похож на состав продуктов окислительной трансформации НДМГ в наземных условиях. Аналогичные результаты позже были получены при анализе обшивки и солнечных батарей космической станции “Мир”. По-видимому, на земле окисляются те компоненты ракетного топлива, которые хемосорбировались и длительное время сохранялись на обшивке и материалах космических станций в условиях глубокого космического вакуума.

Содержание этих токсичных веществ в смывах с конструкционных материалов в десятки раз превышает предельно допустимые концентрации, определяемые гигиеническими нормативами [19]. Циановодород, гидразин, метилгидразин, НДМГ и диметилнитрозамин относятся к 1 классу особо опасных соединений, диметиламин и формальдегид – к 2 классу, тетраметилтетрацен и диметилформамид – к 3 классу. К тому же в этой смеси обнаружены производные алкилтриазолов, цитотоксичность которых оказалась выше, чем у НДМГ [20]. Загрязнение космических станций гидразиновым горючим и токсичными продуктами трансформации НДМГ – это важная практическая проблема, от решения которой зависит жизнеобеспечение станции и безопасность экипажа.

Методами ГХ-МС и ТДМС возможно проводить анализ не только смывов с поверхностей материалов, но и самих материалов, например, сплава АМг6, контактировавшего с гидразиновым горючим. В масс-спектре электронной ионизации продуктов термодесорбции с поверхности загрязненного материала (рис. 2) присутствуют характеристические ионы как самого НДМГ, так и продуктов его окислительной трансформации [5–7].

Анализ кинетики выделения продуктов термодесорбции с поверхности АМг6, загрязненного НДМГ, позволил установить, что максимальное количество соединений десорбируется при 150–250°C, т.е. достаточно прочно связано с поверхностью. После высокотемпературной обработки алюминиевого сплава водой и повторного загрязнения материала НДМГ количество десорбируемых соединений значительно возрастает (рис. 3). Причем на масс-термограмме одного из основных фрагментных ионов НДМГ с  $m/z = 58$  помимо пика с максимумом при 180°C появляется новый плохо разделенный пик в области 200–



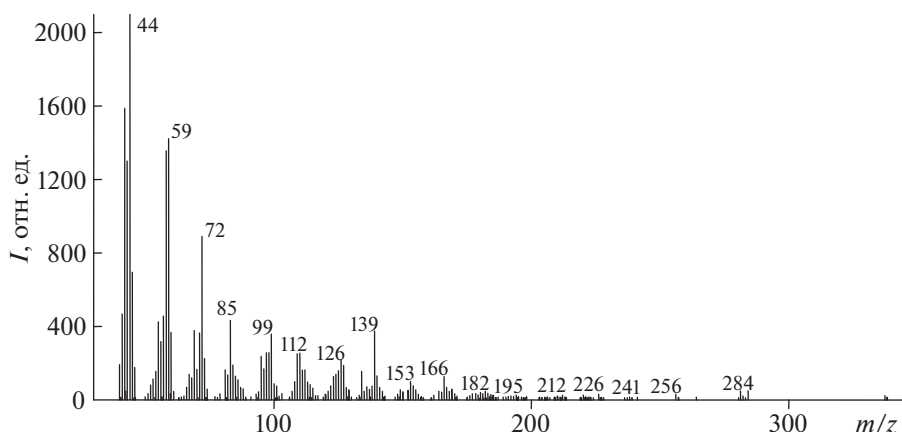


Рис. 2. Масс-спектр продуктов термодесорбции с поверхности сплава АМг6, загрязненного гидразиновым горючим.

220°C (рис. 3б). Это свидетельствует об увеличении адсорбции НДМГ на гидроксированной поверхности АМг6 и образовании более прочных поверхностных соединений. Таким образом, высокотемпературная обработка поверхности конструкционных материалов, загрязненных НДМГ, водой и водяным паром увеличивает адсорбцию и хемосорбцию НДМГ при последующем использовании таких материалов, сделанных на основе сплавов алюминия, и снижает вероятность их успешной регенерации.

При исследовании материалов из нержавеющей стали, контактировавших с гидразиновым горючим, обнаружено, что до 150°C десорбируются физически адсорбированные молекулы токсикантов, а после 180°C и до 250°C — их химически адсорбированные молекулы. На хроматограмме водного смыва с поверхности загрязненной стали (рис. 4а) в диапазоне 3–20 мин появляются пики НДМГ, продуктов его трансформации, а также небольшого количества углеводородов. Обработка озоном этого раствора в течение 5 ч приводит к уменьшению концентрации НДМГ с 0.05 мас. % до 0. Как показал анализ озонированных растворов, одновременно в течение 3 ч нарастает концентрация диметилнитрозамина и других продуктов трансформации НДМГ. Их концентрации снижаются до безопасного уровня только после 7 ч озонирования водных растворов. В итоге в растворе остаются лишь незначительные примеси углеводородов из воды (рис. 4б).

Но водой можно смыть только слабо связанные с поверхностью стали молекулы токсикантов. Другая их часть, более прочно связанная с поверхностью и проникающая вглубь металла, способна десорбироваться со временем при изменении температуры, давления и других внешних условий, создавая опасный “эффект натекания” НДМГ уже после нейтрализации его основного количества. Поэтому была проведена дополни-

тельная обработка стальных конструкций в течение 3 ч циркулирующей озонированной водой (концентрация озона в воде 3.4 мг л<sup>-1</sup>, расход 0.5–1 л ч<sup>-1</sup>) в специально сконструированном устройстве [18]. Анализ состава газов, контактировавших с металлоконструкциями, спустя 3 ч и 10 суток после озонирования показал полное отсутствие “эффекта натекания” НДМГ, т.е. за 10 ч озонирования окислились как физически, так и химически адсорбированные на металле молекулы токсикантов. Отсутствие хемосорбированных молекул НДМГ на поверхности стали подтверждено также при исследовании продуктов термодесорбции методом ТДМС. Предложенный способ нейтрализации НДМГ озонированной водой эффективен при обработке крупногабаритных металлоконструкций, резервуаров-хранилищ, топливных баков ракет-носителей и транспортных и заправочных систем, когда другие способы

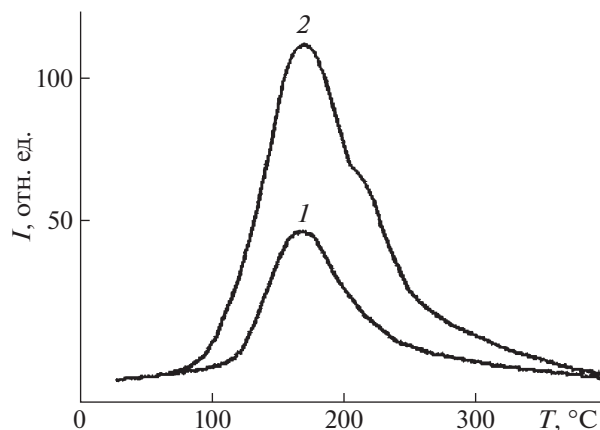


Рис. 3. Масс-термограмма (по иону с  $m/z$  58) соединений, десорбированных с поверхности исходного (1) и гидроксированного (2) образцов АМг6, загрязненных НДМГ.

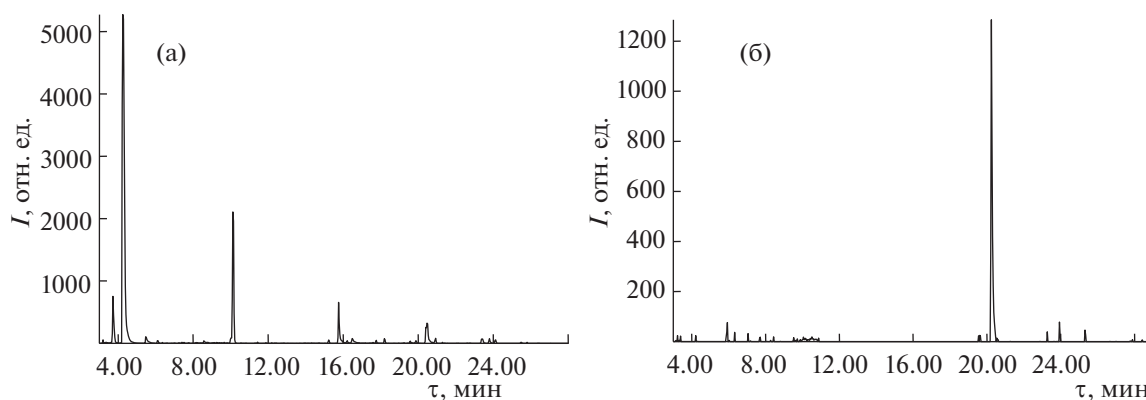


Рис. 4. Хроматограммы водного смыва с поверхности нержавеющей стали, загрязненной НДМГ, до (а) и после (б) 7 ч озонирования раствора (пик стандарта при 21 мин).

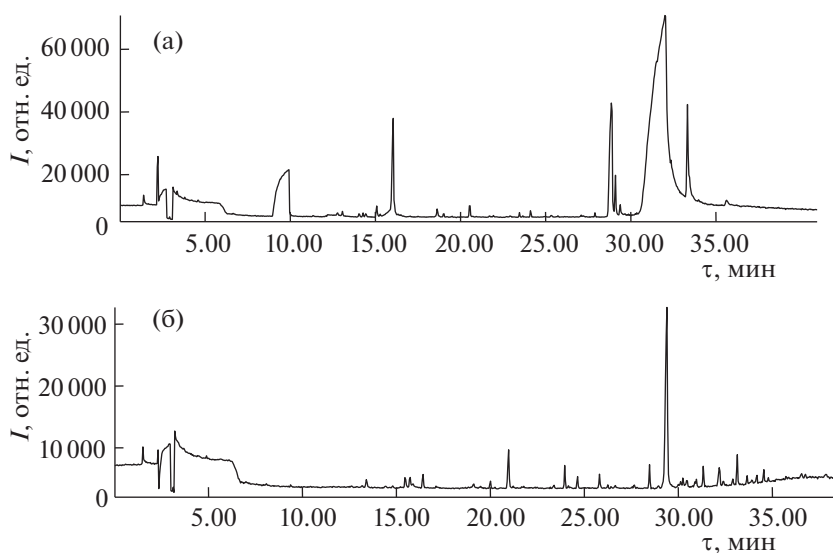


Рис. 5. Хроматограммы водного смыва со стенки резервуара, загрязненного НДМГ и содержащего 0.5% МНБК, спустя 3 и 10 ч озонирования (а и б, соответственно).

нейтрализации НДМГ невозможны или опасны. Озонирование загрязненных НДМГ металлоконструкций делает возможным их повторное использование или безопасную утилизацию.

Отмывание металлических конструкций, загрязненных НДМГ, водными или органическими растворами часто приводит к появлению в смывах ингибиторов коррозии, которыми предварительно обрабатывали изделия. В качестве ингибиторов коррозии широко используются соли м-нитробензойной кислоты (МНБК) [4], они также входят в состав моющих растворов. Присутствие в смывах с загрязненных металлов до 5% этих реагентов [4] может негативно сказаться на результатах нейтрализации НДМГ, а также привести к загрязнению сточных вод. Исследование смывов,

не содержащих и содержащих 0.5% МНБК (рис. 5), показало, что в обоих случаях НДМГ, продукты его трансформации, а также МНБК разлагаются до безопасного уровня после 10 ч обработки растворов озоном. Концентрация веществ в нейтрализованном растворе через 10 ч озонирования не превышала их ПДК для воды хозяйственно-бытового назначения [19].

Состав продуктов, оставшихся в смыве, содержащем НДМГ и МНБК, после 3 и 10 ч его обработки озоном приведен в табл. 2.

Озонирование НДМГ, адсорбированного на  $Al_2O_3$ , по данным [13, 14], существенно повышает эффективность деструкции этого токсиканта. Нами был исследован шунгит в качестве сорбента для НДМГ. Установлено, что шунгит хорошо

сорбирует НДМГ из водных растворов и через 1 ч сорбционного контакта шунгита с 10% раствором НДМГ из масс-спектра раствора (рис. 6) исчезают сигналы токсичных НДМГ ( $m/z = 61$ ), диметилнитрозамина ( $m/z = 75$ ) и тетраметилтетразена ( $m/z = 117$ ), немного увеличивается интенсивность пика стабильного диметилформамида ( $m/z = 74$ ) относительно диметилгидразона диметиламиноацетальдегида ( $m/z = 130$ ), значительно уменьшаются или исчезают пики соединений с  $m/z > 200$ .

Для полной нейтрализации НДМГ и продуктов его трансформации в 10% растворе потребовалось 24 ч, а в 90% растворе (гидразиновое горючее) с помощью того же количества шунгита нейтрализация длилась 4 дня. Анализ смывов с образцов шунгита, сорбиовавших НДМГ из растворов, показал отсутствие токсичных соединений. Они не обнаружены также в составе продуктов термодесорбции с их поверхности.

Нанесение шунгита на поверхность нержавеющей стали с адсорбированным НДМГ также эффективно приводит к разрушению молекул НДМГ и продуктов его трансформации (рис. 7).

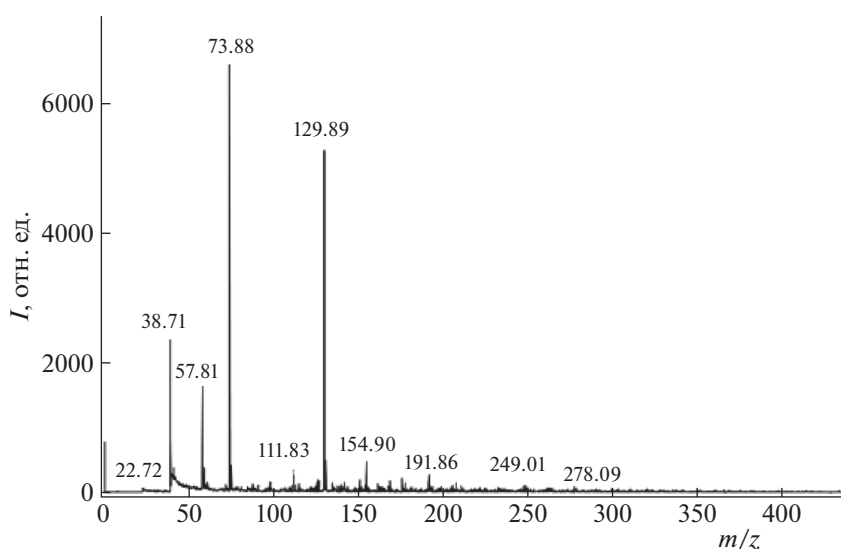
Проведенный для сравнения анализ смыва с поверхности  $Al_2O_3$ , контактировавшего с тем же раствором НДМГ, обнаружил присутствие в смыве как самого НДМГ, так и продуктов его трансформации (диметилнитрозамина, тетразена, токсичных триазолов, тетраметиламида и бис(диметилгидразон)этандиаля). Таким образом, в отличие от  $Al_2O_3$ , шунгит не только адсорбировал НДМГ и другие токсиканты из раствора, но и каталитически разложил их до низкомолекулярных продуктов [11]. Сравнение эффективности

**Таблица 2.** Концентрация веществ в водном смыве со стенки резервуара, загрязненного НДМГ и содержащего 0.5% МНБК, спустя 3 и 10 ч озонирования (концентрация НДМГ в смыве до озонирования – 500 мг л<sup>-1</sup>)

Вещество	$\tau$ , мин	$C$ , мг л <sup>-1</sup>	
		3 ч	10 ч
Нитрометан	3.4	0.008	–
Диметилнитрозамин	9.9	1.7	0.0045
Динитробензол	28.8	0.51	0.2
Метилловый эфир МНБК	29.1	0.062	0.0006
МНБК	32.0	3.6	0.004
Тринитробензойная кислота	32.1	0.005	0.008

Обозначения:  $\tau$  – время выхода максимума хроматографического пика,  $C$  – концентрация после озонирования.

нейтрализации НДМГ в 10 и 90% растворах НДМГ показало, что при высокой токсической нагрузке для нейтрализации НДМГ потребуются увеличение количества шунгита или его дополнительная активация. Усилить адсорбционные и каталитические свойства шунгита позволяет его механохимическое и термоокислительное модифицирование, а также допирование солями переходных металлов [11, 21]. Низкотемпературное озонирование шунгита, как установлено в [15, 16], приводит к увеличению его удельной поверхности, объема пор, появлению микропор и росту поверхностных кислородсодержащих со-



**Рис. 6.** Масс-спектр МАЛДИ 10% водного смыва со стенок топливного резервуара, в котором хранилось гидразиновое горючее, после его контакта с шунгитом.

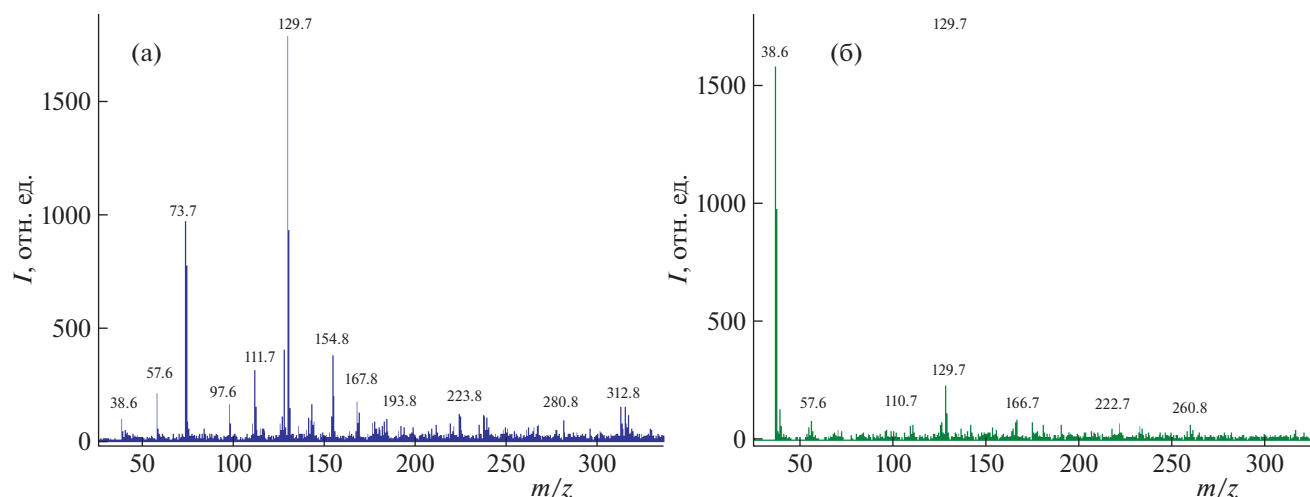


Рис. 7. МАЛДИ масс-спектры образцов из нержавеющей стали с адсорбированным НДМГ до (а) и после (б) нанесения шунгита.

единений, в результате увеличивается адсорбционная и каталитическая активность этого минерала [17]. С другой стороны, озонирование уже загрязненного НДМГ шунгита позволит ускорить окисление токсичных соединений и провести регенерацию сорбента без ущерба для экологии. Такой сорбент будет безопасен для повторного использования.

Таким образом, методами хроматографии и масс-спектрометрии изучены конструкционные материалы, контактировавшие с НДМГ, а также десорбционные растворы, полученные при обработке загрязненной поверхности металлов и сплавов растворами реагентов и водой. Показано, что технология нейтрализации НДМГ путем высокотемпературной обработки металлоконструкций из алюминиево-магниевого сплава водой или водяным паром увеличивает последующую адсорбцию и хемосорбцию на их поверхности НДМГ, что затруднит дальнейшее использование материалов и их утилизацию. Исследованы процессы нейтрализации НДМГ с помощью озона и шунгита. Показано, что в результате 7–10 ч обработки озонированной водой уровень токсичных загрязнений стальной поверхности снижается до безопасных значений. Одновременно от токсичных и химически активных реагентов очищаются сточные воды. Озонирование разрушает молекулы НДМГ, химически и физически адсорбированного на поверхности металлоконструкций, делая возможным их повторное использование и утилизацию. Использование шунгита позволяет эффективно сорбировать и каталитически разлагать не только НДМГ и продукты его трансформации, но и олигомерные соединения, образующиеся при хранении гидразинового горючего. Озонирование отработанного шунгита способно

повысить эффективность деструктивных процессов и полноту его регенерации.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-01224). Использовано оборудование Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt W.E. Hydrazine and its derivatives. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001.
2. Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы / Под ред. Н.С. Касимова и О.А. Шпигуна. М.: Рестарт, 2011.
3. Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Ярцев С.Д., Буряк А.К. // Коллоидн. журн. 2017. Т. 79. № 4. С. 479.
4. Буряк, А.К., Сердюк Т.М., Ульянов А.В. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 4. С. 33.
5. Smolenkov A.D., Shpigun O.K. // Talanta. 2012. V. 102. P. 93.
6. Колесников С.В. Окисление несимметричного диметилгидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах. Новосибирск: Изд. СибАК, 2014.
7. Буряк А.К., Сердюк Т.М. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 369. [Buryak A.K., Serdyuk T.M. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 4. P. 369].
8. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003.
9. Методы и средства обеспечения химической безопасности / Под ред. А.В. Рощина. М.: Буки Веди, 2016.
10. Ульянов А.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К. // Коллоидн. журн. 2018. Т. 80. С. 102. [Ulyanov

- A.V., Polunina I.A., Polunin K.E., Buryak A.K.* // Colloid J. 2018. V. 80. P. 96.
11. *Березкин В.И.* Углерод. Замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. СПб.: АтрЭрго, 2013. С. 280.
  12. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
  13. *Лунин В.В., Карягин Н.В., Ткаченко С.Н., Самойлович В.Г.* Применение и получение озона. М.: Изд-во МГУ, 2006.
  14. *Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Стрельникова Ж.В., Страхов Б.В.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 12. С. 2957.
  15. *Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Рожкова Н.Н. и др.* // Там же. 2010. Т. 84. № 8. С. 1513.
  16. *Rozhkova N.N., Emelyanova G.I., Gorlenko L.E. et al.* // Smart Nanocomposites. 2010. V. 1. P. 71.
  17. *Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Тихонов Н.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1400.
  18. Пат. РФ 2209853 (опубл. 2003). Способ очистки металлических поверхностей оборудования и устройство для его осуществления.
  19. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / Под ред. В.С. Кушневой и Р.Б. Горшковой. М.: ИздАт., 1999.
  20. *Milyushkin A.L., Birin K.P., Matyushin D.D. et al.* // Chemosphere. 2019. V. 217. P. 95.
  21. *Полунина И.А., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н. и др.* // Коллоидн. журн. 2017. Т. 79. С. 192. [*Polunina I.A., Visotskii V.V., Senchikhin I.N. et al.* // Colloid J. 2017. V. 79. P. 244].

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.124.7 + 541.126

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ  
ОКИСЛЕНИЯ И РАСПАДА ГОРЮЧИХ ГАЗОВЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2021 г. В. В. Азатын<sup>a,\*</sup>, С. К. Абрамов<sup>b</sup>, И. А. Болодьян<sup>c</sup>, Д. М. Гордиенко<sup>c</sup>, Н. П. Копылов<sup>c</sup>,  
В. М. Прокопенко<sup>b</sup>, Ю. Н. Шебеко<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова, Московская область, Черноголовка, Россия

<sup>c</sup> ФГУ ВНИИПО МЧС России, Москва, Россия

\*e-mail: vylenazatyay@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.05.2020 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Показано, что процессы окисления газов вне области воспламенения являются изотермическими цепными процессами без прогрессирующего самоускорения. Определен функциональный характер температурной зависимости скорости реакций в этих условиях. При нагревании до критической температуры квазистационарный режим реакции сменяется цепной лавиной, в ходе развития которой становятся заметными саморазогрев и его роль. Получены аналитические выражения, описывающие кинетику процесса вне области воспламенения и в режиме горения. Показано различие температурной зависимости скорости в этих режимах. Выявлен закон температурной зависимости скорости неразветвленно-цепных процессов в режимах воспламенения и взрыва.

*Ключевые слова:* гетерогенные реакции, атомы, радикалы, распространение пламени, концентрационные пределы, реакционные цепи, цепное горение, теплоотвод

DOI: 10.31857/S0044453721030043

Зависимость скорости реакций от температуры определяет важнейшие их закономерности в неизотермических условиях. Осуществляя положительную обратную связь между температурой горючей смеси и скоростью процесса, температурная зависимость обеспечивает возгорание при нагревании, определяет ускорение реакций под воздействием выделяющегося тепла, переход горения во взрыв и в детонацию. Характер влияния температуры на кинетику реакций определяется, прежде всего, особенностями температурной зависимости скорости процесса, разными при разных механизмах процесса. До недавнего времени было общепринятым считать, что процессы горения газов при давлениях выше сотых долей атмосферного давления в условиях значительного саморазогрева протекают без заметной роли реакционных цепей [1–8]. В настоящее время, однако, известно, что газофазные процессы горения протекают при определяющем участии реакционных цепей не только при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления, в отсутствие заметного саморазогрева, но также при атмосферном и повышенных давлениях, в любом температурном режиме (например, [9–12]). Соот-

ветственно все особенности горения, в том числе, зависимость скорости реакции от температуры, определяются законами цепных реакций. В настоящей работе на примере модельного процесса окисления водорода рассматриваются особенности и роль температурной зависимости скорости реакций в различных кинетических режимах.

КОРЕННОЕ РАЗЛИЧИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ЗАВИСИМОСТЕЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ  
И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ

В теории процессов газофазного горения было принято представлять неизотермический химический процесс одностадийной реакцией с учетом также уравнения теплового баланса, т.е. учитывалось только тепловое самоускорение. Важнейшие положения теории горения относящиеся к воспламенению, распространению пламени и детонации, основаны на этой модели и на представлениях, согласно которым, температурная зависимость скорости реакций соответствует закону Аррениуса (например, [1–8]). До последнего времени было принято также считать, что зависимость скорости реакции и ее константы от темпе-



ратуры, зависят тем сильнее, чем больше энергия активации (например, [2–4, 8]).

В настоящее время, однако, установлено, что эти представления неправильные и поэтому противоречат экспериментам. Было показано, что химические процессы, лежащие в основе горения, взрыва и детонации, это – цепные реакции с присущими им специфическими закономерностями (например, [10–13]). Было обращено также внимание на то, что функция Аррениуса относится не к скорости реакции, а к *константе* скорости. Неоправданное допущение о соответствии температурной зависимости скорости функции Аррениуса противоречит, прежде всего, фундаментальному закону действующих масс, согласно которому, скорость реакции равна произведению константы скорости и концентраций реагентов, т.е. произведению разных функций. Например, скорость реакции первого кинетического порядка равна:

$$W(T, t) = k(T, t)C(T, t), \quad (1)$$

где  $C(T, t)$  – концентрация,  $T$  – температура,  $t$  – время,  $k(T, t)$  – константа скорости.

В ходе горения функции  $k(T, t)$  и  $C(T, t)$  изменяются по разным законам. отождествление температурных зависимостей величин  $W(T, t)$  и  $k(T, t)$  означает неоправданное игнорирование сильного изменения множителя  $C(T, t)$ . Кроме того, экспоненциальная функция Аррениуса не способна описывать и не описывает присущую процессам горения специфическую, очень сильную зависимость скорости от температуры [11–13]. По той же причине неправильно встречающееся нередко представление зависимости характеристического времени реакции от температуры экспоненциальной функцией [14, 15].

Отождествление функции Аррениуса с температурной зависимостью скорости реакции – одна из причин того, что наблюдаемые большие скорости реакций горения и их сильная температурная зависимость, особенно в режимах взрыва и детонации, длительное время не находили объяснения. Неприменимость аррениусовской функции к описанию температурной зависимости скорости иллюстрирует следующий пример. При нагревании стехиометрической смеси  $H_2$  с  $O_2$  при 1 атм от 823 до 853 К константа скорости реакции между исходными молекулами, характеризующейся энергией активации 225 кДж/моль, увеличится лишь на  $\approx 5\%$ . Рост скорости этой реакции с температурой определяется ростом константы скорости. В данном случае скорость возрастет даже немного меньше, поскольку при повышении температуры начальные концентрации исходных реагентов несколько снижаются. Между тем, эксперимент показывает, что при указанном выше нагреве смесь воспламеняется и выгорает за доли миллисекунды, т.е. реакция ускоряется во много

тысяч раз больше, и, значит, скорость от температуры зависит несравненно сильнее, чем экспоненциальная функция Аррениуса.

Также неправильны представления о более сильной температурной зависимости  $W(T)$  и  $k(T)$  при большей энергии активации. Действительно, мерой температурной зависимости константы скорости служит абсолютная величина ее изменения при единичном изменении температуры:  $\frac{\partial k}{\partial T}$  [11, 13]. Из выражения для константы скорости:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

следует, что

$$\beta = \frac{\partial k}{\partial T} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2} = k \frac{E}{RT^2}. \quad (3)$$

В силу больших энергий активации межмолекулярных реакций (200–225 кДж/моль) экспоненциальный множитель константы скорости крайне мал. Поскольку, кроме того, величина  $k_0$  не может превышать частоту двойных столкновений, то при большой энергии активации величина  $\beta$  очень мала, т.е. зависимость константы скорости от температуры крайне слабая. Эту закономерность иллюстрируют приведенные на рис. 1 графики функции (1) при разных энергиях активации ( $E$ ). Из формулы (3) и рис. 1 видно, что при больших величинах  $E$  очень мала не только константа скорости, но крайне мала также абсолютная величина ее роста при повышении температуры. Соответственно температурная зависимость скорости таких реакций очень слабая. Поэтому в отсутствие реакционных цепей даже сильное нагревание внешним источником к воспламенению приводить не может, как это показали эксперименты с падающей ударной волной [16].

В процессах же горения, как было показано выше, скорость возрастает очень резко, и функция  $e^{-E/RT}$ , независимо от величины энергии активации, не описывает наблюдаемого сильного самоускорения реакции.

Численное моделирование горения лишь *формально* описывает отдельные характеристики процесса в рамках принятой совокупности элементарных реакций, тепловых эффектов и констант скорости. При этом используемые реакционные схемы даже горения водорода с наиболее изученным механизмом не содержат все необходимые стадии, в том числе, реакции гетерогенного обрыва цепей. Между тем, реакции обрыва блокируют цепной путь, тормозят процесс, влияют на градиенты. Если при горении органических соединений образуется сажа, то гетерогенными являются реакции атомов и радикалов с диспергированными частицами. В некоторых же публикациях нереальны реакционные схемы, кинети-

ческие уравнения противоречат записанным реакциям. Например, в работе [17] моделирование горения метана проведено без учета реакций свободных атомов и радикалов, без которых газозное горение, как известно, невозможно [9–13]. Записанным тримолекулярным реакциям  $2\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  и  $2\text{CO}$  с  $\text{O}_2$  приписаны константы скорости реакций второго кинетического порядка с нарушением размерности. Это привело также к завышению рассчитанных скоростей реакции и тепловыделения во много тысяч раз.

### ЦЕПНОЙ ХАРАКТЕР РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ГАЗОВ ВНЕ ОБЛАСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Одна из основных закономерностей процессов горения, определяемых ростом скорости реакции при повышении температуры, — широко распространенные в технике и в быту возгорание и взрыв горючих газов при нагревании. Значимость проблемы выяснения механизма воспламенения и взрыва горючих газов при разогреве определяется не только проблемой взрывобезопасности, но в большей мере тем, что воспламенение, вызванное нагреванием тепловым потоком из прилегающей зоны горения, является необходимой стадией распространения пламени, представляющего собой послойное возгорание. Аналогично, воспламенение, вызванное нагреванием подходящей ударной волной, — необходимая стадия детонации. Возгорание топлива, вызванное повышением температуры под воздействием адиабатического сжатия, осуществляется, как известно, также в дизельных силовых установках.

Приводимое ранее в теории горения объяснение воспламенения газов при нагревании основывалось на модели одностадийной реакции валентно-насыщенных молекул [2–8, 18]. В работах [10–12], однако, было показано, что реакции валентно-насыщенных соединений между собой в силу очень больших энергий активации настолько медленны, что выделяющееся тепло практически полностью отводится теплопроводностью. Поэтому такие реакции не могут протекать и не протекают в режиме горения. В отсутствие реакций свободных атомов и радикалов сильный нагрев горючего газа может быть осуществлен только внешним источником тепла (например, ударной волной или прилегающей зоной горения в распространяющемся пламени). Однако, как было отмечено выше, межмолекулярным реакциям присущи не только крайне малые скорости, но и очень слабая зависимость их скорости от температуры [10, 11]: абсолютный рост скорости при нагревании даже до 4000 К незначителен. Поэтому теория, учитывающая реакции только валентно-насыщенных соединений, не способна объяс-

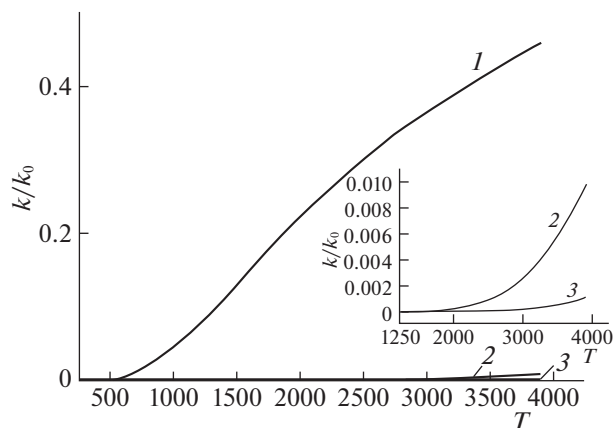


Рис. 1. Функции  $k/k_0 = e^{-E/RT}$  при различных значениях энергии активации: 1 — 25, 2 — 150, 3 — 225 кДж/моль. На вставке показан участок высоких температур.

нить и не объясняет наблюдаемые воспламенение, взрыв, вызванные нагреванием, не объясняет также распространение пламени и детонацию газов. Она только исходит из факта протекания этих процессов.

В настоящей работе кинетика воспламенения газа, вызванного нагреванием, рассматривается на примере модельного цепного процесса окисления водорода. На рис. 2 приведены границы области самовоспламенения стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  в термостатированном при каждой заданной температуре замкнутом сферическом кварцевом реакторе, сполоснутом в различных опытах водными растворами KCl или смеси KCl и  $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$  [19]. Данные рис. 3 из работы [19] соответствуют цепной природе очень медленного процесса вне области воспламенения. В указанном реакторе в смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при 485 Торр и  $570^\circ\text{C}$  (843 К), т.е. на 2 К ниже критической температуры (рис. 2), давление очень медленно падает вследствие уменьшения числа молей смеси в суммарной реакции



Саморазогрев настолько слабый, что соответствующий ему рост давления не компенсирует даже малое падение давления. Для выяснения характера кинетического закона процесса определим сначала его скорость и сравним со скоростью элементарной реакции  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$ . По стехиометрии реакции (A), падение давления смеси  $\Delta P$  равно снижению парциального давления кислорода:  $\Delta p_{\text{O}_2}$ . Из рис. 3 видно, что при 485 Торр и  $570^\circ\text{C}$  (843 К) скорость падения давления в момент времени 0.4 мин равна  $-30$  Торр/мин, т.е.  $-0.50$  Торр/с. В пересчете на концентрацию скорость реакции

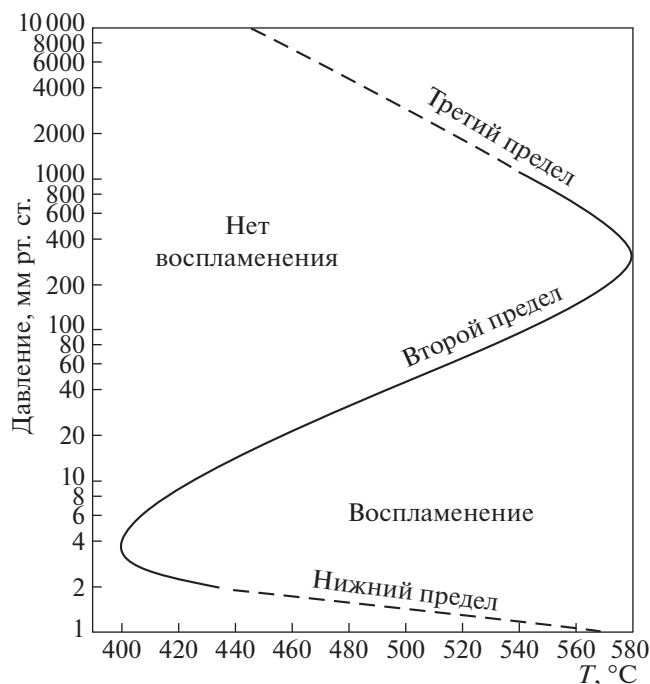
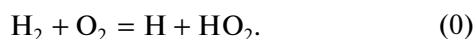


Рис. 2. Три предельных давления самовоспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом по данным работы [8].

равна:  $W_{\text{ст}}^{\text{экс}} = -9.6 \times 10^{-9}$  моль/(см<sup>3</sup> с). Это в сотни раз больше, чем скорость элементарной реакции:



Действительно, скорость реакции (0) равна

$$\omega_0 = -\left\{ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \right\}_0 = k_0[\text{H}_2][\text{O}_2] = 2k_0[\text{O}_2]^2, \quad (4)$$

где индекс при фигурной скобке указывает на расходование  $\text{O}_2$  только в элементарной реакции (0),  $k_0$  – константа скорости реакции (0), в квадратных скобках – концентрации реагентов.

Константе скорости реакции (0), равной  $6 \times 10^{13} \left( -\frac{26500\text{K}}{T} \right)$  см<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [20, 21], и концентрации  $\text{O}_2$ , равной в данных условиях  $3.1 \times 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>, соответствует скорость реакции (0) при 843 К, близкая к  $-2 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Это в 480 раз меньше приведенной выше измеренной величины  $W_{\text{ст}}^{\text{экс}}$ . Такое сильное превышение скорости брутто-процесса над скоростью элементарной реакции (0) означает, что вне области воспламенения процесс протекает не по межмолекулярному пути, а при активном участии свободных атомов и радикалов – по цепному пути.

Для выяснения роли саморазогрева в этом цепном процессе сравним характеристические времена реакции ( $t_p$ ) и теплоотвода ( $t_T$ ). Время

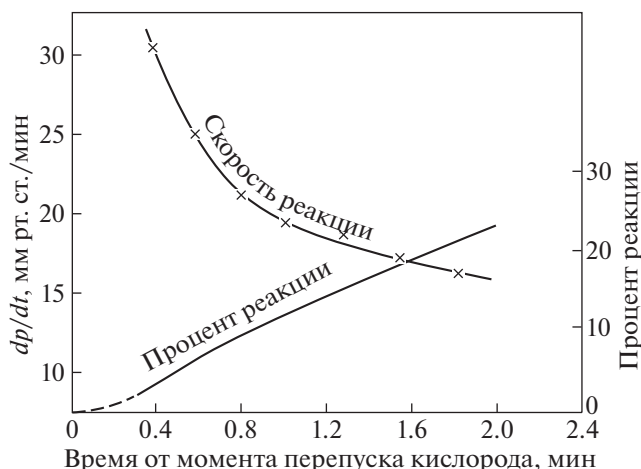


Рис. 3. Скорость подпредельной реакции при 485 Торр и 843 К.

расходования исходных реагентов рассчитаем по известной формуле реакции второго порядка в стехиометрической смеси, получающейся интегрированием уравнения (4), где, однако, вместо константы скорости  $k_0$  элементарной реакции (0) входит эффективная константа скорости брутто-процесса  $k^{\text{эфф}}$ :

$$t = \frac{1}{2k^{\text{эфф}}} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (5)$$

В этом уравнении  $C_0$  и  $C$  – начальная и текущая концентрации  $\text{O}_2$ .

Величину  $k^{\text{эфф}}$  определим по выражению скорости брутто-процесса:

$$W_{\text{экс}} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k^{\text{эфф}}[\text{H}_2][\text{O}_2]. \quad (6)$$

Подставив концентрации  $[\text{H}_2]$  и  $[\text{O}_2]$  в уравнение (6) вместе с приведенной выше величиной  $W_{\text{ст}}^{\text{экс}}$ , получаем  $k^{\text{эфф}} = 6.2 \times 10^2$  см<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, что более, чем в 300 раз превышает константу скорости элементарной реакции (0). Пользуясь этой величиной, а также, концентрациями  $\text{O}_2$  в начале реакции и после расходования на 63%, получаем  $t_p \approx 510$  с.

Время теплоотвода рассчитывается по уравнению Эйнштейна–Смолуховского [22] с учетом сферической формы реактора:

$$t_T = \frac{r^2}{3\chi}, \quad (7)$$

где  $\chi$  – коэффициент температуропроводности, который на  $\approx 20\%$  больше коэффициента диффузии  $D$  [23],  $r$  – радиус реактора, равный 3.7 см.

При 293 К и 100 кПа коэффициент диффузии  $O_2$  в смеси с  $H_2$  равен  $0.69 \text{ см}^2/\text{с}$  [24] и, значит,  $\chi_0 \approx 0.84 \text{ см}^2/\text{с}$ . Учитывая зависимость  $\chi$  от давления и температуры:

$$\chi = \chi_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.6} \frac{P_0}{P}, \quad (8)$$

получаем величину  $\chi$ , равную  $7.14 \text{ см}^2/\text{с}$  при 843 К и 485 Торр. Согласно выражению (7), этим величинам  $\chi$  и  $r$  соответствует значение  $t_T \sim 0.64 \text{ с}$ . Таким образом, характеристическое время реакции в  $\sim 800$  раз больше, чем время теплоотвода, и значит, подпределная реакция протекает практически без саморазогрева, и сильное превышение скорости изотермического расходования  $O_2$  над скоростью элементарной реакции (0) вызвано именно цепным характером процесса. По мере приближения начальных величин давления и температуры к критическому условию воспламенения скорость подпределной изотермической реакции, прогрессивно возрастает (рис. 4), все сильнее превышая скорость реакции (0). Абсолютная величина роста скорости межмолекулярной реакции незначительна, поскольку крайне мала константа ее скорости, как это видно также из рис. 1.

Коренное отличие кинетики реального процесса вне области воспламенения, от принимаемой традиционно гипотетической межмолекулярной реакции проявляется также в аномально большой “энергии активации” процесса, получаемой при допущении о соответствии температурной зависимости экспериментальной величины скорости закону Аррениуса и рассчитываемой по уравнению:

$$\lg \frac{W_2}{W_1} = \frac{E\Delta T}{2.3RT_1T_2}, \quad (9)$$

где  $W_1$  и  $W_2$  – скорости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

По данным рис. 4 (рис. 2.7 монографии [19]) начальные скорости падения давления при 843 и 833 К равны соответственно – 50 и – 4 Торр/мин. При подстановке этих величин в выражение (5), получается эффективная энергия активации, равная 353 ккал/моль. Это на сотни ккал/моль больше реальных энергий активации реакций между валентно-насыщенными соединениями. Более того, определенная таким способом “энергия активации” зависит от начальных условий. Такая “энергия активации”, и ее зависимость от давления служат дополнительными показателями несоответствия реальной температурной зависимости скорости реакции закону Аррениуса.

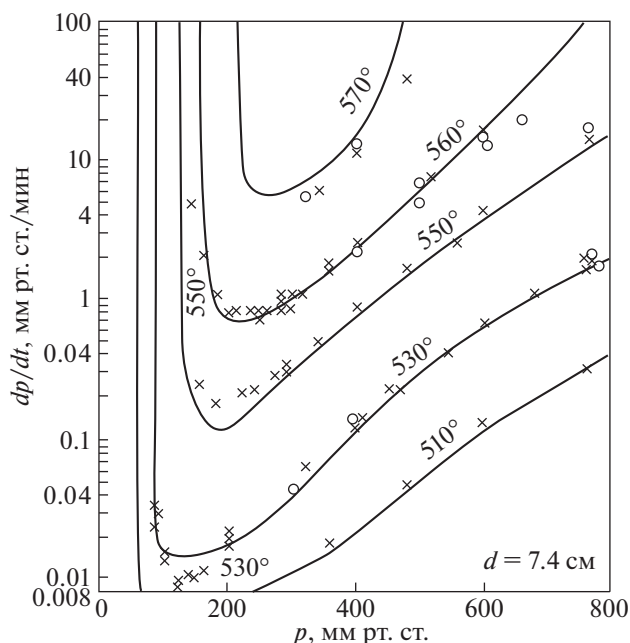
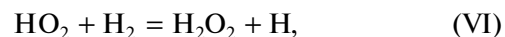
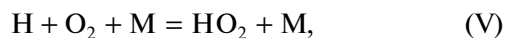
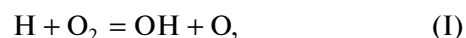
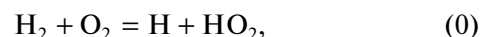


Рис. 4. Начальные скорости реакции вне области самовоспламенения при различных начальных температурах и давлениях.

#### СПЕЦИФИКА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩАЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Характер температурной зависимости скорости, приводящей к воспламенению при нагревании, а также цепная лавина внутри области воспламенения, определяются механизмом процесса со следующими основными стадиями [1, 11]:



Индекс “s” указывает на адсорбированное состояние. В силу очень больших величин констант скорости реакций (II) и (III) концентрации атомов O и радикалов OH крайне низки. Поэтому реакции промежуточных продуктов с этими частицами не учитываются. Константы же скорости реакций (I) и (VI) меньше, и концентрации атомов H и радикалов  $HO_2$  существенно выше. По-

этому учитываются гетерогенная гибель этих частиц и реакция (VIII).

Ниже рассматривается соответствующее приведенной реакционной схеме уравнение, описывающее зависимость скорости подпредельной реакции от температуры, а также переход процесса в режим прогрессивного цепного самоускорения. Из этой схемы видно, что скорость расходования  $O_2$ , т.е. скорость цепного процесса равна:

$$W = -d[O_2]/dt = \omega_0 + \{k_1 + k_3[M]\}[O_2][H] = \omega_0 + k_c [O_2][H], \quad (6a)$$

где  $\omega_0$  – скорость межмолекулярной реакции  $H_2$  с  $O_2$ , индексы констант скорости соответствуют номерам реакций,  $[M]$  – концентрация смеси,  $k_c$  – сумма в фигурной скобке.

На основе приведенного выше механизма с использованием метода частичных стационарных концентраций [1, 18] получается следующее выражение для скорости изменения концентрации атомов H, осуществляющих разветвление цепей по реакции (I):

$$\frac{d[H]}{dt} = \omega_0 + (f - g)[H] = \omega_0 + \varphi[H]. \quad (10)$$

В этом выражении  $f$  и  $g$  – скорости разветвления и обрыва цепей при единичных концентрациях промежуточных продуктов – носителей цепей, равные:

$$f = 2k_1[O_2] = 2k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}}[O_2], \quad (11)$$

$$g = k_3[O_2][M]\beta + k_4. \quad (12)$$

Интегрирование уравнения (6) приводит к следующему выражению для начальных времен:

$$[H] = \frac{\omega_0}{f - g} [e^{(f-g)t} - 1], \quad (13)$$

совместным решением которого с уравнением (6a) для начальных стадий процесса получается:

$$W = -\frac{d[O_2]}{dt} = \omega_0 \left\{ 1 + \frac{k_1[O_2]}{f - g} [e^{(f-g)t} - 1] \right\}. \quad (14)$$

Согласно рис. 2, воспламенение при 485 Торр происходит лишь выше 845 К. При более низких температурах, при которых  $g > f$ , смесь находится вне области воспламенения. В этих условиях уравнение (6a) удобнее рассматривать в следующем виде:

$$W_{ст} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \omega_0 \left\{ 1 + \frac{k_1[O_2]}{g - f} [1 - e^{-(g-f)t}] \right\}. \quad (15)$$

Индекс при  $W$  указывает на стремление скорости реакции к стационарному значению.

Согласно выражению (15), при временах  $t$ , превышающих  $4/(g - f)$ , второй член квадратной

скобки намного меньше единицы и, величина  $W$  становится не зависящей от времени. Из приведенной выше экспериментальной величины скорости реакции следует, что за одну секунду расходуется лишь  $\sim 0.3\%$   $O_2$ , т.е. за интересующий нас промежуток времени 0.015 с, исходные реагенты расходуются не более, чем на 0.005%. Поэтому их концентрации с высокой точностью можно считать зависящими только от  $g$  и  $f$  при каждой данной температуре.

Рост  $\omega_0$ , вызванный нагреванием, крайне мал, поскольку мала сама величина  $\omega_0$ . Величины же  $k_1$  и, значит,  $f$ , благодаря своим большим значениям, возрастают сильнее. При этом, поскольку скорость обрыва и, значит,  $g$  от температуры зависят слабо, то при повышении температуры возрастающая величина  $f$  приближается к  $g$ , знаменатель дроби уменьшается, и стационарная при каждой данной температуре величина  $W$  гиперболически возрастает. При дальнейшем нагревании и приближении величины  $f$  к  $g$  второй член квадратной скобки приближается к единице, проявляется стремление к нулю квадратной скобки также, как и знаменателя. В итоге отношение скобки к знаменателю стремится к величине  $t$ , согласно правилу Лопитала, и с учетом выражения (7) получается:

$$W_{ст} = \omega_0 \left[ 1 + \frac{1}{2 \left( \frac{g}{f} - 1 \right)} \right]. \quad (16)$$

Уравнение (16) показывает достигнутое в ходе самоускорения по закону (15) стационарное значение скорости при каждых данных величинах  $f$  и  $g$ . Это уравнение показывает также, что скорость процесса находится в гиперболической зависимости от величины круглой скобки. Величина  $f$  при нагревании возрастает экспоненциально, согласно выражению (11), в отличие от слабо изменяющейся величины  $g$ . В результате этого дробь  $\frac{g}{f}$  резко уменьшается, приближаясь к единице. Соответственно гиперболически возрастают величина квадратной скобки и, значит, квазистационарная при каждой данной температуре скорость  $W_{ст}$ . Из выражения (16) видно также, что при нагревании рост скорости происходит тем резче, чем температура ближе к критическому значению, соответствующему  $\frac{g}{f} = 1$ . Экспериментальные данные рис. 3 подтверждают этот вывод: при повышении температуры предельная скорость  $W_{ст}$  квазистационарной реакции вне области воспламенения, прогрессивно возрастает.

### ЦЕПНОЙ ХАРАКТЕР ПЕРЕХОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНОЙ РЕАКЦИИ В РЕЖИМ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Из рис. 2 видно, что при давлении 485 Торр температура на третьем пределе воспламенения находится между 573 и 575°C. Непосредственно под третьим пределом в результате даже небольшого нагревания (на 3–5 К) и соответствующего роста величины  $f$  разность  $f - g$  становится положительной. Вследствие этого характер зависимости  $W$  от времени претерпевает качественное изменение: скорость во времени возрастает в соответствии с уравнением (15), гиперболическая зависимость скорости реакции от  $(g - f)t$  сменяется экспоненциальной зависимостью от  $(f - g)t$ , начинается цепная лавина. Изменяется также характер температурной зависимости скорости: при  $f > g$  функция температурной зависимости содержит фактор Больцмана в положительной экспоненте [11, 25, 26] (см. ниже).

При изучении роли саморазогрева и отдельно роли цепной лавины в возникновении воспламенения следует рассматривать самые начальные времена реакции, за которые успевает реагировать лишь 0.3–0.5% исходных веществ. Как это показывает также численное решение системы кинетических уравнений совместно с уравнением теплового баланса, при таких временах саморазогрев крайне мал: не превышает несколько градусов [27], т.е. меньше 0.5%, поскольку очень малы как количество выделившегося тепла, так и скорость тепловыделения. Без цепной лавины такой саморазогрев не может привести к воспламенению, воспламенение является цепным. Цепно-тепловым же является горение, в котором наряду с цепной лавиной реализуется также условие теплового воспламенения: от повышения температуры тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод.

Показателем того, что воспламенение при атмосферном давлении начинается цепной лавиной, служат экспериментальные и расчетные данные, (например, [11, 28]), показывающие, что после инициирования воспламенения хемилюминесценция регистрируется раньше, чем рост давления. Кроме того, максимальная скорость роста хемилюминесценции достигается раньше максимальной скорости роста давления. Серией экспериментальных (например, [9–11, 28–30]) и расчетных [11] исследований показано, что переход горения во взрыв и в детонацию также определяется цепным механизмом реакций. Таким образом, в отличие от модели реакции только между исходными молекулами, использованной в теории теплового горения и не способной объяснить воспламенение при нагревании, выявление и учет цепной природы реакции вне области воспламенения позволяют объяснить возгорание

газа, вызванное внешним источником тепла. Благодаря этому, находят объяснение начальные стадии воспламенения в каждом очередном слое горючего газа в распространяющемся пламени и в детонации. Воспламенению способствует поступление атомов и радикалов в свежую смесь из зоны горения.

### ЗАКОН ЭКСПОНЕНТЫ В ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ЭКСПОНЕНТЕ

Резкое самоускорение реакций горения и взрыва указывает на то, что температурная зависимость скорости реакции коренным образом отличается от традиционно используемой экспоненциальной функции в формуле Аррениуса. Специфический характер этой зависимости определяется тем, что в каждый момент времени и при любых данных величинах  $f$  и  $g$  скорость изменения концентрации НЦ находится в положительной обратной связи с самой концентрацией этих активных частиц, как это видно, например, из уравнения (10). Это значит, что величина  $[H]$  возрастает во времени экспоненциально даже при постоянной температуре. В эту экспоненту в качестве множителя времени  $t$  входит разность  $f - g$ . Величина  $f$  содержит константу скорости разветвления  $k_1$  с ее фактором Больцмана в соответствии с выражением (11). Таким образом, при  $f > g$  величины  $[H]$  и  $W$  зависят от температуры по закону экспоненты с положительным показателем степени [11]. Поскольку функциональная зависимость “экспоненты в положительной экспоненте” осуществляется при каждой данной температуре, то она выполняется в ходе горения.

Резкое ускорение процесса при повышении температуры вызвано сильным ускорением реакций (1) и (2) благодаря большим величинам констант их скорости. В этих реакциях происходит экспоненциально ускоряющееся размножение активных частиц и, значит, сильно ускоряющееся расходование исходных реагентов, т.е. усиливающееся ускорение горения. При временах  $t > t_0 \cong \cong 2.5/\varphi$ , когда в уравнениях (10) и (11) уже можно пренебречь величиной  $\omega_0$ , интегрирование уравнения (6) с учетом выражения формулы (7) и температурной зависимости  $k_1$  приводит к следующей зависимости  $[H]$  от температуры и времени:

$$[H] = [H]_0 \exp \int_{t_0}^t \left[ f_0 \exp \left( -\frac{E_{\text{разв}}}{RT} \right) - g \right] dt. \quad (17)$$

Здесь  $E_{\text{разв}}$  — энергия активации разветвления,  $[H]_0$  — концентрация НЦ при  $t_0$ , после которого можно пренебречь скоростью зарождения цепей  $\omega_0$ , величина  $f_0 = 2k_1^0 [O_2]$ , где  $k_1^0$  — предэкспоненциальный множитель константы скорости  $k_1$ .



При подстановке  $[H]$  из выражения (18) в уравнение скорости (6а) получаем:

$$W/[O_2] = k_1[H]_0 \exp \int_{t_0}^t [f_0 \exp(-E/RT) - g] dt. \quad (18)$$

Из этого выражения, количественно подтвержденного экспериментом и расчетом [11, 25], следует, что в режиме горения по закону экспоненты в положительной экспоненте возрастает также величина  $\frac{\partial W}{\partial T}$ , т.е. в ходе развития горения по такому же закону усиливается температурная зависимость скорости. Согласно выражению (18), скорость возрастает не только в результате роста температуры, но также вследствие увеличения времени реакции. Именно такое сильное самоускорение реакции и тепловыделения определяют большие скорости процессов в режимах взрыва и детонации. Описанный выше физико-химический механизм сильной температурной зависимости скорости, являясь неотъемлемой особенностью горения и взрыва газов, обуславливает распространение пламени, легкий переход горения в цепно-тепловой взрыв и определяет самоускорение реакции в режимах цепно-теплого взрыва и детонации.

Описанные закономерности цепного горения относятся также к другим горючим газам, в том числе к метану, синтез-газу, пропану, гидразину.

После выявления цепной природы процессов горения, взрыва и детонации газов [9–13, 30] стало очевидным, что реальное понимание и обоснованная интерпретация тех или иных закономерностей любых режимов горения возможны только при выяснении механизма наблюдаемых закономерностей с учетом законов неизотермических цепных процессов. Этими законами определяется описанная выше специфика температурной зависимости скорости реакций вне области воспламенения и в режиме горения. Численное решение уравнений, лишь констатирующее согласие решений с той или иной наблюдаемой закономерностью, такой задаче не соответствует даже при правильных уравнениях и входных параметрах.

Таким образом, в хорошем согласии с [9–13, 27], воспламенение, распространение пламени и детонация протекают при последующей реализации перечисленных ниже процессов. При нагревании под воздействием тепла внешнего источника в смеси, находящейся первоначально вне области воспламенения, предельная стационарная величина скорости цепной реакции  $W_{cr}$  возрастает в соответствии с гиперболическими зависимостями (15), (16) от разности  $g - f$  до достижения критического значения, при котором величина  $f$  становится больше  $g$ , и происходит

переход процесса в режим цепного воспламенения. С этого момента осуществляется рост скорости с температурой по закону экспоненты в положительной экспоненте.

### ЗАКОН ЭКСПОНЕНТЫ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ НЕРАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССАХ

Неразветвленно-цепные процессы (например, реакция хлора с водородом, распад гидразина и ацетилен) часто протекают в режиме взрыва. Как было показано выше, рост величин даже большой константы скорости сам по себе не может привести к скоростям реакции, необходимым для взрыва. Приведенное ниже рассмотрение показывает, что такие скорости достигаются в результате того, что закон экспоненты с положительным показателем степени реализуется также в неразветвленно-цепных процессах, которым соответствует следующая реакционная схема:



где  $x$  и  $y$  — атомы и радикалы,  $A$  и  $B$  — исходные молекулярные реагенты,  $P$  — конечный продукт, а также уравнения, относящиеся к скорости цепной реакции и концентрации  $y$

$$W = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{\omega_0}{2} + k_d[y][B], \quad (19)$$

$$\frac{d[y]}{dt} = \omega_0 + k_r[x][A] - k_d[y][B] - k_x[y]. \quad (20)$$

В этих уравнениях  $\omega_0$  — скорость зарождения цепей,  $k_i$  — константы скорости реакций (г)–(ж).

В развивающемся процессе концентрации всех НЦ возрастают. В этих условиях справедливо соотношение:  $[x] = b[y]$ , где  $b$  — положительная величина, отражающая симбатность роста концентраций частиц  $x$  и  $y$ . Подставив  $b[y]$ , вместо  $[x]$  в уравнение (20) и вынеся  $[y]$  за скобки, получаем:

$$\frac{d[y]}{dt} = \omega_0 + \{k_r b[A] - k_d[B] - k_x\} [y] = \Psi[y]. \quad (21)$$

Поскольку в развивающемся процессе левая часть уравнения (21) положительна, то положительно также выражение в фигурной скобке. Поэтому величина  $\frac{d[y]}{dt}$  находится в положительной обратной связи с величиной  $[y]$ , и, значит, концентрация носителей цепей зависит от  $\Psi t$  экспоненциально. Очевидно, что температурная зависимость константы скорости реакции (г), т.е.  $k_r$ , входящей в показатель степени  $\Psi t$ , определяется

фактором Больцмана. Таким образом, в ходе саморазогрева концентрация НЦ от температуры зависит по закону экспоненты, содержащей фактор Больцмана в “положительной экспоненте”. Режим взрыва при неразветвленно-цепном механизме обеспечивается этой температурной зависимостью скорости реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00489), а также Минобрнауки России по государственному контракту № 05.607.21.0304 (идентификатор контракта RF-MEFI60719X0304) “Разработка эффективных способов химического ингибирования гомогенных и гетерогенных процессов горения и создание демонстрационного образца детонационного конвертора техногенных отходов” в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”, а также в рамках государственного задания ИСМАН (тема 45.1).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. Избранные труды. М.: Наука, 2005. Т. 3. 499 с.
2. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980. 478 с.
3. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 262 с.
4. Химическая энциклопедия. Горение. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 594.
5. Физическая энциклопедия. Горение. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 515.
6. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка: Изд-во Ин-та структурной макрокинетики РАН, 1992. 160 с.
7. Большой энциклопедический словарь. Физика. Статья Взрыв. М., 1998. С. 73.
8. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.
9. Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 40. № 6. С. 835.
10. Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405.
11. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2017. 448 с.
12. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 3.
13. Азатян В.В., Болодьян И.А., Копылов Н.П. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 701.
14. Нетлемон М. Детонация в газах. М.: Мир, 1989. 278 с.
15. Borghi R., Fruchard N. // Progr. in Astronautics and Aeronautics. 1997. V. 173. P. 221.
16. Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835.
17. Frolov S.M., Shamshin I.V., Dubrovskii F.V., Medvedev S.N. // Transient Combustion and Detonation. Moscow: TORUS PRESS, 2014. P. 204.
18. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
19. Lewis B., von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y.—L.: Acad. Press, 1987.
20. Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
21. Srinivasan N.K., Michael J.V., Harding L.B., Klipperstein S.J. // Combust. Flame. 2007. V. 149. № 1–2. P. 104.
22. Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Лифшиц Е.М. Курс общей физики. М.: Наука, 2014. 379 с.
23. Телеснин Р.В. Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1973. 360 с.
24. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с. (Sydney Chapman, T. G. Cowling. The Mathematical Theory of Non-uniform Gases. 1970. Cambridge University Press, 1.423 p.)
25. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 2. С. 533.
26. Азатян В.В., Шавард А.А., Калканов В.А., Мержанов А.Г. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 12. С. 1696.
27. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 358.
28. Азатян В.В. // Там же. 1996. Т. 37. № 4. С. 537.
29. Прокопенко В.М., Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1.
30. Азатян В.В., Бакулев В.И., Калканов В.А. и др. // Способ питания газового двигателя внутреннего сгорания. Пат. RU 1835139, 1992.

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 544.022;542.06

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ  
ФРАГМЕНТОВ НА ИХ МОРФОЛОГИЮ, СТРУКТУРУ И ДЕФЕКТНОСТЬ

© 2021 г. С. А. Черняк<sup>a,\*</sup>, Д. Н. Столбов<sup>a,b</sup>, К. И. Маслаков<sup>a</sup>, С. В. Максимов<sup>a</sup>,  
О. Я. Исайкина<sup>a</sup>, С. В. Савилов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, 119991, Россия

<sup>b</sup> Ивановский государственный университет, Научно-исследовательский институт наноматериалов,  
Иваново, 153025, Россия

\*e-mail: [chernyak.msu@gmail.com](mailto:chernyak.msu@gmail.com)

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Исследовано влияние условий синтеза и введения гетероатомов в малослойные графитовые фрагменты на их структуру и морфологию на основании данных спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии. Установлено, что допирование азотом формирует дефекты внутри графеновых слоев, в то время как добавка кремния, напротив, провоцирует их искривление и образование межслоевых дефектов. Повышение температуры синтеза приводит к уменьшению дефектности материала за счет графитизации и увеличения числа слоев.

*Ключевые слова:* графеноподобные углеродные наноматериалы, синтез, малослойные графитовые фрагменты, методы спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии

DOI: 10.31857/S0044453721030109

Графеноподобные углеродные наноматериалы (УНМ) привлекают внимание исследователей всего мира благодаря своему многообразию, возможности модификации структуры, а также уникальным свойствам – легкости, механической прочности, электро- и теплопроводности, химической инертности. Графеновые слои формируют множество различных наноструктур, начиная от 0D (фуллерены, углеродные квантовые точки) вплоть до 3D (графеновые пены, композиты). Наиболее массово производимыми и исследуемыми УНМ в данный момент являются углеродные нанотрубки (УНТ) и графен. УНТ впервые обнаружены в продуктах пиролиза СО еще в середине XX века [1], а затем выделены и охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии в 1990 году [2]. Получение графена методом окислительного расщепления графита также известно уже давно [3], а свойства однослойного графена подробно описаны в начале XXI века [4]. В настоящее время существует множество работ по синтезу и исследованию свойств материалов с промежуточной структурой между графитом и графеном: углеродные наноленты, нанохлопья, нанокамеры и т.д. [5–7]. Эти систе-

мы обладают перспективными характеристиками для использования в электрохимии, катализе, биохимии и т.д. [8–10]. Среди таких структур можно выделить малослойные графитовые фрагменты (МГФ) – частицы размером менее 50–100 нм и толщиной в несколько графеновых слоев [11]. Обнаружено, что за счет малого размера, возможности гетерозамещения и наличия дефектов МГФ демонстрируют многообещающие характеристики при использовании в качестве электродных материалов устройств хранения энергии и носителей для катализаторов [12, 13].

КР-спектроскопия является широко распространенным методом исследования дефектности УНМ. Как правило, в спектрах графитоподобных систем выделяют основные линии G и D (D1), соответствующие деформационным  $E_{2g}$  и валентным  $A_{1g}$  колебаниям углеродных атомов в графеновых листах [14–16]. Первая является основной линией графитовых структур, а вторая появляется при нарушении симметрии графеновой решетки за счет граевых атомов углерода или при введении гетероатомов. Вместе с тем, математический анализ области  $800–2000\text{ см}^{-1}$  позволяет выделить ряд компонент, отвечающих различным де-

Таблица 1. Условия синтеза МГФ

Прекурсор	$T$ , °C	$\tau$ , мин	Шифр
Гексан	700	15	Г-700-15
Гексан	800	15	Г-800-15
Гексан	900	15	Г-900-15
Гексан	800	30	Г-800-30
Ацетонитрил	800	15	А-800-15
Гексан + тетраметилсилан	800	30	Т-800-30

фектным примесям или нарушением в структуре материала: линия D4 при  $\sim 1150\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  соответствует наличию аморфного углерода, полиеновых/полифениленовых фрагментов, полоса D3 при  $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ , как правило, относится как к полиеновым/полифениленовым фрагментам и аморфному углероду, так и к межслоевым дефектам графитовых систем; наконец, линия D2 или D' является спутником линии D1 и соответствует появлению малых графеновых кластеров или дефектам на поверхностных слоях [17, 18].

В данной работе проведено исследование по выявлению закономерностей влияния условий синтеза МГФ и их гетерозамещенных аналогов на морфологию и структурные особенности материала по данным электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии КР в области  $800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления носителя для синтеза МГФ  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“ч.”, “Вектон”) растворяли в дистиллированной воде и прикапывали водный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (“ч.д.а.”, “Химреактив”). Получаемую взвесь оксалата магния перемешивали с помощью механической мешалки, затем отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом (“х.ч.”, “СпиртМед”). После процесса фильтрации сушили 24 ч при  $110^\circ\text{C}$  (сушильный шкаф “Binder”). Далее полученный порошок отжигали в печи при  $500^\circ\text{C}$  в течение 5 ч, затем при  $600^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (печь муфельная “Технотерм”) для получения темплата оксида магния.

Синтез МГФ проводили в реакторе, который представляет собой кварцевую трубу диаметром 50 мм, помещенную в трубчатую печь (“Carbolite TZF 12/100/900”). На дно реактора помещали кварцевую пластинку с темплатом и нагревали в течение 1 ч 30 мин в токе азота (200 мл/мин, 99.98%, НИИКМ) до требуемой температуры. При проведении синтеза ток азота с объемной скоростью потока 1000 мл/мин пропускали через склянку Дрекселя, содержащую прекурсор или смесь прекурсоров, после чего полученный про-

дукт охлаждали в токе азота до  $100^\circ\text{C}$ , а затем на воздухе до комнатной температуры. Условия синтезов представлены в таблице 1.

Очистку полученных углеродных наноматериалов от примесей MgO осуществляли кипячением в концентрированной соляной кислоте (“х.ч.”, “Мета-хим”) образцов в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, в течение суток при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Далее промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH при помощи тefлоновой фильтровальной воронки с мембранным фильтром (диаметр пор  $0.2\text{ мкм}$ ), соединенной с колбой Бунзена, подключенной к вакуумному насосу. После сушили при температуре  $110^\circ\text{C}$ .

Спектры РФЭС регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK). Использовали монохроматическое рентгеновское излучение  $\text{AlK}_\alpha$  ( $1486.7\text{ эВ}$ ). Энергия пропускания —  $160\text{ эВ}$  (обзорный),  $40\text{ эВ}$  (спектры высокого разрешения). Электронные микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100F/Cs (JEOL, Япония). Исследование морфологии материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA (ускоряющее напряжение  $20\text{--}25\text{ кВ}$ ). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на микроскопе-спектрометре LabRam HR800 UV (Horiba Jobin Yvon) в диапазоне волновых чисел от 0 до  $3500\text{ см}^{-1}$ . Использовали аргоновый лазер мощностью 5 мВт, длина волны возбуждения  $514.5\text{ нм}$ , линза Olympus 50-кратного увеличения. Спектры для каждого образца получали в 5 точках. Участок КР спектров образцов от  $800$  до  $2000\text{ см}^{-1}$  раскладывали на компоненты D1, D3, D4, G в программе OriginLab, используя функции Гаусса и псевдо-Войта [19].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микрофотографии СЭМ полученных образцов представлены на рис. 1. Все материалы представляют собой агломераты наночастиц, имеющие форму многогранников с ровными или закругленными краями. Таким образом, серьезных морфологических отличий между образцами не обнаружено, и можно заключить, что на макроуровне условия синтеза не сильно влияют на структуру МГФ.

Для определения структурных особенностей образцов на микроуровне проводили их анализ методом ПЭМ, и в этом случае замечены образцы более серьезные отличия. Так, частицы в образце Г-700-15 имели аморфную природу по сравнению с остальными материалами (рис. 2а). Это свидетельствует о том, что температура  $700^\circ\text{C}$  недостаточна для графитизации материала. При этом в

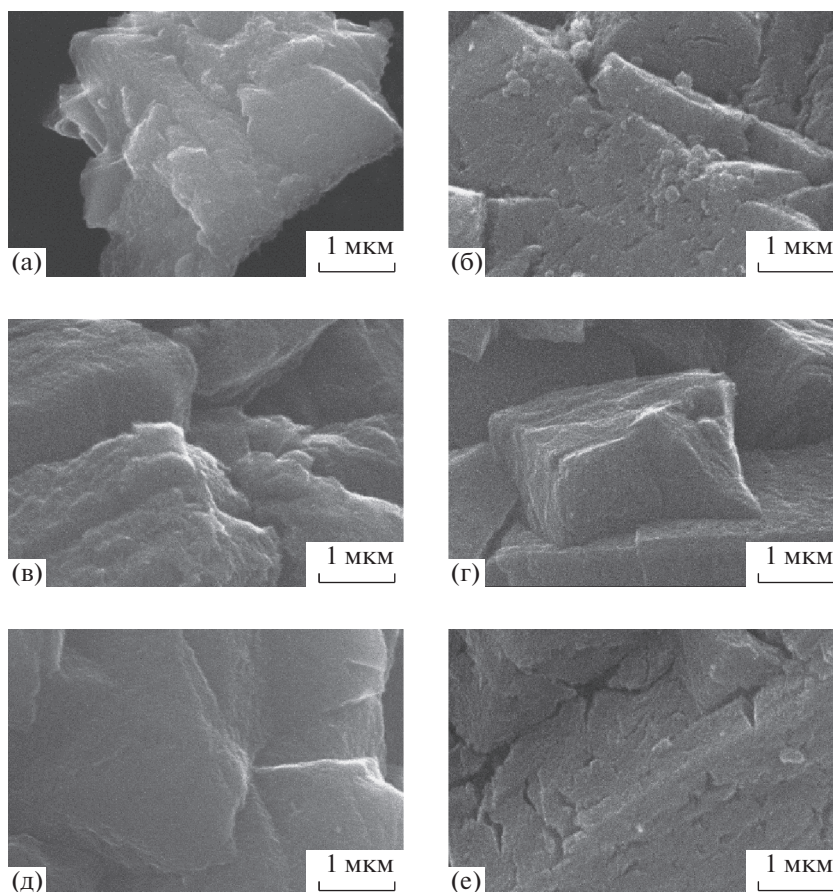


Рис. 1. Изображения СЭМ образцов Г-700-15 (а), Г-800-15 (б), Г-900-15 (в), Г-800-30 (г), А-800-15 (д), Т-800-30 (е).

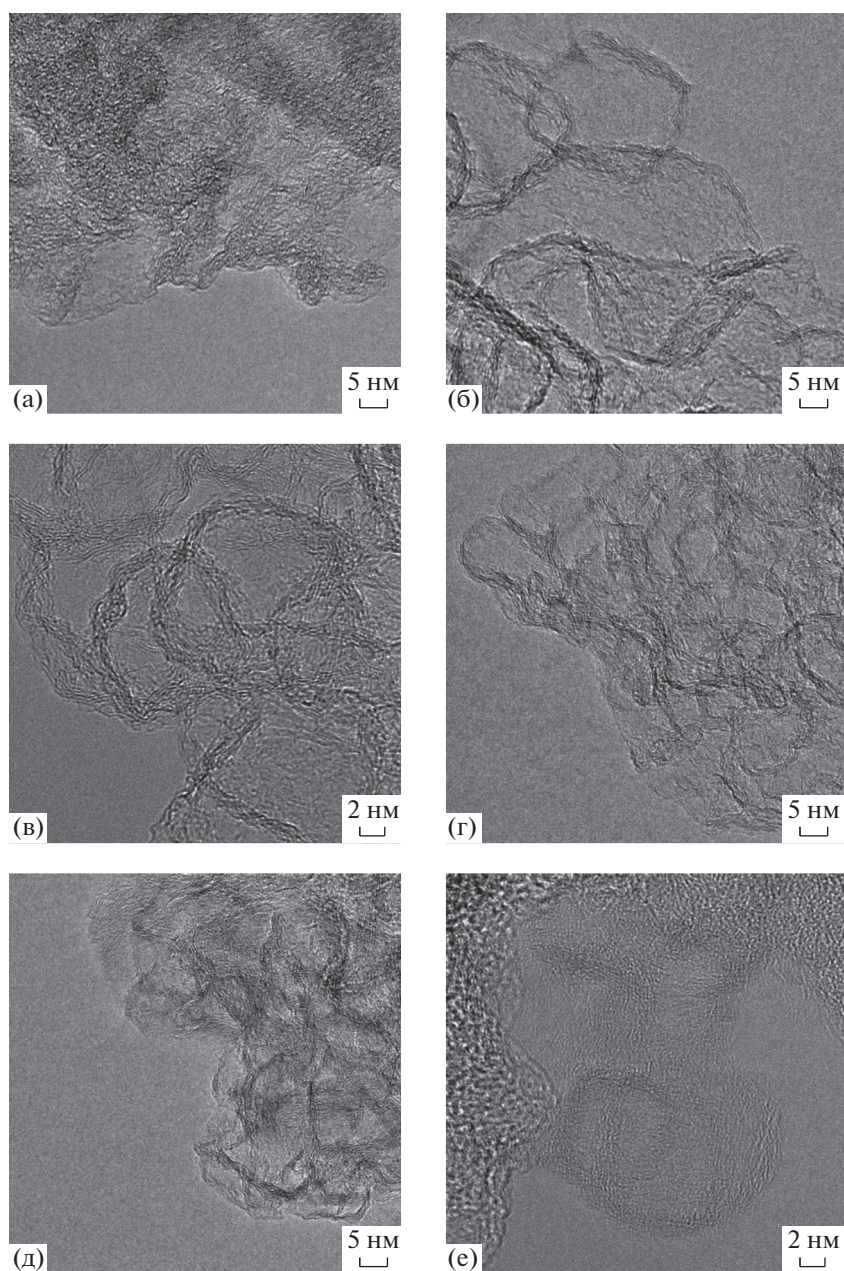
случае Г-800-15 частицы демонстрировали выраженную графитовую структуру (рис. 2б). При росте температуры синтеза до  $900^{\circ}\text{C}$  толщина МГФ увеличилась за счет более высокой скорости процесса образования частиц и графитизации углерода (рис. 2в). Рост времени синтеза с 15 до 30 мин привел к появлению искажений в форме частиц (рис. 2г), так же как и введение атомов азота (рис. 2д). Допирование атомами кремния привело к сильному искажению графеновых слоев друг относительно друга и образованию структуры, подобной турбоэпитаксиальной (рис. 2е).

Наличие и тип связи гетероатомов в образцах А-800-15 и Т-800-30 исследовали методом РФЭС. На рис. 3 а,б представлены обзорные спектры соответствующих гетероатомов. Следовое количество хлора объясняется тем, что очистку образцов проводили путем кипячения в соляной кислоте. Содержание гетероатомов оказалось близким: азота обнаружено 8.9 ат. %, кремния – 9.0 ат. %. На рис. 3в,г представлены спектры высокого разрешения азота и кремния. В первом случае компонента 1 при 398.2 эВ соответствует пиридиновым фрагментам, 399.7 эВ (2) – пиррольным группам, 400.9 эВ (3) – замещающим/графитопо-

добным атомам азота, 401.9 эВ (4) относится к фрагментам типа  $\text{NR}_4^+$ , а пики при 403.2, 404.6 и 406.0 эВ (5–7) – к группам  $-\text{NO}$ ,  $-\text{NO}_2$  и  $-\text{NO}_3$ , соответственно [20, 21]. В спектре кремния компоненты при 100.5, 101.4 и 102.8 эВ (1–3) относятся к связям  $\text{Si}-\text{C}$ ,  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  и  $\text{SiO}_2$  [22, 23]. Согласно результатам деconvольции спектров высокого разрешения установлено, что азот преимущественно связан с углеродом: преобладают пиридиновые, пиррольные и замещающие типы связей (рис. 3в), в то время как в случае  $\text{Si}-\text{МГФ}$  около половины кремния присутствует в виде  $\text{SiO}_2$ . Это подтверждает то, что связь кремния с углеродом образуется с большими затруднениями, чем между углеродом и азотом, ввиду сильного различия в размерах атомов и стабильности окисленных форм кремния. Вместе с тем, суммарное содержание компонент  $\text{Si}-\text{C}$  и  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  составляет 4.4 ат. %, что велико для таких систем и значительно превышает данные, представленные в литературе [24–26].

Результаты исследования образцов методом КР-спектроскопии показывают значительное различие формы спектров МГФ в зависимости от





**Рис. 2.** Изображения ПЭМ высокого разрешения образцов Г-700-15 (а), Г-800-15 (б), Г-900-15 (в), Г-800-30 (г), А-800-15 (д), Т-800-30 (е).

условий синтеза (рис. 4а). Для детального анализа изменений дефектности образцов область спектров  $800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  подвергали математическому разложению на четыре компоненты: линии D1, D3 и D4 описывали функциями Гаусса, а линию G – функцией псевдо-Войта, согласно методике, подробно описанной в [19] (рис. 4б). Несмотря на то, что КР-спектры графитовых материалов, как правило, описывают линиями Лоренца, в нашем случае, ввиду малого размера частиц, его разнообразию и наличию МГФ с разным числом графеновых листов, для описания “дефектных” ком-

понент использовали Гауссиан. В работе [27] показано, что линия G может быть описана функцией Лоренца при наличии графеновых кластеров большого размера, а также Гауссианом при малом диаметре частиц/доменов. На основании этого в работе [19] в случае МГФ, особенно гетерозамещенных, которые являются промежуточными структурами между полиароматическими фрагментами и графеном, предложено использовать функцию псевдо-Войта, так как она является суммой Гаусса и Лоренца.



Как правило, при анализе КР-спектров используют соотношения интенсивностей компонент D к высоте линии G. Вместе с тем, так как МГФ представляют собой дефектные структуры и линии в их спектрах сильно уширены (рис. 4а,б), в данной работе для анализа дефектности материалов использовали соотношения площадей линий. Также отдельно сравнивали полуширину линий D1 и G, так как данные параметры демонстрируют структурную однородность/неоднородность образцов.

Установлено, что различные параметры синтеза МГФ по-разному влияют на их дефектность. Так, рост температуры синтеза с 700 до 800°C значительно снижает величину параметра  $S_{D1}/S_G$ , а также полуширину линий D1 и G, что хорошо согласуется с данными ПЭМ о графитизации материала (рис. 4в, г). Дальнейшее увеличение температуры синтеза до 900°C не снижает полуширину D1, при этом остальные параметры остаются практически неизменными. Рост времени синтеза МГФ повысил  $S_{D1}/S_G$ , но, при этом снизил вклад компонент D3 и D4. Это можно объяснить частичной графитизацией аморфного углерода на поверхности уже сформированных МГФ, при этом образующиеся графеновые слои содержат “дырки”, что было ранее продемонстрировано в работе [28].

Введение атомов азота в структуру графеновых слоев приводит к значительному росту  $S_{D1}/S_G$  и уширению линий D и G, что соответствует появлению дополнительных краевых атомов углерода и согласуется с ранее полученными данными [19]. Стоит отметить, что рост значения  $S_{D1}/S_G$  сопровождается снижением  $S_{D3}/S_G$  и  $S_{D4}/S_G$ . Таким образом, допирование МГФ азотом вносит дефекты в структуру слоев МГФ, при этом снижает количество аморфных примесей и межслоевых дефектов. Введение атомов кремния в МГФ приводит, напротив, к значительному росту  $S_{D3}/S_G$ . Это связано с появлением многочисленных искривлений графеновых листов, продемонстрированных методом ПЭМ (рис. 2е) и литературными расчетными данными [26].

Таким образом можно заключить, что варьирование параметров синтеза МГФ не оказывает сильного влияния на морфологию материала, при этом значительно изменяет структуру и дефектность наночастиц. Рост температуры пиролиза сопровождается формированием графитовой структуры и увеличению числа графеновых слоев в материале. Время синтеза также влияет на графитизацию углерода. Внедрение атомов азота и кремния по-разному отражается на дефектности МГФ: азот повышает число внутрислоевых дефектов, тогда как кремний приводит к сильному искажению графеновых слоев и формированию турбостратно-подобной структуры.

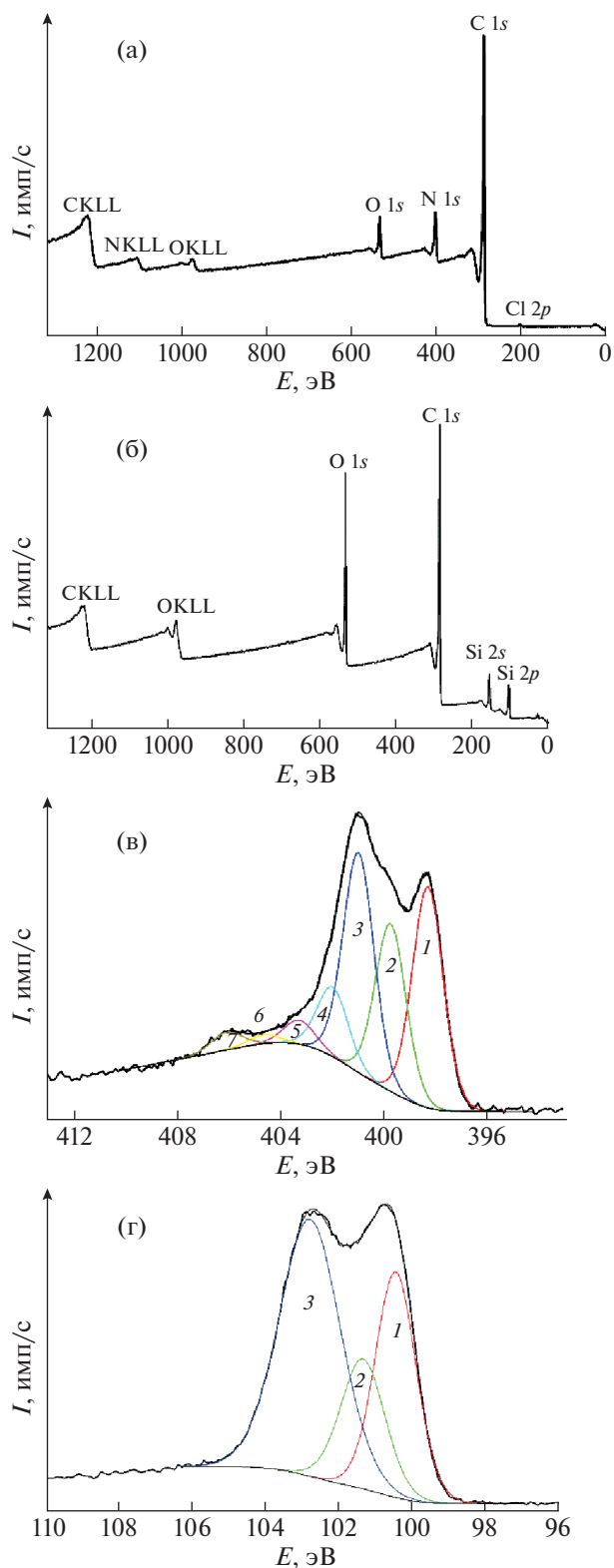


Рис. 3. Обзорные спектры РФЭС образцов А-800-15 (а) и Т-800-30 (б); спектры высокого разрешения N 1s (в) и Si 2p (г) образцов А-800-15 и Т-800-30 соответственно;  $I$  – интенсивность,  $E$  – энергия связи. Остальные обозначения см. текст.

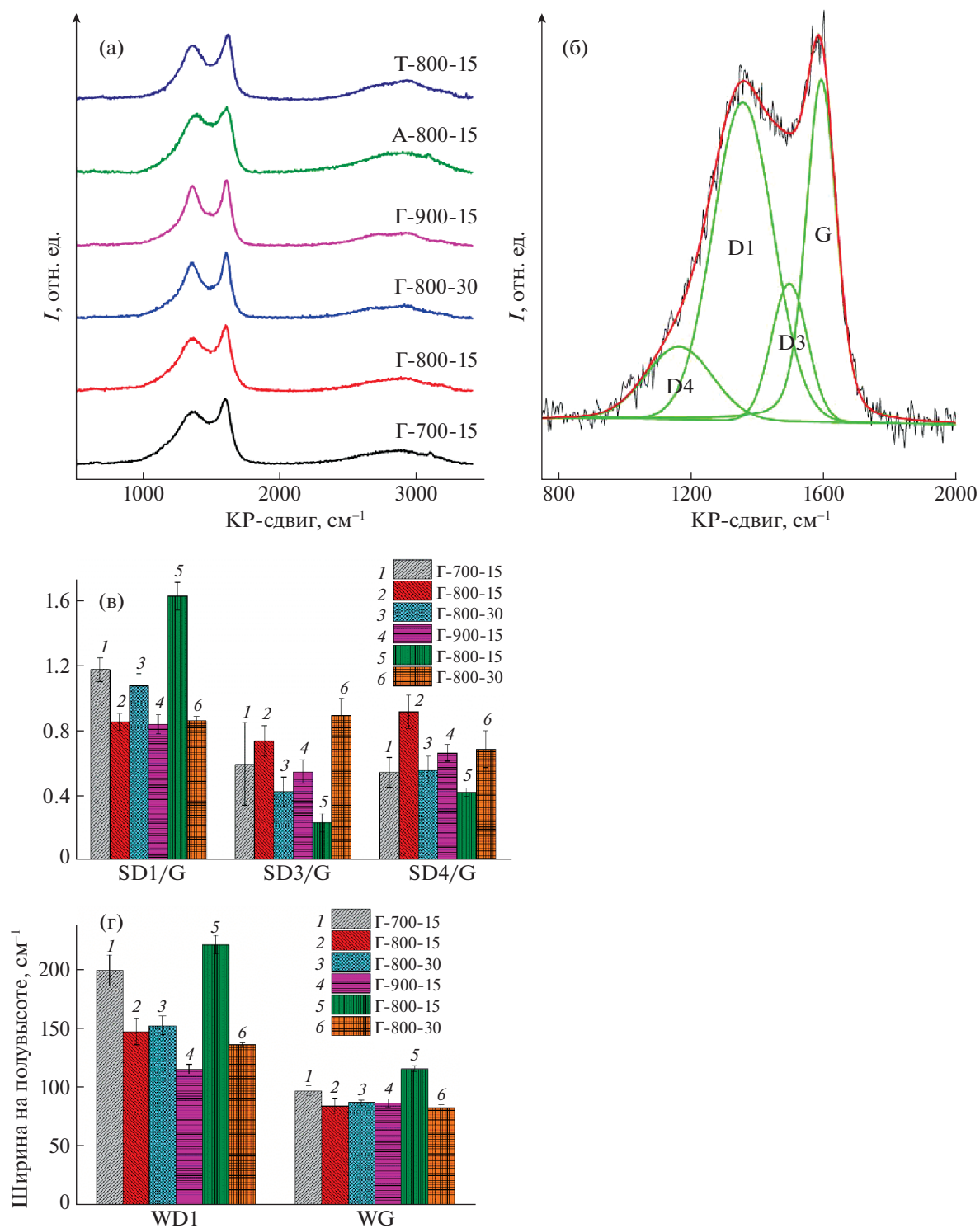


Рис. 4. КР-спектры образцов (а), пример разложения области 800–2000  $\text{cm}^{-1}$  КР-спектра образца А-800-15 (б), значения отношений площадей линий D к площади линии G (в), ширина на полувысоте ( $h$ ) линий D1 и G для всех образцов (г).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-2144.2020.3. Исследования образцов физико-химическими методами выполнены на оборудова-

нии, приобретенном на средства Программы развития Московского университета.

Эта работа посвящается памяти нашего учителя — выдающегося ученого, педагога и прекрас-

ного человека – академика Валерия Васильевича Лунина. Он всегда будет служить для многих, и каждого из нас – точно, образцом отношения к людям и любимому делу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Радушкевич Л.В., Лушкинович В.М.* // Журн. физ. химии. 1952. V. 26. P. 88.
2. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. № 6348. P. 56.
3. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
4. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666.
5. *Gu S.-Y., Hsieh C.-T., Yuan J.-Y. et al.* // Diamond Relat. Mater. 2018. V. 87. P. 99.
6. *Alinejad B., Mahmoodi K.* // Functional Materials Letters. 2017. V. 10. № 04. P. 1750047.
7. *He C., Zhao N., Shi C. et al.* // Mater. Res. Bull. 2008. V. 43. № 8.
8. *Li X., Zhou K., Zhou J., Shen J., Ye M.* // J. of Materials Science & Technology. 2018. V. 34. № 12. P. 2342.
9. *Castagnola V., Zhao W., Boselli L. et al.* // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 1577.
10. *Kazemnejad I., Feizbakhsh A., Niazi A., Tavasoli A.* // Int. J. of Industrial Chemistry. 2019. V. 10. P. 321.
11. *Chernyak S.A., Podgornova A.M., Arkhipova E.A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 439. P. 371.
12. *Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 294. P. 109851.
13. *Chernyak S.A., Stolbov D.N., Ivanov A.S. et al.* // Catal. Today. 2020. V. 357. P. 193.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.044>
14. *Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др.* // Рос. хим. журн. 2006. V. L. № 1. P. 83.
15. *Merlen A., Buijnsters J., Pardanaud C.* // Coatings. 2017. V. 7. № 10. P. 153.
16. *Tuinstra F., Koenig J.L.* // The Journal of Chemical Physics. 1970. V. 53. № 3. P. 1126.
17. *Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H. et al.* // Carbon. 2005. V. 43. № 8. P. 1731.
18. *Chernyak S.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 3. P. 2276.
19. *Chernyak S.A., Ivanov A.S., Stolbov D.N. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 488. P. 51.
20. *Chernyak S.A., Ivanov A.S., Arkhipova E.A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 484. P. 228.
21. *Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Strokova N.E. et al.* // Carbon. 2017. V. 125. P. 20.
22. *Niu F., Liu J.-M., Tao L.-M. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 20. P. 6130.
23. *Wang Z., Chen Y., Li P. et al.* // RSC Advances. 2016. V. 6. № 18. P. 15080.
24. *Fu X., Wang Q.-D., Liu Z., Peng F.* // Mater. Lett. 2015. V. 158. P. 32.
25. *Bakhshi P., Tavakol H.* // Chemistry Select. 2019. V. 4. № 2. P. 521.
26. *Ly R., dos Santos M.C., Antonelli C. et al.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 45. P. 7593.
27. *Smith M.W., Dallmeyer I., Johnson T.J. et al.* // Carbon. 2016. V. 100. P. 678.
28. *Arkhipova E.A., Strokova N.E., Tambovtseva Y.A. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 140. № 6. P. 2641.

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.16

ГЕТЕРОЗАМЕЩЕНИЕ В ГРАФЕНОВЫХ СЛОЯХ АЗОТОМ –  
ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИК  
СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ЭЛЕКТРОЛИТАМИ  
НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2021 г. Е. А. Архипова<sup>a,\*</sup>, А. С. Иванов<sup>a</sup>, К. И. Маслаков<sup>a</sup>, С. А. Черняк<sup>a</sup>, С. В. Савилов<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, 119991, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, 119991, Россия

\* e-mail: [ekaterina.a.arkhipova@gmail.com](mailto:ekaterina.a.arkhipova@gmail.com)

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Пиролизом пиридина получены азотзамещенные малослойные графеновые фрагменты с высоким содержанием азота (6.6 ат. %) и развитой мезопористостью. Материалы изучены в составе суперконденсаторных сборок на основе неводного электролита – 1.2 М раствора ионной жидкости  $N^+Et_4TFSI^-$  в ацетонитриле. Установлено, что введение азота в углеродные слои приводит практически к трёхкратному росту удельной емкости электрода по сравнению с недопированными структурами.

*Ключевые слова:* суперконденсатор, гетерозамещение, малослойные графитовые фрагменты, ионные жидкости, удельная емкость

DOI: 10.31857/S0044453721030031

Широкое развитие микроэлектроники ставит задачи миниатюризации устройств хранения и преобразования энергии. В отличие от традиционных аккумуляторных батарей, суперконденсаторы (СК) компактны, обладают высокой энергоемкостью и высокой мощностью. Удельные характеристики СК зависят от типа электродного материала и электролита [1–3]. Углеродные наноматериалы широко применяют при создании электродов суперконденсаторных сборок благодаря высоким значениям удельной площади поверхности, электропроводности, термо- и электростабильности. Удельная энергия СК определяется удельной емкостью и шириной рабочего напряжения устройства как  $E = (1/2)CV^2$ . В отличие от водных электролитов, потенциал которых ограничен электрохимической стабильностью воды, ионные жидкости (ИЖ) демонстрируют широкие значения электрохимического окна (до 4–5 В [4]), позволяющие достигать высоких значений энергоемкости СК. В последнее время активированные угли (АУ) активно применяют при создании электродов СК. В зависимости от условий активации удается получить АУ с высокоразвитой поверхностью и удельной площадью до 3000 м<sup>2</sup>/г [5]. Однако, такие условия обработки

зачастую приводят к формированию большого числа микропор в структуре материала, размер которых стерически затрудняет доступ ионам неводных электролитов и, следовательно, препятствует эффективному накоплению заряда [6]. Кроме того, электропроводность АУ падает при увеличении площади поверхности. В отличие от АУ, многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) обладают значительно большей электропроводностью. Однако, УНТ могут характеризоваться наличием закрытых концов, вследствие чего внутренняя поверхность трубки становится недоступной для формирования двойного электрического слоя (ДЭС) в процессе накопления заряда. В случае графена сильные ван-дер-ваальсовы взаимодействия, присутствующие между углеродными плоскостями, также могут ограничивать доступ ионам электролита в межслоевое пространство.

Одним из методов модификации электронной структуры УНМ является введение гетероатомов, в частности, атомов азота, которые создают на углеродной поверхности активные центры [7, 8]. Так, наличие азота замещающего типа способствует повышению электропроводности материала, в то время как пиридиновый и пиррольный

азоты участвуют в создании псевдоемкости за счет обратимых Фарадеевских процессов [9]. В отличие от методов лазерной абляции и электродугового разряда, пиролитический синтез из газовой фазы позволяет получать однородный материал, а также контролировать и задавать параметры целевого продукта путем варьирования условий синтеза (температуры, продолжительности, типа прекурсорной смеси) [10].

В данной работе предложен простой темплатный синтез, позволяющий получать малослойные графеновые фрагменты (МГФ) с деформированными краями, препятствующими формированию конгломератов. Полученные материалы, в том числе допированные азотом, изучены в составе суперконденсаторных сборок на основе неводного электролита – 1.2 М раствора ИЖ тетраэтиламмоний бис(трифторметансульфонил)имида  $N^+Et_4TFSI^-$  в ацетонитриле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Получение МГФ

Синтез МГФ проводили согласно методике [11] в кварцевом реакторе ( $L = 1.5$  м,  $d = 50$  мм), помещенном в трехзонную печь Carbolite TZF 12/100/900. В процессе нагрева до температуры синтеза  $900^\circ\text{C}$  через реактор пропускали азот (200 мл/мин) с целью вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы. После достижения требуемой температуры переключали потоки газа-носителя на формирователе потока и азот (1000 мл/мин) барботировали через склянку Дрекселя с находящимся в ней прекурсором, пары которого разлагались на темплате MgO ( $S_{\text{ВЕТ}} = 140$  м<sup>2</sup>/г), расположенном в центре реактора. Пиридин (>99.8%, “Sigma Aldrich”) использовали как азотсодержащий прекурсор, обеспечивающий формирование азотных функциональных групп на поверхности и в структуре МГФ. С целью варьирования пористых характеристик получаемых материалов пиролиз пиридина проводили в течение 15 (N-МГФ-15), 30 (N-МГФ-30) и 90 (N-МГФ-90) мин. Для изучения влияния гетерозамещения на характеристики суперконденсатора пиролитическим разложением гексана (99.9%, “Реахим”) в течение 15 мин (МГФ-15) получены МГФ, не содержащие атомов азота. Удаление примесей темплата осуществляли путем кипячения полученных материалов в растворе соляной кислоты (10 мас. %) в течение 8 часов с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и сушкой при  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

### Характеризация материалов

Микрофотографии МГФ получали с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100 F UHR/Cs, снабженного анализатором спектров энергетических потерь электронов (EELS), а также корректором и хроматическими aberrациями (Cs). Методом низкотемпературной азотной порометрии определяли пористые характеристики МГФ (анализатор поверхности “Autosorb-1C/MS/TPR”). Перед измерением образец дегазировали при  $250^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Удельную площадь поверхности рассчитывали согласно модели ВЕТ, распределение пор по размерам – ВЖН. Характеризацию поверхностного состава и типа функциональных групп проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС регистрировали на спектрометре “Axis Ultra DLD” (“Kratos Analytical Ltd.”), используя монохроматическое рентгеновское излучение  $AlK_\alpha$  (1486.6 эВ).

### Изучение суперконденсаторныхборок

Для приготовления электродной пасты смешивали МГФ, токопроводящую сажу Super C65 (Shandong GELON LIB Co., LTD), связующее поливинилиденфторид (Arkema), взятых в массовом отношении 8 : 1 : 1. Полученную смесь тщательно перетирали в ступке, переносили в бюкс и добавляли *n*-метилпирролидон (“х.ч.”, Компонент-реактив). После перемешивания на магнитной мешалке в течение 24 ч суспензию наносили на никелевую пену ( $d = 10$  мм), которую использовали в качестве токосъемника, и сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 72 ч. После сушки для улучшения контакта между токосъемником и нанесенным углеродным материалом электроды прокатывали в вальцах (Shandong GELON LIB Co., LTD). Монтажборок проводили в герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ-02М (ЗАО “Спектроскопические системы”) в атмосфере аргона. Для этого электроды пропитывали электролитом, в качестве которого использовали 1.2 М раствор ионной жидкости в ацетонитриле ( $\geq 99.8\%$ , “Sigma Aldrich”) – тетраэтиламмоний бис(трифторметансульфонил)имида  $N^+Et_4TFSI^-$  ( $\geq 99.0\%$ , “Sigma Aldrich”). Данная концентрация обеспечивает наибольшую электропроводность  $N^+Et_4TFSI^-$  в  $CH_3CN$  [12]. После пропитки два симметричных электрода разделяли сепаратором “Whatman” и прессовали в герметичном контейнере coin-cell 2032 с использованием гидравлического пресса.

Изучение суперконденсаторныхборок проводили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряд-разряда (ГЗР). Характеристики суперконденсаторныхборок (удельную емкость, энергию и мощность)

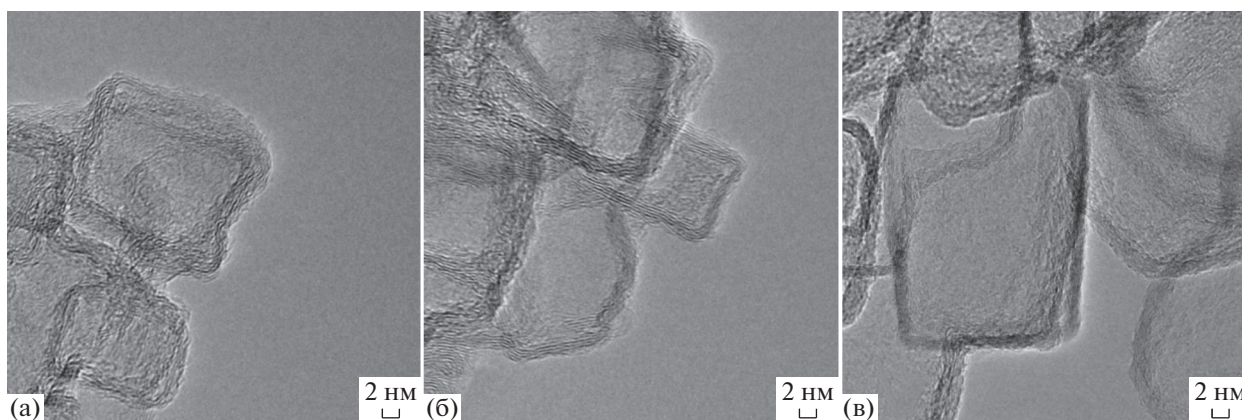


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ МГФ-15 (а), N-МГФ-15 (б) и N-МГФ-90 (в).

рассчитывали по уравнениям, представленным в работе [3].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено (рис. 1), что МГФ представляют собой слоистые структуры, состоящие из стопки нескольких графеновых слоев и повторяющие форму темплата. Наличие различных искривлений на краях углеродных плоскостей снижает агрегацию “чешуек” МГФ и, соответственно, улучшает доступ ионам электролита к внутренней поверхности пор в процессе накопления заряда. Введение азота в структуру материала не приводит к изменению морфологических особенностей, в отличие от углеродных нанотрубок, допирование структуры которых атомами азота, как правило, сопровождается образованием многочисленных перетяжек внутри каналов [13, 14].

Анализ поверхностного состава проводили методом РФЭС. Пиролиз пиридина приводит к формированию на углеродной поверхности различных азотных групп. В обзорных спектрах РФЭС (рис. 2) наблюдаются сигналы углерода (282 эВ), азота (402 эВ) и кислорода (532 эВ). Спектр N1s N-МГФ содержит линии, энергии связи которых соответствуют азоту в пиридиновой (398.1 эВ; N6), пиррольной (399.4 эВ; N5) и замещающей (401.1 эВ; N-G) конфигурациях, а также окисленным формам: N-оксидам пиридина (402.5 эВ), R-ONO (403.8 эВ), R-NO<sub>2</sub> (405.5 эВ) и R-ONO<sub>2</sub> (407.4 эВ) [15] (таблица 1). Общее содержание азота практически не зависит от времени синтеза и составляет 6.2–6.6 ат. %.

С целью изучения влияния допирования атомами азота структуры МГФ на их емкостные характеристики углеродные материалы тестировали в двухэлектродной ячейке типа coin-cell. Форма полученных вольт-амперных кривых (рис. 3а) близка к прямоугольной, характерной для супер-

конденсаторов, механизм накопления заряда в которых основан на электростатической адсорбции ионов электролита в пористой структуре электродов. Наличие небольших обратимых пиков в области потенциалов 2.5–2.8 В указывает на протекание окислительно-восстановительных процессов с участием азотных групп, вносящих вклад в реализацию псевдоемкости. В частности, азот пиррольного и пиридинового типа повышают емкость за счет Фарадеевских реакций, в то время как замещающий азот улучшает электропроводность материала, а также его смачиваемость растворами электролита [16]. Введение азота в структуру МГФ приводит к заметному росту удельной емкости, наибольшее значение которой, рассчитанное при скорости циклирования 5 мВ/с, составляет 123 Ф/г (N-МГФ-15), 93 Ф/г

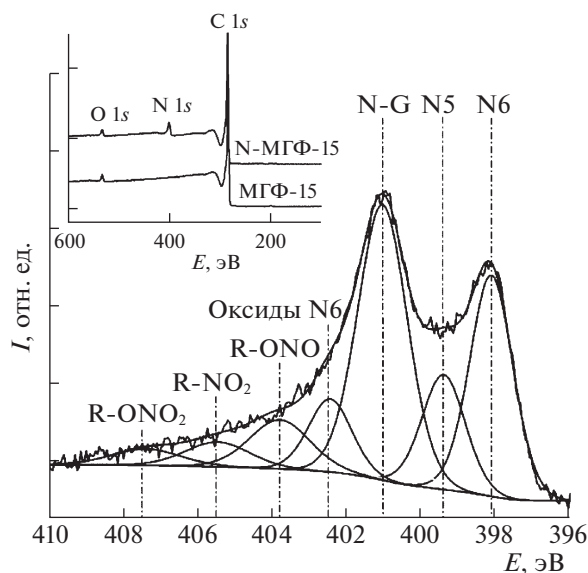


Рис. 2. Обзорные спектры РФЭС и спектр N1s N-МГФ-15.



**Таблица 1.** Поверхностный состав МГФ и N-МГФ, определенный методом РФЭС

Образец	Содержание азотных групп							Элементный состав		
	N6	N5	N-G	Оксиды N6	R-ONO	R-NO <sub>2</sub>	R-ONO <sub>2</sub>	[N]	[C]	[O]
МГФ-15	—	—	—	—	—	—	—	—	98.4	1.6
N-МГФ-15	1.3	0.8	2.8	0.5	0.5	0.3	0.2	6.4	91.8	1.8
N-МГФ-30	1.4	0.8	2.7	0.6	0.6	0.3	0.2	6.6	92.2	1.2
N-МГФ-90	1.7	0.8	2.2	0.5	0.5	0.3	0.2	6.2	92.0	1.7

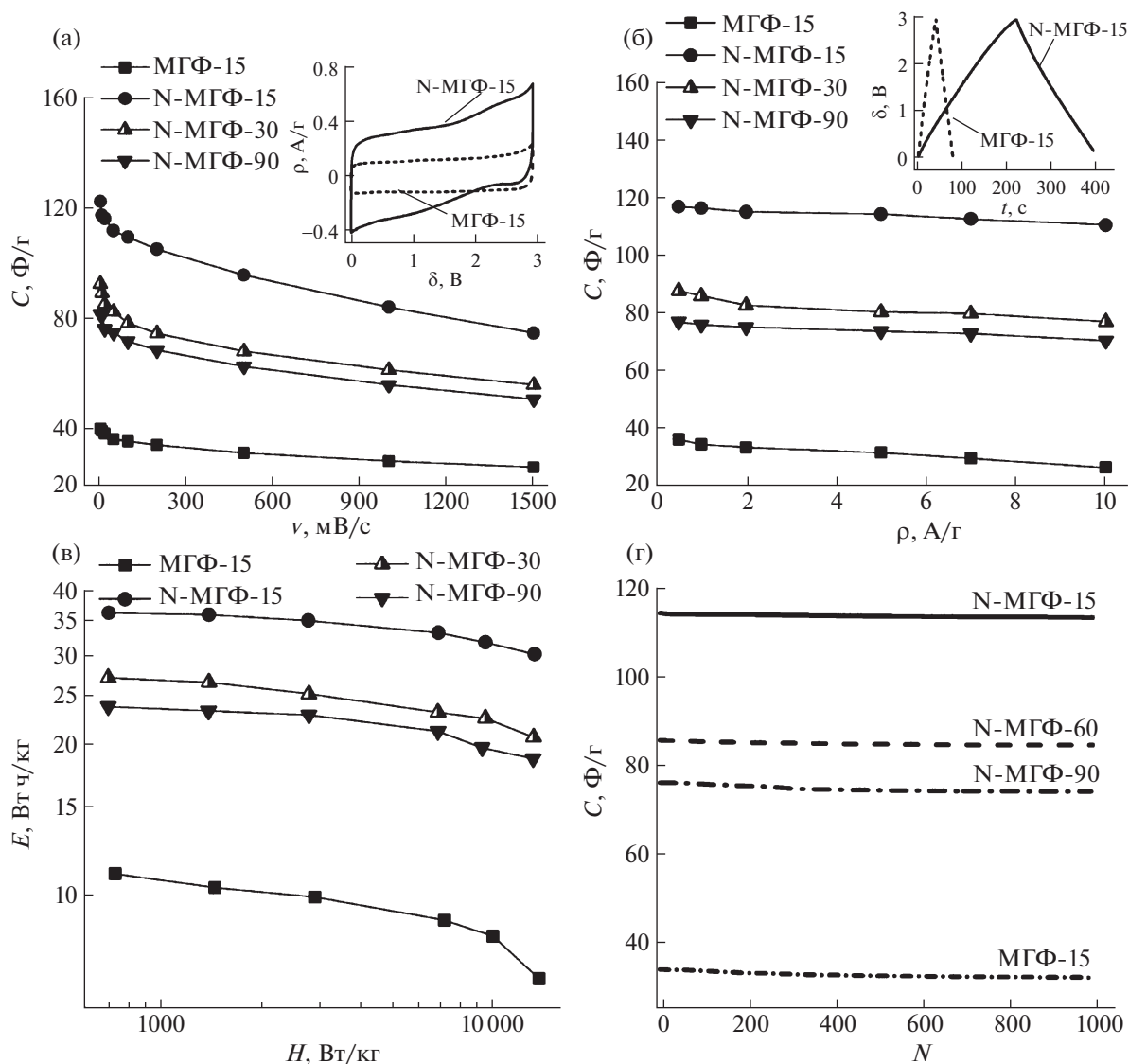
(N-МГФ-30) и 82 Ф/г (N-МГФ-90) и значительно выше емкости недопированных МГФ-15 (41 Ф/г). Снижение емкости с ростом скорости развертки обусловлено уменьшением времени заряда и, соответственно, снижением доли пор, участвующих в формировании двойного электрического слоя, особенно пор сложной морфологии или пор, доступ в которые затруднен. Значения удельной емкости, рассчитанные методом ГЗР, согласуются с данными ЦВА и достигают 36 Ф/г (МГФ-15), 117 Ф/г (N-МГФ-15), 88 Ф/г (N-МГФ-30) и 77 Ф/г (N-МГФ-90) при плотности тока 0.5 А/г (рис. 36). Методом РФЭС установлено, что распределение азотных групп на поверхности N-МГФ, практически не зависит от длительности синтеза. Таким образом, в ряду N-МГФ емкостные параметры определяются главным образом пористыми характеристиками рассматриваемых материалов. Как показано в работе [17], удельная емкость двойнослойного суперконденсатора пропорциональна диэлектрической проницаемости электролита  $\epsilon$  и площади поверхности электрода на границе раздела фаз электрод/электролит  $S$  как  $C = \epsilon S/d$ , где  $d$  – эффективная толщина ДЭС. Методом низкотемпературной азотной порометрии установлено, что удельная площадь поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  падает с ростом времени синтеза с 910 м<sup>2</sup>/г (N-МГФ-15) до 700 м<sup>2</sup>/г (N-МГФ-30) и 560 м<sup>2</sup>/г (N-МГФ-90). Действительно, как показано методом ПЭМ, длительный пиролиз приводит к укрупнению частиц МГФ и росту числа углеродных слоев, обуславливая снижение площади поверхности. Кроме того, наблюдается увеличение среднего размера пор в структуре материала и, как следствие, уменьшение поверхности, доступной для накопления заряда. Несмотря на то, что удельная площадь поверхности МГФ-15 (590 м<sup>2</sup>/г) выше N-МГФ-90, удельная емкость данного материала значительно ниже. Данный факт указывает на то, что введение атомов азота в углеродные слои приводит к формированию активных азотных центров и оказывает определяющее влияние на емкостные характеристики электродного материала.

Энергетические характеристики СК-сборок представлены на диаграмме Рагона (рис. 3в). В отличие от недопированных МГФ, использование азотдопированных материалов позволяет достигать большую удельную энергию, величина которой при плотности тока 0.5 А/г составляет 36.2 Вт ч/кг (N-МГФ-15), 27.0 Вт ч/кг (N-МГФ-30) и 23.7 Вт ч/кг (N-МГФ-90), в то время как для МГФ-15 не превышает 11.1 Вт ч/кг. Рассчитанные в данной работе значения удельной энергии сопоставимы со значениями удельной энергии, полученными для СК на основе N-углеродных нанопен (26.6–63.4 Вт ч/кг [18]), N-графена (36 Вт ч/кг [19]), АУ (19.2 Вт ч/кг [20]), углеродных нанолитов (45.5 Вт ч/кг [21]) и электролитов – ионных жидкостей. Кроме того, СК на основе изученных МГФ и N-МГФ сохраняют высокую электрохимическую стабильность в процессе длительного циклирования в течение 1000 циклов (рис. 3г).

Таким образом, в данной работе показано, что пиролиз пиридина на темплате MgO позволяет получать малослойные графитовые фрагменты с развитой мезопористостью и высоким содержанием азота (6.6 ат. %). Полученные материалы изучены в составе суперконденсаторныхборок на основе неводного электролита – 1.2 М раствора ИЖ N<sup>+</sup>Et<sub>4</sub>TFSI<sup>-</sup> в ацетонитриле. Установлено, что удельная емкость электрода зависит от содержания азота и удельной площади поверхности. В отличие от недопированных структур, введение азота позволяет значительно повысить удельную емкость материала и достичь высокой плотности энергии суперконденсатора за счет комбинации следующих эффектов:

1. Допирование графеновых слоев атомами N приводит к формированию на углеродной поверхности активных азотных центров, которые не только вносят вклад в формирование псевдоемкости, но также повышают электропроводность материала и улучшают смачивание поверхности электрода раствором электролита.

2. Развитая мезопористость N-МГФ улучшает транспорт ионов электролита к внутренней по-



**Рис. 3.** Удельная емкость ( $C$ ) МГФ и N-МГФ от скорости циклирования (а) и плотности тока (б), диаграмма Рагона (в), длительное циклирование ( $i = 2$  А/г);  $E$  – удельная энергия,  $\rho$  – плотность тока,  $\tau$  – время,  $v$  – скорость циклирования,  $N$  – номер цикла,  $\delta$  – потенциал,  $H$  – удельная мощность.

верхности пор и обеспечивает эффективное накопление заряда в процессе формирования ДЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00713 А).

Эта статья посвящается светлой памяти замечательного человека – нашего учителя – академика РАН В.В. Лунина. Вся его жизнь была посвящена служению людям, народному образованию, Московскому университету и химическому факультету. Память о нем навсегда останется в сердцах многих поколений студентов и сотрудников МГУ.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Чернявина В.В., Бережная А.Г., Жихарева Е.А. // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18. № 3. С. 192–198.
2. Баскаков С.А., Баскакова Ю.В., Лысков Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1748.
3. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 294. P. 109851.
4. Ong S.P., Andreussi O., Wu Y. et al. // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 11. P. 2979.
5. Mensah-Darkwa K., Zequine C., Kahol P., Gupta R. // Sustainability. 2019. V. 11. № 2. P. 414.
6. Inagaki M., Konno H., Tanaike O. // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 24. P. 7880.
7. McCreery R.L. // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 7. P. 2646.

8. Terrones M., Ajayan P.M., Banhart F. et al. // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2002. V. 74. № 3. P. 355.
9. Hulicova-Jurcakova D., Seredych M., Lu G.Q., Bandosz T.J. // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. № 3. P. 438.
10. Shah K.A., Tali B.A. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2016. V. 41. P. 67.
11. Savirov S.V., Arkhipova E.A., Ivanov A.S. et al. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 69. P. 7.
12. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 297. P. 842.
13. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Strokova N.E. et al. // Carbon. 2017. V. 125. P. 20.
14. Liu H., Zhang Y., Li R., Sun X. et al. // Carbon. 2010. V. 48. № 5. P. 1498.
15. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I., Savirov S.V. // Electrochim. Acta. 2020. V. 353. P. 136463.
16. Sun L., Tian C., Fu Y. et al. // Chem. – A Eur. J. 2014. V. 20. № 2. P. 564.
17. Frackowiak E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 15. P. 1774.
18. Ramakrishnan P., Shanmugam S. // J. Power Sources. 2016. V. 16. P. 60.
19. Suresh Balaji S., Karnan M., Sathish M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 8. P. 4044.
20. Krause A., Balducci A. // Electrochem. Commun. 2011. V. 13. № 8. P. 814.
21. Zhou D., Wang H., Mao N. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 241. P. 202.

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 546

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОЗОНА В ГАЗОВЫХ СИСТЕМАХ  
ДЕТЕКТОРНЫХ УСТАНОВОК УСКОРИТЕЛЕЙ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

© 2021 г. С. Н. Ткаченко<sup>a,b</sup>, И. С. Ткаченко<sup>a,b,\*</sup>, В. А. Крамаренко<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>b</sup> ООО НВФ “ТИМИС”, Москва, Россия

<sup>c</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия

\* e-mail: timis@timis.ru

Поступила в редакцию 24.08.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Представлены физико-химические расчеты необходимого количества катализатора разложения озона гоппалюм марки ГТТ, перепада давления на его слое в условиях работы газовых систем ускорителей заряженных частиц. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными на примере данных, полученных в газовой системе детекторной установки ATLAS Большого адронного коллайдера. Полученные физико-химические данные позволяют оптимизировать параметры деструкторов – фильтров озона и количество катализатора, необходимого для очистки от озона газовых смесей в детекторных установках ускорителей заряженных частиц.

*Ключевые слова:* катализатор гоппалюм, разложение озона, перепад давления на слое катализатора, деструкторы – фильтры озона, дрейфовый детектор, ускоритель заряженных частиц

DOI: 10.31857/S0044453721030225

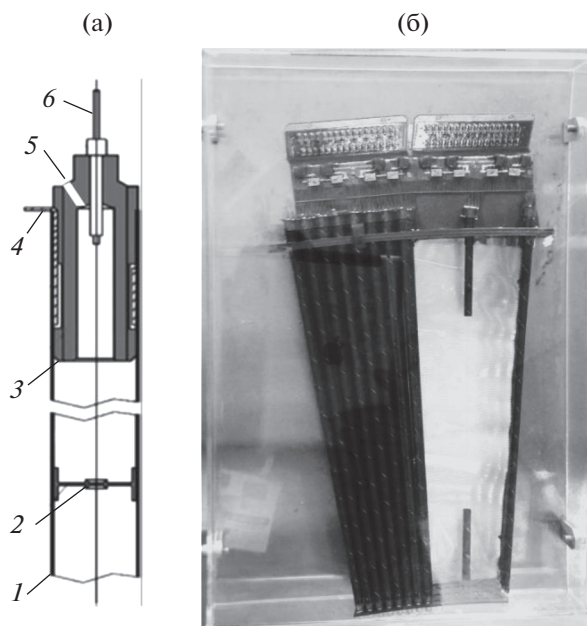
Ускоритель заряженных частиц [1] – класс устройств для получения заряженных элементарных частиц и ионов высоких энергий. К примеру, Большой адронный коллайдер (БАК или LHC) Европейского центра ядерных исследований является самой крупной экспериментальной установкой в мире, где в декабре 2013 экспериментально доказано существование новой элементарной частицы – Бозона Хиггса. В БАК пучки частиц ускоряются в противоположных направлениях и сталкиваются в специальных точках, которые контролируются регистрирующими установками. Одна из них – ATLAS (A Toroidal LHC Apparatus). В установку входят различные типы детекторов [2]. Внутренний детектор установки ATLAS, служит для регистрации координат вторичных частиц, которые образуются в результате столкновений встречных пучков протонов и ядер. Внутренний детектор состоит из пиксельных и стриповых кремниевых многоканальных детекторов (SCT), а также газовых пропорциональных дрейфовых трубок – Transition Radiation Tracker (TRT).

ДЕТЕКТОР TRT И РОЛЬ ОЗОНА  
В ЕГО РАБОТЕ

Газовые пропорциональные детекторы, работающие в дрейфовом режиме, с помощью специ-

альной электроники позволяют регистрировать факт прохождения заряженных частиц и, дополнительно, измерять координаты частиц по времени задержки прихода сигнала. В основе принципа работы пропорционального счетчика лежит процесс лавинного усиления заряда в цилиндрическом электрическом поле [3]. Детектор TRT состоит из 300 000 дрейфовых трубок – “соломинок” (straw) [4–7], представляющих собой тонкостенные трубки, 0.004 м в диаметре и 1.5 м длиной. Внутренняя поверхность трубок покрыта проводящим слоем графита и служит катодом. Каждая трубка заполнена газовой смесью, которая ионизируется при прохождении заряженной частицы.

В дрейфовых детекторах TRT установки ATLAS выбрана газовая смесь на основе аргона (70%) и диоксида углерода (27%). Однако, в детекторах с таким газовым наполнением, в условиях уникально большой светимости БАК, не удается достичь устойчивого пропорционального газового усиления без электрических пробоев. Чтобы добиться стабильной работы детектора без электрических разрядов, выбрана дополнительная 3% электроотрицательная добавка кислорода к газовой смеси. Применение этой смеси позволило достичь стабильной работы детектора в течение



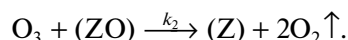
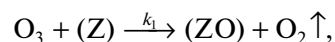
**Рис. 1.** а) схема устройства дрейфовой трубки: 1 – тонкостенная пластмассовая трубка с внутренним проводящим покрытием, 2 – держатель из поликарбоната, центрирующий положение проволочки-анода, 3 – концевая втулка из поликарбоната, 4 – кольцевая пружина и катодный вывод, 5 – газовый канал, 6 – обжимной контакт анодной проволоки; б) фотография макета сборки нескольких дрейфовых трубок для лабораторной установки.

длительного времени эксплуатации детектора, с 2008 года по настоящее время.

Однако, под действием ударной ионизации в лавине заряженных частиц у анода детектора из кислорода образуется озон. В лабораторных условиях, на тестовом стенде [8], концентрация озона в газовой смеси детектора TRT плавно нарастала до 120 ppb. Озон является достаточно стабильным, весьма коррозионно-активным и токсичным веществом. Согласно ГОСТ 12.1.007-76 [9] предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе рабочей зоны составляет 0.1 мг/м<sup>3</sup>, что соответствует 0.05 ppb. Он разрушает конструкционные материалы детектора и газовой системы и является опасным для здоровья обслуживающего персонала. В частности, при разработке и исследовании газовой системы детектора TRT обнаружены дефекты от воздействия озона в газовых подводных трубках детектора. Эти дефекты с течением времени вызвали разрушение пластмассовых соединений газовой системы, нарушение герметичности и выход из строя дрейфовых трубок. Поэтому в такого рода газовых системах [5–8, 10] для разложения озона необходимо применять фильтры со специальным каталитическим материалом. Схема устройства отдельной трубки и фотография макета сборки дрейфовых

трубок для лабораторных испытаний представлены на рис. 1.

**Разложение озона.** Наиболее вероятным считают механизм разложения озона, состоящий из двух последовательных стадий, удовлетворяющих уравнению первого порядка по концентрации озона [11]:



Специальным каталитическим материалом для разложения озона в газовой системе БАК служит катализатор гопталюм марки ГТТ, который входит в число высокоэффективных катализаторов двойного назначения [12, 13].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ

Расчетно-экспериментальные исследования заключались в определении количества и высоты защитного слоя, а также перепада давления (сопротивления) на слое катализатора гопталюм марки ГТТ на основе оксидов марганца, меди, никеля и высокоглиноземистого цемента-талюма, необходимого для эффективного разложения озона в газовой системе детектора TRT установки ATLAS БАК. На основе полученных данных спрогнозирована работа каталитического деструктора при увеличении мощности ускорителя после планируемой модернизации.

**Метод 1.** Газовая система детектора TRT установки ATLAS БАК [8, 14, 15] состоит из нескольких подсистем, которые схематически изображены на рис. 2. Насыпной объем катализатора гопталюм марки ГТТ составляет 0.005 м<sup>3</sup>. Фильтры находятся вне зоны облучения, газовая смесь практически не содержит паров воды. Управление очисткой газов осуществляется в автоматическом режиме.

Измерения концентрации озона в реальной газовой системе сделаны после пуска установки ATLAS и достижения рабочей интенсивности пучков Большого адронного коллайдера энергии 4 ТэВ. При этом уровень величины светимости БАК составлял 2885 мкбар<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, ионизационный ток в модуле барреля TRT [14] достигал 20 нА на 0.01 метра длины отдельной трубки TRT. Газовая смесь в различных экспериментах представлена следующими составами, или 70% аргона (Ar) – 27% углекислого газа (CO<sub>2</sub>) – 3% кислорода (O<sub>2</sub>), или 70% ксенона (Xe) – 27% углекислого газа (CO<sub>2</sub>) – 3% кислорода (O<sub>2</sub>).

Для выяснения динамики накопления озона в газовой системе БАК измерялась его концентрация во времени. Измерения озона проводились непосредственно после выхода газовой смеси из

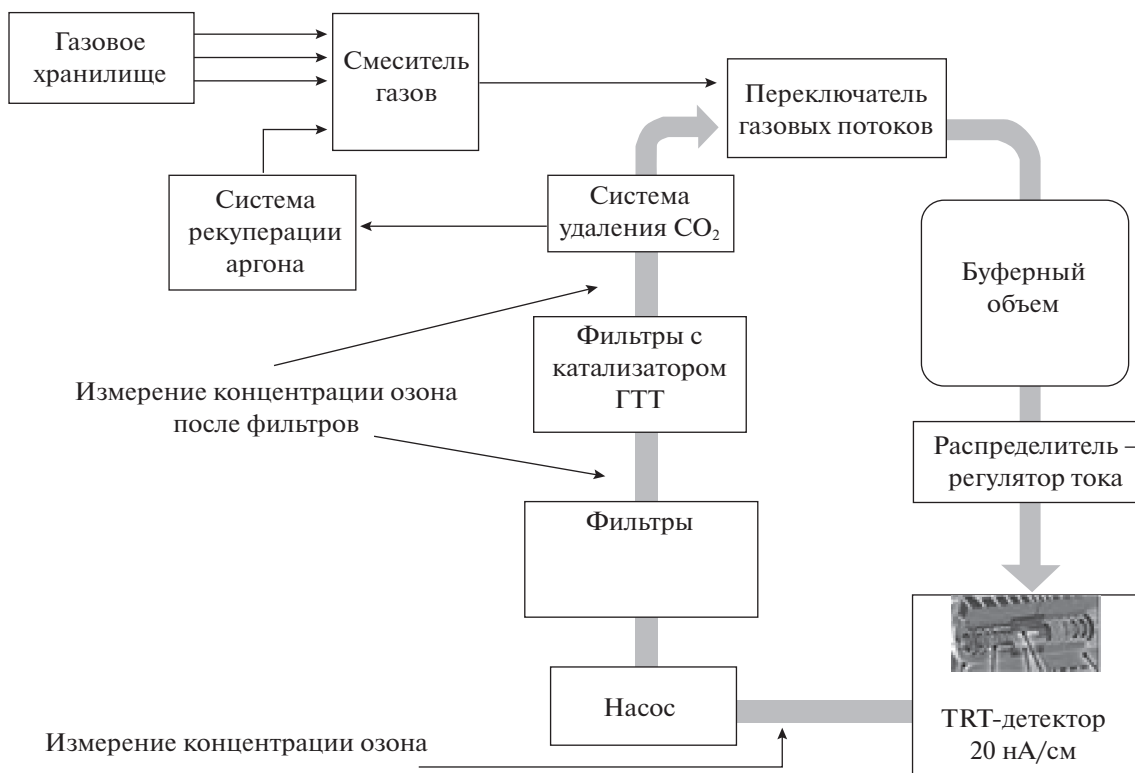


Рис. 2. Схема устройства газовой системы детектора TRT установки ATLAS на встречных пучках БАК.

детектора во время работы БАК на встречных пучках, а также до и после деструктора. Измерения проводились озонометром 106М [16] с диапазоном измерений от 0 до 1000 ppт и погрешностью – 0.01 ppт. Поток газа, отбираемый из системы для измерения озона составлял  $0.0005 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Давление измерялось датчиками “A Lame Acier” [17], погрешность 0.01 бар ( $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ ). Температура и расход газа измерялись датчиками фирмы “Krohne” [18]. Погрешность приборов в измерении температуры  $0.1^\circ\text{C}$ , а в измерении расхода  $0.1$  нормальных  $\text{м}^3/\text{ч}$ . В системе осуществлялась циркуляция газа по замкнутому контуру с потоком  $3.9$  нормальных  $\text{м}^3/\text{ч}$  ( $\text{нм}^3/\text{ч}$ ). Температура составляла  $28.7^\circ\text{C}$ , а давление в деструкторе озона было близко к атмосферному.

**Метод 2.** Разложение озона на катализаторе гопталюм марки ГТТ исследовалось на лабораторной проточной каталитической установке в МГУ имени М.В. Ломоносова. Получены кинетические кривые, называемые озонограммами [8]. Получена зависимость степени превращения (деструкции) озона в зависимости от времени контакта газовой смеси с катализатором для определения эффективной константы скорости процесса разложения озона. В реактор лабораторной установки загружались навески катализатора гопталюм марки ГТТ различной массы – от

$0.018$  до  $0.066 \text{ кг}$ . Взвешивание образцов производилось на электронных аналитических весах “DEMCOM” с точностью  $0.0001 \text{ кг}$ . Эксперименты проводены в сухом потоке газовой смеси при температуре  $28.0^\circ\text{C}$ . Величина расхода газа через реактор составляла  $0.025 \text{ м}^3/\text{мин}$ , что соответствует линейной скорости в лабораторном реакторе  $u_v = 0.30 \text{ м/с}$ . Радиус лабораторного реактора составлял  $0.021 \text{ м}$ . Концентрация озона на входе в реактор –  $2.4 \text{ г/м}^3$ . Время контакта вычислялось по формуле:

$$\tau = 60m\varepsilon/u_v,$$

где  $m$  – масса навески образца, г;  $\varepsilon$  – порозность слоя катализатора;  $u_v$  – расход потока газа через реактор, м/с.

Перепад давления на слое катализатора на лабораторном стенде измерялся с помощью дифференциального манометра “РАСКО” с максимальной шкалой измерения  $40 \text{ кПа}$  и минимальной ценой деления  $1 \text{ кПа}$ . Погрешность дифференциального манометра составляла  $500 \text{ Па}$ .

Полученные исходные параметры и зависимости для дальнейших расчетов для катализатора гопталюм марки ГТТ интерпретировались, исходя из модели проточного реактора в режиме идеального вытеснения и литературных данных [11] о том, что реакция разложения озона в сухом газе



**Таблица 1.** Обозначения и формулы расчета средне-статистических параметров катализатора гоппалюм марки ГТТ в виде экструдатов

Параметр	Обозначение и расчетная формула
Диаметр гранулы катализатора, м	$d'$
Высота гранулы катализатора, м	$H$
Объем одной гранулы катализатора с усредненными размерами, м <sup>3</sup>	$V' = \pi d'^2 H / 4$
Поверхность одной гранулы катализатора с усредненными размерами, м <sup>2</sup>	$S' = \pi r'^2 2 + 2\pi r' H$
Удельная поверхность одной гранулы катализатора с усредненными размерами [21], м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	$a_0 = S' / V'$
Масса одного экструдата, кг	$m'$
Плотность кажущаяся катализатора, кг/м <sup>3</sup>	$\rho_T = m' / V'$
Плотность насыпная катализатора $\rho_n$ , кг/м <sup>3</sup>	$m_{\text{слоя}} / V_{\text{слоя}}$
Порозность слоя катализатора [21]	$\varepsilon = 1 - (\rho_n / \rho_T)$
Удельная внешняя геометрическая видимая поверхность слоя катализатора, отнесенная к кубическому метру гранул [21]*, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	$a = a_0(1 - \varepsilon)$
Удельная внешняя геометрическая видимая поверхность гранул катализатора, отнесенная к массе**, м <sup>2</sup> /кг	$S_{\text{уд}} = a / \rho_n$
Эквивалентный диаметр [20] для зернистого слоя катализатора, м	$d_3 = 4\varepsilon / a$

\* Параметр необходим для методики расчета перепада давления на насыпном слое катализатора.

\*\* Параметр необходим для методики расчета необходимого количества катализатора разложения озона.

подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

**Методика расчета высоты защитного насыпного слоя катализатора.** На основе входной  $C_0$  и выходной  $C$  концентраций озона, а также величины времени контакта  $\tau$  на лабораторной проточной каталитической установке в МГУ имени М.В. Ломоносова определялась эффективная константа скорости реакции разложения озона по формуле:

$$k_3 = \frac{1}{\tau} \ln \left( \frac{C_0}{C} \right). \quad (1)$$

Зная константу скорости реакции, можно оценить высоту защитного слоя катализатора, необходимую для достижения заданной выходной концентрации озона. Так как объем слоя катализатора  $V_{\text{слоя}} = \tau u_v / \rho_\varepsilon$ , и высота цилиндрического

слоя катализатора  $h = \frac{4}{\pi d^2} V_{\text{слоя}}$ , то оценочная минимальная высота защитного слоя:

$$h' = \frac{4}{d^2} \frac{1}{\varepsilon k_3} \ln \left( \frac{C_0}{C} \right) u_v, \quad (2)$$

где  $d$  – диаметр реактора, м;  $k_3$  – эффективная константа скорости разложения озона на катализаторе, с<sup>-1</sup>;  $u_v$  – расход потока газа через реактор м<sup>3</sup>/с;  $\varepsilon = 1 - (\rho_n / \rho_T)$ , ( $\rho_n, \rho_T$  – см. табл. 1). Полученные данные позволили выдать предварительные рекомендации по габаритам макета деструктора озона.

**Методика расчета количества катализатора.** Расчет необходимого количества катализатора для разложения озона проводился на основе формулы, изложенной в монографии [19]:

$$S = \frac{4w}{\gamma v_t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (3)$$

где  $C_0$  – концентрация озона на входе в реактор, г/м<sup>3</sup> или ppm;  $C$  – концентрация озона на выходе из реактора, г/м<sup>3</sup> или ppm;  $w$  – объемная скорость потока газа через реактор, м<sup>3</sup>/с;  $v_t$  – средняя скорость теплового движения молекул озона, м/с;  $S$  – внешняя геометрическая поверхность всех гранул образца катализатора, м<sup>2</sup>;  $\gamma$  – коэффициент активности катализатора в реакции разложения озона.

**Методика расчета перепада давления на насыпном слое катализатора.** Расчет перепада давления на насыпном слое катализатора на единицу длины в турбулентном режиме для катализатора в форме экструдатов проводился [20] по формуле (4).

$$\Delta p / L = \xi_0 u^2 \rho_{\text{смеси}} a / (8\varepsilon^3), \quad (4)$$

где  $\Delta p / L$  – перепад давления на единицу длины, Па/м;  $G$  – массовый расход газа, кг/ч;  $\rho_{\text{смеси}}$  – плотность смеси газов при заданных температуре и давлении, кг/м<sup>3</sup>;  $a$  – насыпная поверхность гранул зернистого слоя, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $u = w / S_d = G / (\rho_{\text{смеси}} S_d)$  – средняя линейная скорость, м/с, где  $S_d$  – полное сечение реактора (сечение без катализатора), м<sup>2</sup>, а  $w$  – не приведенный к нормальным условиям объемный расход газа в деструкторе, м<sup>3</sup>/с;  $u_\varepsilon = u / \varepsilon$  – истинная средняя линейная скорость, м/с [21];  $Re_\varepsilon = u_\varepsilon d_3 \rho_{\text{смеси}} / \mu = (u / \varepsilon) d_3 \rho_{\text{смеси}} / \mu$  – эквивалентный критерий Рейнольдса [22];  $d_3$  – эквивалентный диаметр для зернистого слоя, м;  $\mu$  – динамическая вязкость смеси газов, кг/(м·с) или Па·с;  $\varepsilon$  – порозность зернистого слоя.

Эффективный коэффициент сопротивления  $\xi_0$  определялся [20] по формуле:

$$\xi_0 = 133 / Re_\varepsilon + 2.34. \quad (5)$$

Среднестатистические параметры катализатора гопталоум марки ГТТ в виде экструдатов, необходимые для расчетов, приведены в табл. 1.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно табл. 1 рассчитаны и измерены среднестатистические параметры катализатора гопталоум марки ГТТ в виде экструдатов, используемые в газовой системе детектора TRT установки ATLAS БАК и необходимые для расчета деструктора озона. Они представлены в табл. 2.

Условия работы газовой системы детектора TRT установки ATLAS БАК определялись согласно методу 1. Измерения показали, что после двух часов работы коллайдера на встречных пучках концентрация озона на выходе из детектора TRT установки ATLAS БАК перестала меняться и достигла стационарного значения 40 ppm, что в 800 раз выше предельно допустимой концентрации. Основные исходные экспериментальные параметры газовой системы детектора TRT установки ATLAS БАК, необходимые для расчетов, измеренные согласно методу 1, приведены в табл. 3.

На экспериментальной лабораторной установке на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова, согласно методу 2, получена зависимость степени разложения озона от времени контакта озона с катализатором гопталоум марки ГТТ в сухой газовой смеси. Эффективная константа скорости разложения озона, определенная из этих данных, составила  $k_3, \text{с}^{-1} = 58.4 \pm 9.9$ .

На основе измеренных на лабораторной установке данных произведен оценочный, предварительный расчет высоты защитного слоя катализатора для деструкции озона. Минимальная теоретически рассчитанная высота защитного слоя катализатора согласно формуле (2) на основе параметров табл. 3 составила  $h', \text{м} \approx 0.1 \pm 0.02 \text{ м}$ .

Затем произведены расчеты минимального количества катализатора и перепада давления (сопротивления) на слое катализатора в заданных условиях газовой системы детектора TRT установки ATLAS БАК согласно указанным выше расчетным методикам.

Расчет минимально необходимого количества катализатора проводился по формуле (3). Тепловая скорость движения озона в газе определялась как  $v_t = \sqrt{3kT/m}$ , где  $T$  – температура, К;  $k$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $m$  – масса озона, кг. Согласно расчету в указанных выше условиях,  $v_t \approx 3.5 \times 10^2, \text{м/с}$ . Максимальная видимая геометрическая суммарная площадь поверхности всех гранул катализатора в деструкторе, необходимая для осуществления реакции разложения озона до заданных значений, составила:

**Таблица 2.** Рассчитанные и измеренные среднестатистические параметры катализатора гопталоум марки ГТТ в виде экструдатов

Параметр	Величина	Параметр	Величина
$d', \text{м}$	0.002	$\rho_T, \text{кг/м}^3$	1576
$H, \text{м}$	0.01	$\rho_H, \text{кг/м}^3$	1090
$V', \text{м}^3$	0.000000314	$\epsilon$	0.31
$S', \text{м}^2$	0.00006908	$a, \text{м}^2/\text{м}^3$	1518
$a_0, \text{м}^2/\text{м}^3$	2200	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{кг}$	1.39
$m', \text{кг}$	0.00004948	$d_э, \text{м}$	0.00131

**Таблица 3.** Исходные экспериментально полученные параметры газовой системы детекторов TRT БАК

$C_0, \text{ppm}$	$C, \text{ppm}$	$w, \text{нм}^3/\text{ч}$	$t, \text{°C}$	$\gamma^*$
40	0.050	3.9	28.7	$1.1 \times 10^{-4}$

\* Согласно паспорту качества на катализатор гопталоум [23].

$$S = \frac{4 \times 1.1 \times 10^{-3} (\text{м}^3/\text{с})}{1.1 \times 10^{-4} \times 3.5 \times 10^2 (\text{м/с})} \times \ln \frac{40 (\text{ppm})}{0.050 (\text{ppm})} \approx 0.72 \text{ м}^2.$$

Рассчитанная масса катализатора:

$$m' = S/S_{\text{уд}} \approx 0.5 \pm 0.05 \text{ кг}.$$

С учетом сохранения ресурса работоспособности катализатора в течение 10 лет и предполагаемого в будущие периоды значительного увеличения интенсивности пучков после модернизации БАК и, соответственно, концентрации озона и расхода газовой смеси в газовой системе детектора TRT коэффициент запаса массы катализатора в деструкторе принят равным 11. Тогда масса насыпного слоя катализатора  $m = 5.5 \text{ кг}$ , а объем:

$$V_H = m/\rho_H = 0.00505 \text{ м}^3.$$

Таким образом в деструктор озона необходимо разместить около  $0.005 \text{ м}^3$  катализатора гопталоум марки ГТТ.

Для равномерного течения газа в химических реакторах со стационарным зернистым слоем выполняется следующее соотношение [21]:

$$0.22 \leq u\sqrt{\rho_{\text{смеси}}} \leq 0.44. \quad (6)$$

Необходимо учитывать, что детектор TRT должен работать, используя два разных вышеуказанных состава газа, имеющих разную плотность. Поэтому для выполнения соотношения (6) для обоих составов при атмосферном давлении, можно принять значение  $u\sqrt{\rho_{\text{смеси}}}$  близкое к 0.440. Например, для смеси состава 70% Xe – 27% CO<sub>2</sub> –

**Таблица 4.** Параметры для расчета сопротивления слоя катализатора гоппалюм марки ГТТ

$w$ , нм <sup>3</sup> /ч	$T$ , К	$p$ , бар	$\rho_{\text{смеси}}^{**}$ , кг/м <sup>3</sup>	$G$ , кг/ч	$\mu^*$ , кг/(м с)	$\epsilon$	$a$ , м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	$u$ , м/с
3.90	301.7	1	1.53	5.97	$2.03 \times 10^{-5}$	0.31	1518	0.2

\* Значение из [24].

\*\* При 1 бар.

3% O<sub>2</sub> можно выбрать значение 0.408. В этом случае для режима работы деструктора с равномерным течением газа диапазон запаса  $u\sqrt{\rho_{\text{смеси}}}$  равен 0.032, а линейная скорость будет близка к максимально возможной и составит 0.2 м/с. В случае переключения работы детектора TRT на газовую смесь 70% Ar – 27% CO<sub>2</sub> – 3% O<sub>2</sub> для этой же линейной скорости при плотности смеси в указанных условиях 1.53 кг/м<sup>3</sup> величина  $u\sqrt{\rho}$  составит 0.246. Таким образом в деструкторе озона при линейной скорости газа 0.2 м/с соблюдается режим равномерного течения газа для обеих смесей.

Так как при комнатной температуре и давлении в системе близком к атмосферному не приведенный к нормальным условиям объемный расход газа составлял  $Q = 3.9 \text{ м}^3/\text{ч} = 0.00108 \text{ м}^3/\text{с}$ , то при линейной скорости  $u = 0.2 \text{ м/с}$  площадь сечения деструктора равна  $S_d = Q/u = 0.00542 \text{ м}^2$ . Соответственно диаметр сечения рабочего объема деструктора озона составит  $d = 0.083 \text{ м}$ . Следовательно, при объеме катализатора в деструкторе 0.005 м<sup>3</sup>, высота насыпного слоя определяется как  $h' = V_n/S_d \approx 1 \text{ м}$ .

При диаметре деструктора озона 0.083 м, определенном из условия равномерного течения газа, рассчитанная с учетом длительного ресурса работы катализатора гоппалюм марки ГТТ высота насыпного слоя 1 м существенно больше рассчитанной минимальной высоты защитного слоя катализатора 0.1 м. Это гарантирует снижение концентрации озона в газовой системе детектора TRT установки ATLAS БАК до допустимых значений в течение ресурсного времени эксплуатации.

Для стабильной работы газовой системы ускорителей желательнее, чтобы перепад давления на деструкторе не превышал 10 кПа. Расчет перепада давления (сопротивления) слоя катализатора гоппалюм в заданных условиях, а также с учетом определенной выше необходимой массы катализатора и геометрических размеров деструктора произведен с использованием следующих параметров, табл. 4.

Сопротивление слоя катализатора при заданных параметрах газовой смеси по рассчитанное по формуле (4)  $\Delta p/L \approx 1722 \text{ Па/м}$ , где эквивалентный критерий Рейнольдса [22]  $Re_3 \approx 63.69$  и  $\xi_0 =$

$= 4.43$ . Погрешность около 20%. Таким образом, рассчитанный перепад давления при указанных выше размерах деструктора озона не превышает 10 кПа.

Измеренный на экспериментальной лабораторной установке перепад давления в заданных условиях составил  $2000 \pm 500 \text{ Па/м}$  и подтвердил расчетные данные. При работе деструктора озона в газовых системах ускорителей с давлением, отличающимся от атмосферного, и температурой отличной от комнатной требуется перерасчет сопротивления с поправкой на необходимое давление, температуру и плотность газовой смеси.

После установки деструкторов озона в газовой системе в 2008 г. по настоящее время концентрация озона периодически измеряется на выходе из дрейфового детектора TRT установки ATLAS БАК, а также до и после деструктора озона. На входе в каталитический деструктор стационарная концентрация озона составляла от 40 до 120 ppb. На выходе из деструктора – 30–35 ppb, что с учетом погрешности озонметра 106М практически равно нулю.

Светимость новых и модернизируемых ускорителей заряженных частиц постоянно увеличивается. В частности, к 2028 году после модернизации ожидается увеличение светимости БАК более чем в 10 раз от уровня 2020 года [25]. Концентрация озона также значительно увеличится. Например, при входной концентрации озона до 1000 ppb и аналогичном расходе газовой смеси в деструкторе необходимое количество катализатора гоппалюм [26], согласно формуле (3), увеличится до 0.8 кг для полного разложения озона. Также необходимо учитывать возможное увеличение расхода газовой смеси при модернизации ускорителей, в этом случае требуемое количество катализатора для разложения озона увеличивается пропорционально. Надежная эксплуатация деструктора озона с катализатором ГТТ в течение 12 лет в условиях газовой системы детектора TRT установки ATLAS БАК показало, что при проектировании деструкторов озона коэффициент запаса количества катализатора составляющий 10–11 от рассчитанного теоретически согласно формуле (3) оправдан.

Таким образом установленные на основе теоретических расчетов и лабораторных исследований геометрические размеры насыпного слоя деструктора озона (диаметр  $d = 0.083 \text{ м}$ , высота  $h' = 1 \text{ м}$ ) и необходимое количество катализатора равно 0.005 м<sup>3</sup>, подтверждены и эффективны в реальных условиях работы системы детектора TRT установки ATLAS БАК.

Таким образом, физико-химические расчеты необходимого количества катализатора разложения озона гоппалюм марки ГТТ, высоты его защитного слоя, перепада давления на слое катали-

затора в условиях работы газовых систем ускорителей заряженных частиц подтверждены экспериментальными результатами на примере данных, полученных в газовой системе дрейфового детектора TRT установки ATLAS Большого адронного коллайдера. Каталитическая деструкция озона на катализаторе гоппалюм марки ГТТ является эффективным способом его удаления в газовых системах детекторных установок ускорителей заряженных частиц. Катализатор гоппалюм марки ГТТ успешно предотвращает повреждение озоном дрейфовых детекторов, практически полностью разлагая озон в их газовых системах. Полученные физико-химические данные дали возможность оптимизировать параметры деструкторов – фильтров озона и количество катализатора, необходимого для очистки от озона газовых смесей в детекторных установках ускорителей заряженных частиц. Предложенный расчетно-экспериментальный метод позволяет спрогнозировать характеристики деструкторов с катализатором гоппалюм марки ГТТ для эффективного разложения озона в газовых системах детекторов ускорителей заряженных частиц. Исследования катализаторов типа гоппалюм продолжаются в рамках госзадания “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ”.

Авторы благодарны академику РАН Валерию Васильевичу Лунину за помощь в постановке задач настоящей работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aad G., Abbott B., Abdallah J. et al.* (ATLAS Collaboration)// JINST. 2008. V. 3. S08003. 1–407 P.
2. *Маевский А.С.* Прецизионные измерения характеристик  $B(s)$  – мезонов и их распадов в эксперименте ATLAS: Дисс. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2016. 108 с.
3. *Sauli F.* Principles of Operation of Multiwire Proportional and Drift Chambers// 1977. CERN.77-09. 92 P.
4. *Klyukhin V., Bashindjagian G.L., Basiladze S.G. et al.* ATLAS Technical Proposal for a General-Purpose pp Experiment at the Large Hadron Collider at CERN// CERN. Geneva. 1994. 271 P.
5. *Grishkevich Y., Kramarenko V.A., Larichev A. et al.* (ATLAS TRT Collaboration)// Nucl. Instr. and Meth. in Phys. 2000. A. 449. P. 446.
6. *Abat E., Addy T.N., Akesson T.P. et al.* (ATLAS Collaboration) //JINST. 2008. V.3. P02013.
7. ATLAS Collaboration//CERN-OPEN-2008-020. December. 2008. 1803 P.
8. *Ткаченко С.Н., Крамаренко В.А., Ткаченко И.С.* // 34 Всерос. конф. и семинара “Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии”. М.: МАКС Пресс. 2016. С. 210.
9. ГОСТ 12.1.007-76. М: Стандартиформ. 2007
10. *Маевский А.С., Болдырев А.С., Крамаренко В.А. и др.* // Тез. докл. Ломоносовские чтения. 2014. М.: МГУ имени М.В. Ломоносова.
11. *Голодец Г.И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: Наукова думка, 1977. 360 с.
12. *Голосман Е.З., Дульнев А.В., Ефремов В.Н. и др.* // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 6. С. 487.
13. Распоряжение Правительства РФ от 25 октября 2017 г. № 2345 п. 3. О присуждении премий Правительства Российской Федерации 2017 года в области науки и техники. URL: <http://static.government.ru/media/files/coXqzDhA3vq4TVVtmgm4xBg-Yltf4mCwN.pdf>
14. ATLAS Collaboration. Inner Detector Technical Design Report. V. I & II// CERN/LHCC/97-16 & CERN/LHCC/97-17.1997. 893 P.
15. *Bondarenko V.G., Dolgoshein B.A., Kononov S.P. et al.* // Inst. and Exp. Techniques. 2012. V. 55 (2). P. 161.
16. Ambient Ozone Monitors. URL: <https://twobtech.com/products.html>
17. Precise Pressure Management. Blondelle. URL: <https://www.blondelle.com/en>
18. Измерение расхода (In Russia). URL: <https://ru.krohne.com/ru/pribory/izmerenie-raskhoda>
19. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М.: Московский университет, 1998. 480 с.
20. *Дытнерский Ю.И.* Основные процессы и аппараты химической технологии: 2-е изд. М.: Химия, 1991. 496 с.
21. *Аэров М.Э., Тодес А.М.* Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л.: Химия, 1968. 512 с.
22. *Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З.* Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия. 1962, 841 с.
23. Катализатор разложения озона гоппалюм марки ГТТ. URL: <http://timis.ru/production/catalyst/>
24. *Kestin J., Kobayashi Y., Wood R.T. et al.* // Physica. 1966. V. 32 (6). P. 1065.
25. High-Luminosity Large Hadron Collider. URL: [https://indico.cern.ch/event/512424/attachments/1246970/1855907/HL\\_ESFRI\\_ROADMAP.2016.03.10.pdf](https://indico.cern.ch/event/512424/attachments/1246970/1855907/HL_ESFRI_ROADMAP.2016.03.10.pdf)
26. *Tkachenko S.N., Egorova G.V., Zaloznaya L.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 11. P. 1654.

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 543.422:628.3

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ  
ЛИСТВЕННОЙ И ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ**

© 2021 г. Н. А. Мамлеева<sup>а,\*</sup>, Е. М. Бенько<sup>а</sup>, А. Н. Харланов<sup>а</sup>, А. В. Шумянцев<sup>а</sup>, Д. Г. Чухчин<sup>б</sup>

<sup>а</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, 119992, Россия*

<sup>б</sup> *Северный (Арктический) федеральный университет. Архангельск, 163002 Россия*

*\*e-mail: mamleevana@bk.ru*

Поступила в редакцию 01.08.2020 г.

После доработки 01.08.2020 г.

Принята к публикации 03.08.2020 г.

Представлены результаты сравнительного изучения эффективности использования озона для делигнификации лиственной (осина) и хвойной (сосна) древесины. Физико-химические свойства лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ), полученных при озонировании древесины, исследованы с помощью методов ИК-спектроскопии и термического анализа. Определено содержание лигнина в ЛЦМ. Показано, что делигнификация древесины сопровождается разрушением гемицеллюлоз. С использованием ВЭЖХ определен состав продуктов озонирования. Установлено, что деструкция лигнина осуществляется как за счет реакций с участием молекулярного озона (озонолиза), так и свободно-радикальных процессов. Оптимальный расход озона в процессах делигнификации древесины соответствует ~2 моль O<sub>3</sub>/моль фенилпропановой единицы (ФПЕ) лигнина. Установлено, что по сравнению с осиной эффективность делигнификации сосны ниже, что может быть связано с различием пористой структуры лиственной и хвойной древесины. Показано, что предварительная обработка озном приводит к значительному возрастанию выхода восстанавливающих сахаров в реакциях ферментативного гидролиза древесных субстратов. Сделан вывод о том, что при использовании метода делигнификации озном в процессах получения сахаров при ферментативном гидролизе лиственная древесина как сырье более перспективна, чем хвойная.

*Ключевые слова:* озон, хвойная, лиственная древесина, предобработка, сахара

DOI: 10.31857/S0044453721030146

Разработка способов делигнификации лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) представляет интерес для развития технологий конверсии возобновляемого сырья [1–6]. Древесина – один из перспективных материалов биологического происхождения, основными компонентами которого являются целлюлоза (ЦЛ), гемицеллюлозы (ГЦ) и лигнин (ЛГ), а также небольшие количества экстрактивных веществ. Целлюлоза – самый ценный биоматериал, однако его утилизации мешает присутствие лигнина [7].

Удаление лигнина из структуры растительного полимера позволяет увеличить доступность целлюлозы, что важно для получения целлюлозы и ее переработки в сахара и спирты [3–6]. Использование озона для делигнификации биомассы основывается на его способности активно взаимодействовать с ароматическими структурами, тогда как целлюлоза и гемицеллюлозы относительно устойчивы к воздействию озона. Озон рассматривают как экологически чистый реагент, не оставляющий после себя токсичных соединений, реакции

идут при комнатной температуре, продукты реакций озона экологически безопасны [6].

Прогресс в области синтеза озона, достигнутый в последние годы, привел к существенному снижению стоимости озона [8] и, закономерно, к возрастанию интереса к методу озонной обработки биомассы. К настоящему времени в мире накоплен большой экспериментальный материал по взаимодействию растительной биомассы с озном. Показана перспективность озонирования для делигнификации растительного сырья и экономическая целесообразность этого метода для последующего получения сахаров и биоэтанола [5, 6]. Однако, теоретические основы метода делигнификации озном до сих пор не разработаны.

В течение последних 15 лет на химическом факультете МГУ имени Ломоносова, под руководством академика РАН проф. В.В. Лунина проводились исследования, направленные на поиск оптимальных условий озонирования, позволяющих снизить расход озона и увеличить выход це-

левых продуктов биоконверсии растительного сырья. В основе этого подхода лежит поиск закономерностей превращения разных видов растительной биомассы при обработке озоном; особое внимание обращено на установление взаимосвязи между основными характеристиками поглощения озона и эффективностью делигнификации биомассы.

Материалы, полученные при обработке биомассы озоном, исследованы с помощью различных физико-химических методов (УФ-, ИК-, КР-спектроскопия, рентгеновская дифракция [9–13], термический анализ [14, 15] электронная микроскопия [10, 16]. Определено содержание лигнина (ЛГ) в озонированных образцах [9–11, 17], а также степень полимеризации (СП) и молекулярно-массовое распределение целлюлозы, полученной из озонированной древесины [9, 11]. С использованием метода ВЭЖХ исследованы водорастворимые продукты озонирования биомассы [17–19]. В работах [20, 21] проведено тестирование озонированных ЛЦМ в реакциях ферментативного гидролиза в сахара и установлено, что предварительная обработка озоном многократно увеличивает степень конверсии биомассы в сахара. Показана возможность проведения глубокой делигнификации растительной биомассы обработкой озоном [9, 11]. На основании многочисленных экспериментальных данных установлены оптимальные условия озонирования [12, 13, 20, 21].

В данной работе представлены результаты сравнительного изучения физико-химических свойств ЛЦМ, полученных из озонированной лиственной и хвойной древесины – двух видов биомассы, отличающихся друг от друга разным составом и строением структурных компонентов. Авторы работы ставили своей задачей установить основные свойства биоматериала, определяющие эффективность делигнификации, что необходимо при разработке современной технологии конверсии растительного сырья с применением озона.

Проведено сопоставление результатов изучения свойств ЛЦМ, полученных из образцов озонированной древесины осины и сосны, что позволило установить особенности и общие закономерности процесса делигнификации древесины разного строения. Приведены зависимости поглощения озона от времени обработки, содержание ЛГ в озонированных материалах, состав водорастворимых продуктов озонирования; представлены ИК-спектры и результаты термического анализа озонированных образцов, а также данные по ферментации древесины в сахара до и после обработки озоном.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали опилки древесины осины (*Populus tremula*) и сосны (*Pinus silvestris*) с размером ча-

стиц от 0.315 до 0.63 мм с содержанием воды 53–55% (осина), 60–63% (сосна) относительно массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.). Озонирование образцов проводили в проточной системе в реакторе с неподвижным слоем при 25°C. Подробно методика озонирования и способ расчета количества поглощенного озона на 1 г а.с.д. ( $Q_t$ , ммоль/г) приведены в [11, 18]. Озонированные образцы древесины промывали водой, раствор анализировали методом ВЭЖХ; полученный ЛЦМ высушивали на воздухе и изучали методами ИК-спектроскопии, термического анализа и исследовали в реакции ферментативного гидролиза.

Количество кислотонерастворимого лигнина (КНРЛ) и кислоторастворимого лигнина (КРЛ) в древесине и ЛЦМ определяли по методике [22]. Общее количество лигнина в исходном образце ( $ЛГ_0$ ) и количество остаточного ЛГ в ЛЦМ ( $ЛГ_{03}$ ) в образце определяли в %/ на 1 г а.с.д. как сумму КНРЛ и КРЛ. Степень делигнификации (СД) при озонировании рассчитывали из соотношения:  $СД, \% = (ЛГ_0 - ЛГ_{03}) \times 100 / ЛГ_0$ .

Стехиометрический коэффициент  $A$  (моль  $O_3$ /моль ФПЕ), соответствующий количеству молей озона, израсходованных на окисление фенолпропановой единицы (ФПЕ) ЛГ, рассчитан из соотношения:  $A = Q_t / (ЛГ_0 - ЛГ_{03}) / M_{ФПЕ}$ , где  $M_{ФПЕ}$  – молярная масса гваяцильной субъединицы лигнина сосны (190 г/моль) или сиренгиловой субъединицы лигнина осины (210 г/моль) [7].

Термический анализ образцов проводили на синхронном термоанализаторе Netzsch 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром NETZSCH 409 AOELOS [14, 15].

Спектры ИК-ДО образцов ЛЦМ регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker) с приставкой диффузного отражения. Полученные спектры отражения преобразовывали в единицы Кубелки–Мунка ( $F(R)$ ) [11, 12].

Анализ водорастворимых продуктов озонирования выполняли на жидкостном хроматографе Agilent 1100 с УФ-детектором (195 нм) и колонкой Rezex ROA [18].

Ферментативный гидролиз осуществляли с помощью коммерческого препарата целлюлазного комплекса *Trichoderma Viride* по методике [20].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены данные по поглощению озона образцами древесины осины и сосны. Видно, что количество поглощенного озона ( $Q_t$ ) в зависимости от продолжительности озонирования древесины осины и сосны описывается одной кривой, постепенно выходящей на насыщение.



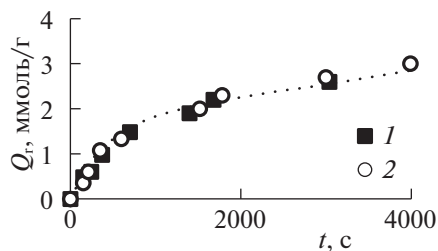


Рис. 1. Кинетические зависимости поглощения озона образцами древесины осины (1) и сосны (2).

### Содержание лигнина

На рис. 2а представлены результаты определения содержания лигнина в исходных образцах древесины сосны и осины и в озонированных образцах. Установлено, что в исходном образце древесины сосны содержится 28.5% КНРЛ и 0.9% КРЛ, а общее содержание лигнина (ЛГ<sub>0</sub>) составило 29.4%. Для древесины осины получены соответственно 25.3% КНРЛ и 0.6% КРЛ, 25.9% ЛГ<sub>0</sub>. Эти значения согласуются с данными по содержанию лигнина в хвойной и лиственной древесине [23]. Из зависимости общего содержания ЛГ от удельного поглощения озона для древесины осины и сосны видно, что в обоих случаях зависимости имеют линейный участок. Полученные данные показывают, что на этом этапе озонирования ( $Q_r < 1.3 - 1.4$  ммоль/г для древесины сосны и осины) озон расходуется в основном на деструкцию ЛГ. Этот интервал значений  $Q_r$  соответствует подъему на кривой поглощения озона (рис. 1).

На рис. 2а также представлена доля КРЛ для разных значений  $Q_r$ . Если для исходного образца доля КРЛ от общего количества составила 2–3%, то для озонированных образцов она достигает 9–13%, причем в случае древесины сосны значения выше. Этот результат указывает на существова-

ние разных направлений деструкции ЛГ в биомассе при озонировании. Очевидно, что по мере увеличения продолжительности озонирования идет процесс модифицирования части ароматических структур кислородсодержащими группами с образованием ароматических соединений, растворимых в кислоте.

Как видно из рис. 2б, степень делигнификации (СД) для ЛЦМ из озонированной древесины сосны достигает 40%, а для древесины осины – 60%. На линейном участке СД составляет 37 и 53% соответственно. На рис. 2 также представлены данные по расходу озона на структурную единицу ЛГ, прореагировавшего с озоном. На начальном участке в обоих случаях значение стехиометрического коэффициента  $A$  составило ~2 моль  $O_3$ /моль ФПЕ. При более высоких значениях  $Q_r$  расчетный коэффициент  $A$  возрастает до 4–5 моль  $O_3$ /моль ФПЕ. Вероятно, в этих условиях озон расходуется не только на деструкцию ароматики, но и на процессы окисления других функциональных групп окисленного озонем ЛЦМ.

### ИК-спектры

На рис. 3 приведены ИК-ДО-спектры исходной биомассы и образцов ЛЦМ озонированной древесины. Основные изменения значений  $F(R)$  в спектрах озонированных образцов наблюдаются в области скелетных колебаний ароматического кольца, карбонильных и карбоксильных групп. Для древесины осины (рис. 3а) интенсивность полос при 1508 и 1595  $cm^{-1}$ , относящихся к скелетным колебаниям ароматики [24], в спектрах озонированных образцов уменьшаются. Полосу 1650  $cm^{-1}$  относят к валентным колебаниям  $C=O$ -групп, конъюгированных с ароматическим коль-

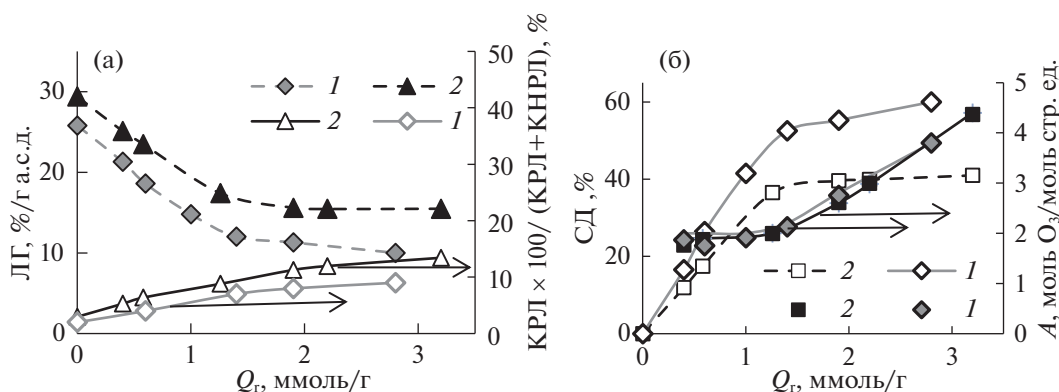


Рис. 2. Содержание ЛГ в озонированных ЛЦМ и доля КРЛ от общего содержания ЛГ (а), стехиометрический коэффициент  $A$  и степень делигнификации (СД) (б) в зависимости от удельного поглощения озона ( $Q_r$ ) при озонировании древесины осины (1) и сосны (2).

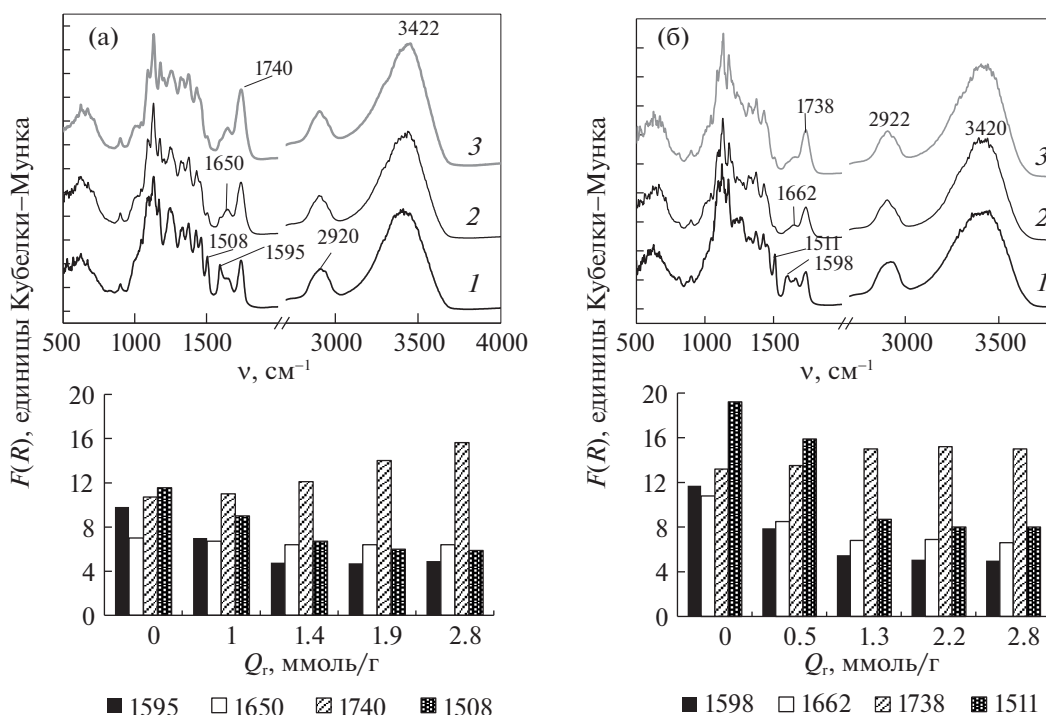


Рис. 3. ИК-ДО-спектры (сверху) и зависимости интенсивности полос в ИК-ДО-спектрах ЛЦМ из озонированной древесины осины (а) и сосны (б) от  $Q_r$ .

цом [24]. По мере увеличения  $Q_r$  интенсивность полосы немного уменьшается.

Данные ИК-спектров показывают, что разрушение ароматики наблюдается при всех значениях  $Q_r$ , но преобладает при  $Q_r \leq 1.4$  ммоль/г; по мере увеличения  $Q_r$  заметно возрастает интенсивность полос при 1740  $\text{cm}^{-1}$  С=О- и карбоксильных групп с алифатическими заместителями [24], изменяется контур спектра в области валентных С–Н-колебаний (2850–3000  $\text{cm}^{-1}$ ) (спектры 2, 3). 3420  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания ОН- групп, связанных водородной связью [24]. С увеличением  $Q_r$  положение полосы сохраняется.

Аналогичные изменения ИК-спектра наблюдаются и для древесины сосны: уменьшается интенсивность колебаний ароматики (1511 и 1598  $\text{cm}^{-1}$ ) и полосы 1662  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания С=О, конъюгированных с ароматическим кольцом), возрастает интенсивность полосы 1738  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3б). По данным ИК-спектров, основное отличие превращений древесины сосны от древесины осины при обработке озоном состоит в относительно небольшом возрастании  $F(R)_{1738}$  (С=О-колебания в карбоксильных и карбонильных группах с алифатическими заместителями) при высоких значениях  $Q_r$ . На спектрах 2 и 3 (рис. 3б) видно, что по сравнению с рис. 3а контур этой полосы расширен. С помощью деконволюции ИК-спектра на компоненты Лоренца по-

казано [12], что при  $Q_r \geq 2$  ммоль/г присутствуют компоненты с максимумами 1750–1765  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к группам С=О с кислородсодержащими алифатическими заместителями. По мере увеличения  $Q_r$  были отмечены [12] полосы при 1690–1700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) альдегидов и карбоксильных групп с ароматическим заместителем [24].

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтвердили, что деструкция ароматических структур древесины происходит, в основном, на начальных этапах озонирования. При высоких расходах озона на поверхности ЛЦМ присутствуют кислородсодержащие алифатические структуры, которые в случае древесины сосны представляют собой продукты более глубокого окисления по сравнению с осиной.

### Термический анализ

На рис. 4 приведены кривые ДТГ образцов ЛЦМ из озонированной древесины осины и сосны. На кривых ДТГ видны максимумы при 88–90 $^{\circ}\text{C}$ , соответствующие потере физически сорбированной воды. Второй максимум кривой ДТГ соответствует термодеструкции основных структурных компонентов древесины. Термическое разложение ГЦ, ЦЛ и ЛГ происходит в интервалах 225–325, 305–375 и 150–500 $^{\circ}\text{C}$  соответственно [5, 25, 26]. Плечо в области 280 $^{\circ}\text{C}$  на кривой ДТГ рис. 4а относят к термодеструкции гемицел-

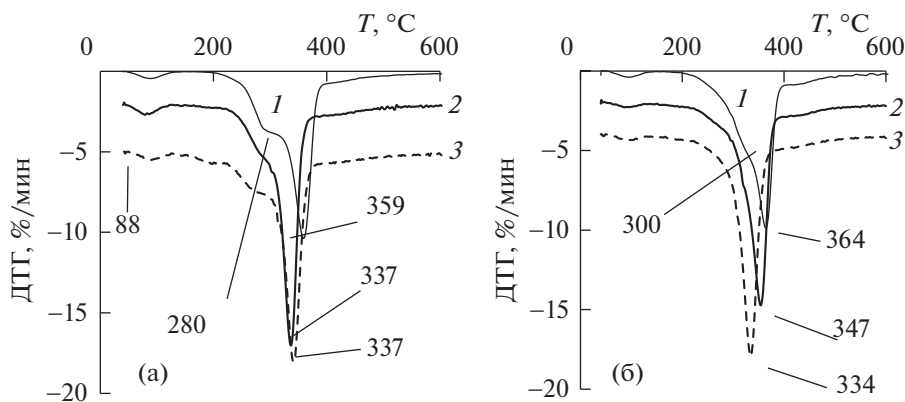


Рис. 4. ДТГ-кривые образцов древесины осины (а) и сосны (б);  $Q_r = 0$  (1), 1.4 (2) и 2.8 ммоль/г (3).

люлоз, состоящих в древесине осины, в основном, из ксилана [25], а его заметное уменьшение при  $Q_r = 1.4$  ммоль/г свидетельствует о разрушении ГЦ. При  $Q_r = 2.8$  ммоль/г на кривой ДТГ видны области (при 180 и 260°C) термической деструкции продуктов окисления древесины осины озоном.

Понижение температуры термодеструкции ЛЦМ при уменьшении содержания ЛГ (наиболее термически устойчивого компонента ЛЦМ), а также разрушение ГЦ наблюдается и для древесины сосны (рис. 4б). Так, плечо при 300°C термодеструкции ГЦ, состоящих в древесине сосны, главным образом, из глюкоманнана [25], уже при поглощении первых порций озона у озонированных образцов отсутствует.

Рисунок 5 демонстрирует понижение температуры максимума на кривой ДТГ ( $T_{max}$ ) по мере ее делигнификации озоном. Для осины при увеличении  $Q_r$  до 2.8 ммоль/г идет постепенная деструкция ЛГ, разрушение аморфной части полисахаридов и уменьшение их содержания с образованием термически неустойчивых продуктов окисления древесины осины озоном.

В случае древесины сосны при  $Q_r > 1.4$  ммоль/г деструкция ЛГ практически прекращается (содержание ЛГ 17–18%) (рис. 2а). Так как аморфизация целлюлозы понижает термическую устойчивость ЛЦМ [26], а повышение степени кристалличности, наоборот, приводит к повышению термической устойчивости биомассы [5], то наблюдающееся на рис. 5 резкое снижение  $T_{max}$  можно объяснить аморфизацией целлюлозы при озонировании биомассы. Показано [11], что делигнификация древесины сосны при обработке озоном сопровождается уменьшением степени полимеризации (СП) целлюлозы. Так, по мере повышения  $Q_r$  до 3.0 ммоль/г значение средней степени полимеризации целлюлозы понизилось до 500 по сравнению с СП целлюлозы исходного

образца (СП 760). Уменьшение СП целлюлозы в ходе озонирования биомассы происходит в результате модифицирования ЦЛ и не может не сопровождаться возрастанием размеров аморфных областей целлюлозного волокна.

Наблюдаемое различие термодеструкции озонированных образцов, полученных из древесины осины и сосны, связано с особенностями строения древесины. По данным [27], в лиственной древесине лигнин, в основном, связан с гемицеллюлозами и менее 17% ЛГ ковалентно связано с ЦЛ. В хвойной древесине до 50% целлюлозы ковалентно связано с ЛГ. Последнее обстоятельство осложняет удаление малодоступного ЛГ в хвойной древесине; при длительном озонировании происходит модифицирование доступной озону целлюлозы, которое приводит к нарушению ее надмолекулярной структуры и понижению термической устойчивости.

В работах [14, 15] представлены результаты анализа масс-спектров неконденсируемых продуктов пиролиза озонированных ЛЦМ. Отмечено образование ряда соединений ( $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , формальдегид), характерных для пиролиза

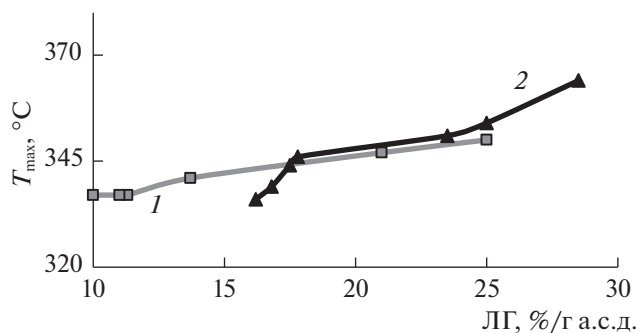
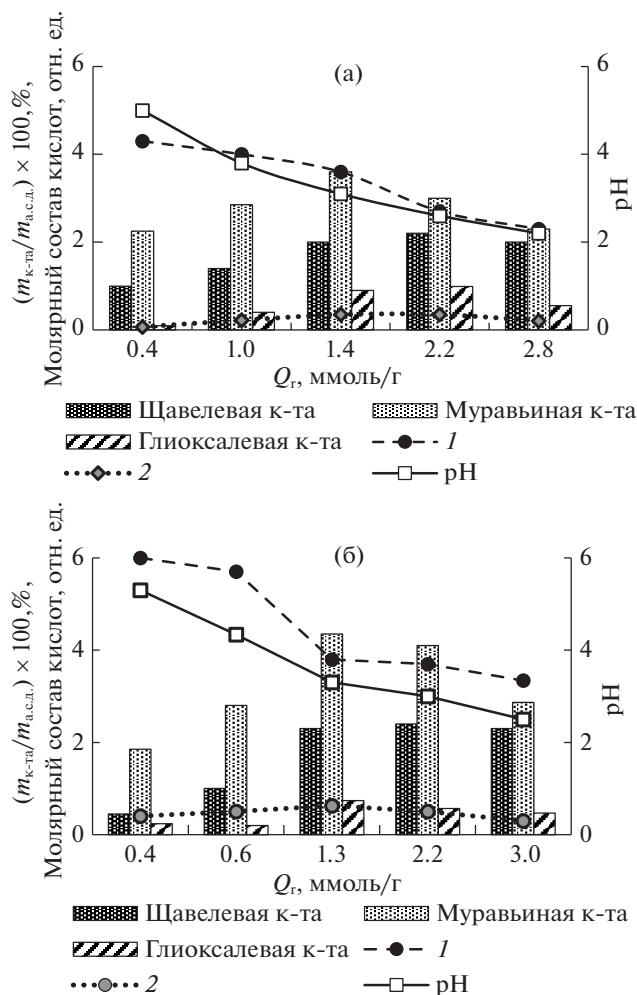


Рис. 5. Температура максимума на кривой ДТГ при различном содержании ЛГ в образцах осины (1) и сосны (2).



**Рис. 6.** Профиль содержания кислот в водорастворимых продуктах озонирования, и pH контактных растворов при озонировании древесины сосны (а) и сосны (б). Молярное отношение муравьиная/щавелевая (1) и глиоксалева/щавелева кислота (2) в зависимости от удельного поглощения озона.

биомассы. На основании данных по выходу продуктов пиролизической деструкции сделан вывод, что эффективность делигнификации древесины сосны выше, а количество продуктов окисления в озонированных образцах из лиственной древесины ниже, чем для ЛЦМ, полученных озонированием хвойной древесины. Результаты анализа масс-спектров согласуются с данными ИК-спектроскопии и термогравиметрии [14, 15].

**ВЭЖХ-анализ продуктов озонирования**

Отмечено [11, 18], что в продуктах озонирования древесины присутствуют муравьиная, щавелевая и глиоксалева кислоты, которые относят к продуктам деструкции ароматических систем ЛГ по механизму озонлиза [28]. В результате озонирования значение pH контактных растворов падает до 2.5–2.6 по мере увеличения  $Q_r$  (рис. 6), в то

время как pH контактного раствора исходной древесины составляет 5.6–5.7. На рис. 6 данные по составу кислот при различных значениях удельного поглощения озона приведены в процентах на 1 г а.с.д. древесины. Зависимости количества муравьиной и глиоксалева кислот характеризуются выраженным максимумом. Содержание щавелевой кислоты практически выходит на насыщение. Наблюдаемые зависимости объясняются сочетанием двух процессов – образования кислот и их окисления озоном. В интервале  $Q_r$  от 0.4 до 3.0 ммоль/г в случае сосны молярное отношение муравьиная/щавелевая уменьшается от 6.0 до 3.3 (кривая 1 рис. 6б), для сосны – от 4.3 до 2.3 (кривая 1, рис. 6а). Соотношение глиоксалева/щавелева кислота также уменьшается (кривая 2 рис. 6а, 6б), проходя через небольшой максимум. Наблюдаемые зависимости объясняются постепенным окислением кислот озоном. Глиоксалева кислота окисляется в щавелева кислота, а муравьиная и щавелева кислоты окисляются до  $CO_2$  и  $H_2O$  [29]. Константы скоростей окисления кислот озоном уменьшаются в ряду: муравьиная ( $k = 30$  л/(моль с)), глиоксалева ( $k = 0.2$  л/(моль с)), щавелева ( $k = 10^{-2}$  л/(моль с)) [29, 30].

Следует отметить более высокое содержание продуктов озонлиза в случае сосны, так как степень делигнификации, как показано на рис. 2, ниже, чем СД древесины сосны. При  $Q_r > 1.3$  ммоль/г, когда степень делигнификации древесины сосны уменьшается на 8%, а древесины сосны на 3%, соотношение количества муравьиной и щавелева кислот в случае сосны уменьшается, а в случае древесины сосны практически постоянно. Повидимому, этот результат свидетельствует о наличии проблем диффузионного характера в процессе окисления озонированных продуктов озонлиза ЛГ в хвойной древесине.

**Ферментативный гидролиз**

На рис. 7 представлен выход восстанавливающих сахаров (ВС) – продуктов ферментативного гидролиза образцов древесины, – в зависимости от продолжительности озонирования. Предобработка озонированием позволяет значительно повысить реакционную способность растительных субстратов. Отмечено многократное по сравнению с исходным образцом, увеличение начальной скорости реакции и предельного выхода сахаров за 48 ч гидролиза ( $BC_{48}$ ) [21]. Так, необработанные озонированием опилки сосны и сосны при гидролизе дают ~40 мг/г ВС, а озонированные ~300 мг/г.

Как видно из сопоставления кривых 1 и 2 с кривой поглощения озона (кривая 3 рис. 7), область роста реакционной способности озонированных образцов соответствует удалению лигнина из древесины. Удаление лигнина и связанных



с ним гемицеллюлоз повышает доступность целлюлозы, и ферментативные реакции протекают быстрее и более глубоко. Этот результат согласуется с данными, полученными другими методами. Как отмечалось ранее, уменьшение реакционной способности ЛЦМ при длительной обработке озоном может быть связано и с рядом других причин, например, ингибирующим действием продуктов окисления ЛГ и ГЦ [31], структурными изменениями в клеточной стенке [16]. В любом случае, с точки зрения повышения эффективности ферментативного гидролиза, кратковременная обработка озоном более предпочтительна.

### Взаимодействие озона с древесиной

Многочисленные экспериментальные данные показали [3–6, 9–11, 17–21], что наиболее значимыми параметрами озонирования являются содержание воды в образце и количество поглощенного озона. Содержание воды в образце влияет на скорость реакции биомассы с озоном, а количество поглощенного озона определяет степень делигнификации и, в конечном счете, выход сахаров в ферментативной реакции. Наблюдаемые закономерности обусловлены двумя процессами — набухания лигноцеллюлозного материала в воде, приводящего к увеличению внутренней поверхности и повышению доступности поверхностных реакционных центров субстрата, и диффузии озона к поверхностным реакционным группам в порах субстрата. Значения точки насыщения волокна (ТНВ) для обоих видов древесины равны (30% [4]), а содержание воды, при котором скорость поглощения озона максимальна, для древесины составляет от 50 до 60% [17–19].

При содержании воды выше ТНВ рассматриваемая система характеризуется наличием двух границ раздела: первая находится на границе газ — “свободная” вода. Здесь происходит переход  $O_3$  из газовой фазы в воду. Концентрация озона в воде в начальный момент времени определяется константой Генри. Озон диффундирует ко второй межфазной границе (вода—полимер), находящейся в “связанной” воде, где и осуществляются превращения субстрата.

Таким образом, в реакциях с древесиной принимает участие, главным образом, озон, растворенный в воде, присутствующей в клеточной структуре древесины [3–6]. Молекулярный озон вступает в реакции электрофильного циклоприсоединения с последующим раскрытием ароматического кольца [28, 30, 32, 33]. Этот механизм (озонолиз) считают основным при окислении озоном модельных соединений лигнина [34]. Он характеризуется образованием продуктов озонлиза —  $C_1$ - и  $C_2$ -кислот и, по-видимому, реализу-

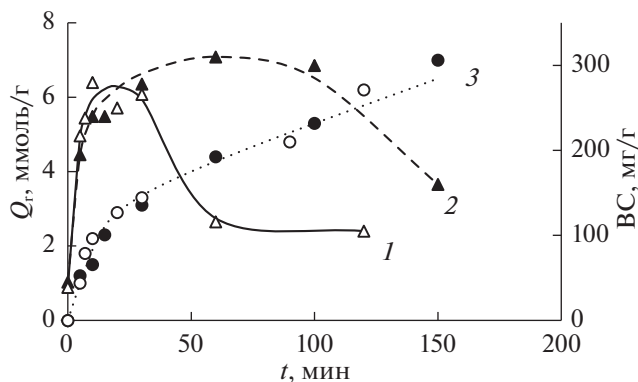


Рис. 7. Зависимость выхода сахаров (ВС) в реакциях ферментативного гидролиза древесины сосны (1) и осины (2) от продолжительности озонирования. Кинетические кривые поглощения (3) озона образцами древесины сосны (○) и осины (●).

ется и при взаимодействии озона с лигнином в древесине. Реакции электрофильного присоединения полагают основным механизмом деструкции  $\beta$ -O-4 связей лигнина [34]. Протекают и другие реакции, такие как гидроксильное конифероловых и паракумаровых структур или окислительная деструкция метоксильных групп лигнина [28]. Возможен и другой механизм, предполагающий основным направлением реакции образование феноксильных радикалов с последующим раскрытием ароматического кольца и образованием непредельных кислот, альдегидов, пероксидных соединений [30]. Известно [2, 32], что лигнин деструктурирует и под действием  $OH^\bullet$ -радикалов.

Взаимодействие  $O_3$  с молекулами воды приводит к генерации  $OH^\bullet$ -радикалов; соотношение концентраций молекулярного озона и радикалов зависит от pH среды [32, 34, 35], причем выход радикалов заметно возрастает при  $pH > 3$  [34]. С учетом того, что на начальных стадиях озонирования pH контактного раствора составляет 5.6, участие радикалов в процессе окисления субстрата вполне возможно. В ходе озонирования pH понижается вследствие накопления в порах биомассы продуктов озонлиза, поэтому вклад радикальных процессов снижается, и реакции с участием молекулярного озона становятся доминирующими. По-видимому, в реакции с биомассой вступают также продукты реакций  $O_3$  с ароматическими структурами ( $H_2O_2$ ,  $HO_2^\bullet$ -радикалы [28, 30]).

В области наиболее эффективной делигнификации древесины стехиометрический коэффициент составляет 2 моль  $O_3$ /моль ФПЕ. Согласно схеме озонлиза [28], на окисление одного моля фенольного соединения, моделирующего лиг-

нин, требуется 3 моля  $O_3$ . В рассмотренном случае стехиометрический коэффициент понижен, так как деструкция ароматического кольца происходит вследствие комбинации реакций молекулярного озона с радикальными процессами.

Взаимодействие озона с древесиной протекает в аморфных областях лигноуглеводного комплекса, состоящего из полисахаридов и лигнина. Будучи наиболее реакционноспособной частью структурной организации, доступные реагенту ароматические структуры разрушаются в первую очередь.

Лигнин лиственной древесины содержит гваяцильные и сиренгильные структурные субъединицы, лигнин хвойной древесины на ~90% состоит из гваяцильных структур [7]. Известно, что в ряду соединений гваякол – 2,6-диметоксифенол, моделирующих соответственно гваяцильные и сиренгильные остатки, константы скорости реакции с озоном различаются на несколько порядков:  $10^5$  и  $>10^7$  л/(моль с) – для гваякола и сиренгола соответственно [36]. Однако кинетические кривые поглощения озона для древесины сосны и осины практически совпадают (рис. 1). Наблюдаемая зависимость объясняется тем, что окислительная деструкция лигнина сопровождается реакциями озона с продуктами окисления, идентичными в обоих случаях, а также реакциями с полисахаридами.

Показано, что при обработке древесины озоном идет заметная деструкция гемицеллюлоз. Целлюлоза также может частично подвергаться деструкции, что подтверждается снижением степени полимеризации ЦЛ, выделенной из озонированной древесины [10, 11]. Действие  $O_3$  и  $OH^\bullet$ -радикалов на ЦЛ состоит в разрыве гликозидных связей и окислении спиртовых групп, что приводит к уменьшению степени полимеризации и образованию карбонильных и карбоксильных соединений [32, 33]. В работах [3, 37] отмечено, что за превращения полисахаридов при озонировании целлюлозосодержащих материалов ответственны  $O_2^\bullet$  радикалы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные показывают, что обработка древесины осины и сосны озоном позволяет провести делигнификацию, причем, несмотря на относительную селективность озона по отношению к ароматическим группам, под действием озона происходит и деструкция полисахаридов. Наиболее эффективным с точки зрения глубины делигнификации и выхода сахаров при последующем ферментативном гидролизе является кратковременное озонирование. Более подробно вопрос о выборе оптимальной дозы озона в процес-

сах предобработки биомассы рассмотрен в [12, 15, 20, 21].

Сопоставление результатов, полученных для древесины осины и сосны, показывает, что делигнификация озоном хвойной древесины менее эффективна. С помощью метода УФ-спектрофотометрии установлено [9, 12], что, помимо деструкции ароматического кольца до низкомолекулярных соединений, в случае древесины сосны часть озона расходуется на реакции с боковыми заместителями с образованием ароматических окисленных структур. Образование карбонильных и карбоксильных производных в реакциях  $O_3$  с соединениями гваяцильного ряда (кониферилловый спирт) и вератрильного ряда (вератрол) отмечено в работах [38, 39], так что при обработке озоном древесины проявляются специфические особенности реакций хвойного ЛГ с озоном. Для сиренгильного (лиственного) ЛГ эти реакции нехарактерны.

При озонировании образцов сосны образуются кислородсодержащие алифатические продукты окисления озоном, характеризующиеся многообразием строения. Образование некоторых из них обусловлено особенностями строения древесинной матрицы, связями ЛГ с гемицеллюлозами, наличием связей между ЛГ и ЦЛ, что более характерно для хвойной древесины.

Необходимо отметить также различное пористое строение лиственной и хвойной древесины [40]. Пористость древесины сосны обусловлена наличием в ее структуре полостей клеток, межклетников и участков клеточных стенок, содержащих микропустоты и каналы молекулярных размеров. Структура лиственной древесины имеет более сложное строение и характеризуется клетками веретенообразной формы с узкими полостями кроме того присутствуют полости, достигающие в диаметре сотен микрон [41].

Широкопористая структура лиственной древесины обеспечивает доступность внутренней поверхности пор для реагента, где идет окислительная деструкция ЛГ с последующими реакциями озона с некоторыми продуктами озонлиза ЛГ. Тонкопористая структура древесины сосны становится причиной блокировки части поверхности из-за накопления в узких порах продуктов озонирования. Это могут быть, например, продукты окисления и конденсации фрагментов макромолекул лигнина [19, 42], а также не растворимые в воде оксалаты кальция, образующиеся при взаимодействии щавелевой кислоты (продукта озонлиза лигнина) и примесных солей кальция, присутствующих в растительном сырье [10, 37]. Диффузионные ограничения, возникающие вследствие блокировки пор, влияют не только на эффективность делигнификации, но и на последующие превращения продуктов озонлиза.



Таким образом, при обработке озоном делигнификация древесины осины протекает более эффективно, что, в первую очередь, объясняется различием пористой структуры исследованных растительных субстратов. Представленный материал свидетельствует о том, что как основа для получения сахаров при ферментативном гидролизе листовенная древесина более перспективна для предобработки озоном, чем хвойная.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголищын К.Г., Пряхин А.Н., Лунин В.В. Физическая химия лигнина / Под ред. К.Г. Боголищина, В.В. Лунина. Архангельск: Изд-во Архангельск. гос. ун-та, 2009. 432 с.
2. Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б. // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 1029.
3. Li C., Wang L., Chen Z. et al. // Bioresour. Technol. 2015. V. 183. P. 240.
4. Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodríguez S. // Ibid. 2016. V. 199. № 1. P. 2.
5. Perrone O.M., Colombari F., Rossi J. et al. // Ibid. 2016. V. 218. P. 69.
6. García-Cubero M.T., Palacín L.G., González-Benito G., et al. // Ibid. 2012. V. 107. P. 229.
7. Фенгель Д., Вегенер Г. Древесина: химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная промышленность, 1988. 512 с.
8. Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С., Лунин В.В. / Теория и практика получения и применения озона / Под ред. В.В. Лунина. М.: Изд-во Московского ун-та, 2016. 432 с.
9. Mamleev N.A., Autlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V. // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. № 11. P. 2081.
10. Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2016. V. 42. № 7. P. 694.
11. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г. и др. // Химия растительного сырья. 2019. № 1. С. 85.
12. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1901.
13. Бенько Е.М., Чухчин Д.Г., Малков А.В. и др. // Там же. 2020. Т. 94. № 6. С. 862.
14. Мамлеева Н.А., Шумянец А.В., Лунин В.В. // Там же. 2020. Т. 94. № 3. С. 526
15. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Шумянец А.В. // Там же. Принято в печать.
16. Venko E.V., Chukhchin D.G., Lunin V.V. // Holzfor-schung. <https://doi.org/10.1515/hf-2019-0168> | Published online: 22 July 2020
17. Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 91. № 9. С. 1402.
18. Бенько Е.М., Мамлеева Н.А., Чухчин Д.Г. и др. // Там же. 2020. Т. 94. № 8. С. 1153.
19. Мамлеева Н.А., Бабаева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В. // Там же. 2019. Т. 93. № 1. С. 28.
20. Бенько Е.М., Лунин В.В. // Химия растительного сырья. 2019. № 4. С. 305.
21. Бенько Е.М., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1411.
22. Aldaeus Fr., Sjöholm E. // (2011). COST Action FP0901. Version 3 (2010-12-14). Innventia Report No.: IR 108.
23. Kushnir E.Y., Autlov S.A., Bazarnova N.G. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2015. V. 41. № 7. P. 713.
24. Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H., Hinterstoesser B. // Vibr. Spectr. 2004. V. 36. № 1. P. 23.
25. Лоскутов С.Р., Шапченко О.А., Анискина А.А. // Сибирский лесной журн. 2015. № 6. С. 17.
26. Zhang J., Feng L., Wang D. et al. // Biores. Technol. 2014. V. 153. P. 379.
27. Jin Z., Katsumata K.S., Lam T.B.T., Iiyama K. // Biopolymers. 2006. V. 83. P. 103.
28. Bailey P.S. / Ozonation in Organic Chemistry. V. 2. Nonolefinic Compounds. N.Y.: Acad. Press, 1982. P. 31.
29. Schöne L., Herrmann H. // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 4503.
30. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). М.: Наука, 1974. 322 с.
31. Бенько Е.М., Манисова О.Р., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 87. № 7. С. 1131.
32. Olkkonen C., Tylli Y., Forsskåhl I. et al. // Holzfor-schung. 2000. V. 54. P. 397.
33. Ragnar M., Eriksson T., Reitberger T. // Ibid. 1999. V. 53. P. 292.
34. Bertaud F., Croué J.P., Legube B. // Ozone: Science & Engineering. 2001. V. 23. P. 139.
35. Staehelin J., Hoigné // Environ. Science Technol. 1982. V. 16. P. 666.
36. Kaneko H., Hosoya S., Iiyama K., Nakano J. // J. Wood Chem. Technol. 1983. V. 3. P. 687. <https://doi.org/10.1080/01919512.1995.10555779>
37. Roncero M.B., Colom J.F., Vidal T. // Carbohydrate Polymers. 2003. V. 51. № 4. P. 411.
38. Ferron B., Croué J.P., Dore M. // Ozone: Science & Engineering. 1995. V. 17. p. 687. <https://doi.org/10.1080/01919512.1995.10555779>
39. Худошин А.Г., Митрофанова А.Н., Лунин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 2. С. 276.
40. Hoadley R.B. / Understanding Wood: A Craftsman's Guide to Wood Technology Hardcover, The Taunton Press. USA, 2000.
41. Азаров В.И. / Химия древесины и синтетических полимеров. 1999. СПб., 629 с.
42. Kobayashi M., Asano T., Kajiyama M., Tomita B. // J. Wood Sci. 2005. V. 51. № 4. P. 348.