СОДЕРЖАНИЕ

_

=

Том 62, номер 6, 2021

Законы сохранения и диссипативные структуры для химических реакций в открытом реакторе с диффузией реагентов	
Н. И. Кольцов	657
Парциальное окисление этана в диапазоне температур 773–1023 К	
М. Г. Брюков, А. С. Паланкоева, А. А. Беляев, В. С. Арутюнов	666
Двухфакторная прогностическая модель антирадикальной активности гидроксибензойных кислот в средах с физиологическим pH	
Н. И. Белая, А. В. Белый, И. Н. Щербаков, Е. А. Будникова	678
Ацилирование фенола на полимерных нанокомпозитах на основе диоксида кремния, функционализированного винилфосфоновой кислотой	
Savita Verma and Amit Dubey	692
Каталитическое окисление этилена в растворах катионных комплексов палладия(II) в бинарных и тройных водно-органических растворителях	
И. В. Ошанина, А. В. Подтягина, У. В. Пестунова, И. Н. Руснак, О. Н. Темкин	694
Роль водорода в реакциях синтеза аммиака и метанола	
В. Н. Меньшов, Л. А. Тубин	706
Кинетика селективного гидрирования пиролизного бензина на катализаторе Pd/Al_2O_3	
H. Ma, M. Chen, L. Sun, H. Feng, X. Zhan, Y. Xie	714
Катализатор Се _{0.90} Со _{0.10} О _{2 – δ} без благородных металлов с улучшенными характеристиками в трехмаршрутных каталитических процессах	
Bhaskar Devu Mukri	716
Исследование никелевых катализаторов, нанесенных на смешанные оксиды MnO _x –CeO ₂ в процессе углекислотной конверсии метана	
М. В. Грабченко, Н. В. Дорофеева, И. Н. Лапин, V. La Parola, L. F. Liotta, О. В. Водянкина	718
Каталитические и структурные свойства поверхностных слоев кобальта, формирующихся в процессе автоколебательных реакций	
В. Ю. Бычков, Ю. П. Тюленин, А. Я. Горенберг, А. А. Гулин, В. Н. Корчак	733
Природа активности катализаторов CoO/ZrO ₂ в реакции окисления со кислородом в избытке водорода	
А. Н. Ильичев, М. Я. Быховский, З. Т. Фаттахова, Д. П. Шашкин, В. Н. Корчак	744
Синергизм каталитического действия кобальта и церия в селективном окислении CO на модифицированных цеолитах Co/Ce/ZSM-5	
И. А. Иванин, И. Н. Кротова, О. В. Удалова, К. Л. Занавескин, М. И. Шилина	757

Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-x} -катализаторы паровой конверсии СО: морфология и каталитические свойства	
А. М. Горлова, П. А. Симонов, О. А. Стонкус, В. П. Пахарукова, П. В. Снытников, Д. И. Потемкин	773
Развитие методик малоуглового рентгеновского рассеяния для анализа нанесенных катализаторов и нанокомпозитов	
Ю. В. Ларичев	782
Перспективные способы формирования "корочковых" катализаторов для окислительной десульфуризации	
А. А. Брыжин, Т. Н. Ростовщикова, К. И. Маслаков, И. В. Лукиянчук, М. С. Васильева, А. Ю. Устинов, С. А. Гуревич, Д. А. Явсин, И. Г. Тарханова	791
Каталитическая активность в полном окислении пропана продуктов автоклавного термолиза [Co(NH ₃) ₅ Cl][PtCl ₄], их морфология и фазовый состав	
Е. Н. Тупикова, И. А. Платонов, О. С. Бондарева, Д. С. Хабарова	803
Причины быстрой дезактивации кобальтового катализатора в условиях высокопроизводительного синтеза углеводородов С ₁₉₊ по Фишеру–Тропшу	
В. Н. Соромотин, Р. Е. Яковенко, А. В. Медведев, С. А. Митченко	811
Авторский указатель тома 62, 2021 г.	821

УДК 541.124/128

ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ И ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОТКРЫТОМ РЕАКТОРЕ С ДИФФУЗИЕЙ РЕАГЕНТОВ

© 2021 г. Н. И. Кольцов*

ФГБОУ ВО Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, химико-фармацевтический факультет, Московский просп., 15, Чебоксары, 428015 Россия *e-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2021 г. После доработки 19.07.2021 г. Принята к публикации 19.07.2021 г.

Изложен подход к определению законов сохранения для химических реакций с произвольной кинетикой, протекающих стационарно в открытом изотермическом реакторе с продольной и радиальной диффузией реагентов (реакторе неполного смешения, PHC). Исследованы следующие из законов сохранения диссипативные структуры, описывающие распределение комплексов концентраций реагентов в PHC в зависимости от соотношений между коэффициентами диффузии реагентов. Приведены примеры определения и использования законов сохранения и диссипативных структур при решении обратной задачи по идентификации механизмов реакций, протекающих в открытом PHC. **Диффузионные диссипативные структуры**



Ключевые слова: химические реакции, кинетический закон, произвольная кинетика, открытый реактор неполного смешения, законы сохранения, диссипативные структуры, обратная задача **DOI:** 10.31857/S0453881121060095

ВВЕДЕНИЕ

Законы сохранения (ЗС) веществ для химических реакций, протекающих в реакторах разного типа, выражаются через решения соответствующих кинетических моделей и представляют собой такие функции от концентраций реагентов и параметров реакции, которые остаются постоянными (инвариантными) относительно этих решений. В реакторах идеального смешения (РИС) эти функции описываются через решения алгебраических или обыкновенных дифференциаль-

Обозначения и сокращения: ЗС – закон сохранения; РИС – реактор идеального смешения; РНС – реактор неполного смешения; КЗ – кинетический закон; ЗДМ – закон действующих масс; ДС – диссипативные структуры; ОЗ – обратная задача; н. у. – начальные условия.

ных уравнений и находятся относительно просто. В закрытых стационарных РИС ЗС выражаются точно и явно [1–4] линейными алгебраическими

соотношениями вида $\sum \alpha_{mj} A_j(p) = \sum \alpha_{mj} A_j^0$, где α_{mj} – константы, определяемые стехиометрией механизма реакции; *т* – число различных атомов реагентов; j – номер реагента; $A_i(p)$ – концентрации реагентов; *р* – вектор параметров, вид и число которых определяется структурой решений кинетической модели. В открытых стационарных РИС указанные функции зависят от скоростей потока в реакторе и описываются линейными алгебраическими соотношениями [4, 5] вида $q \sum_i \alpha_{mi} A_i =$ $= q^0 \Sigma_j \alpha_{mj} A_j^0$, где *q* и q^0 – скорости потока на входе и выходе реактора. В открытых нестационарных РИС эти функции зависят также от времени и выражаются нелинейными соотношениями [6-8] вида $q \sum_{j} \alpha_{mj} A_{j} = \sum_{j} \alpha_{mj} A_{j}^{0} [q^{0} + (q - q^{0}) \exp(-qt)]$, где *t* — время. Последние равенства в общей форме описывают стехиометрические ЗС для химических реакций, протекающих в стационарных и нестационарных режимах в закрытых и открытых РИС. Для химических реакций, происходящих в открытых изотермических реакторах с продольной и радиальной диффузией реагентов (реакторах неполного смешения, РНС), эти функции выражаются через решения дифференциальных уравнений в частных производных (уравнений математической физики) [9, 10]. Такие уравнения, как правило, не решаются аналитически [11], и соответствующие им ЗС не всегда можно установить точно. При численном решении таких уравнений для расчета концентраций реагентов требуется знание конкретного вида кинетического закона (КЗ) стадий, обычно это закон действующих масс (ЗДМ), а также величин констант скоростей элементарных стадий механизма реакции. Соответственно, рассчитанные теоретически распределения концентраций реагентов и ЗС тоже будут определяться только приближенно. В связи с этим представляет интерес исследовать ЗС для химических реакций с произвольной кинетикой, протекающих в открытом РНС с учетом диффузий реагентов. В настоящее время в литературе описаны точные ЗС для химических реакций на основе ЗДМ, протекающих в реакторах идеального смешения и вытеснения [4-8] без учета диффузии. Учет более общих (неидеальных) КЗ и влияния диффузии (модель РНС) на кинетические закономерности химических реакций представляет собой значительно более сложную задачу, связанную с существованием пространственно-неоднородных распределений концентраций реагентов (диссипативных структур, ДС), возможность возникновения которых отмечалось еще в первых работах по моделированию РНС [12, 13]. В монографиях [4, 9, 10, 14, 15] показано, что макрокинетические модели типа "реакция + диффузия" в виде дифференциальных уравнений

в частных производных могут демонстрировать различные ДС (стоячие, бегущие, квазистохастические и др. волны). В трехмерном пространстве такие структуры представляют собой волнистые поверхности, напоминающие по форме горы, овраги, морскую рябь и др., а ЗС можно наблюдать в виде горизонтальных плоскостей (полный "штиль"), что удобно для их экспериментальной проверки. Опубликованные в последнее время работы [16-19 и др.] отражают неослабевающий интерес к проблемам неидеальной макрокинетики. Так, в [16] для химической реакции с двумя промежуточными веществами проанализирована роль неидеальности диффузионных потоков и показано, что в таких системах образуются новые типы ДС. В [17] исследована гидродинамическая устойчивость реакционной зоны восстановительного реактора. Обнаружено, что при фильтрации жилкости в лисперсном восстановителе формируются ДС, интенсифицирующее процессы тепломассопереноса, которые влияют на устойчивую работу реактора. В [18] проведены ударные испытания поликристаллической меди и установлено, что сушествует пороговая скорость деформации, выше которой формируются ДС в виде локализованных областей сетчатого вида, разделенных полосами пластического сдвига. В работе [19] разработан метод анализа ЗС для реакций, протекающих по ЗДМ в РНС с продольной и радиальной диффузией. Найдены приближенные соотношения между концентрациями реагентов, остающиеся практически постоянными во времени и пространстве (квазиинварианты). Такой метод развивает макрокинетические подходы Д.А. Франк-Каменецкого [9] для приближенного исследования временных и пространственных характеристик распределенных систем. Целью настоящей работы является дальнейшее развитие данного направления исследований с учетом возможного отклонения КЗ от ЗДМ и установление ЗС для химических реакций с произвольной кинетикой, протекающих в стационарном режиме в открытом изотермическом РНС, с учетом продольной и радиальной диффузий реагентов. В этом реакторе ЗС представляют собой ДС (многомерные функции от концентраций реагентов в разных точках реактора), зависящие от стехиометрии механизма реакции и коэффициентов диффузии реагентов. Такие ЗС и ДС могут быть использованы при решении обратной задачи (ОЗ) химической кинетики [20-22], связанной с идентификацией стадийных механизмов химических реакций.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую через элементарные стадии:

$$\sum_{j} a_{ij} \mathbf{A}_{j} = \sum_{j} b_{ij} \mathbf{A}_{j}, \quad i = 1, ..., s, \quad j = 1, ..., n, \quad (\mathbf{I})$$

где *i* — номер стадии; *s* — число стадий; a_{ij} , b_{ij} — стехиометрические коэффициенты реагентов A_j ; *j* — номер реагента; *n* — число реагентов. Стационарный режим протекания такой реакции по произвольному кинетическому закону в открытом изотермическом РНС с учетом продольной и радиальной диффузии реагентов (неоднородное распределение концентраций реагентов по длине и радиусу реактора), описывается системой дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка относительно неизвестных концентраций реагентов [4, 9, 10]:

$$q(\partial A_j/\partial x + \partial A_j/\partial y) =$$

= $\sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i + D_j(\partial^2 A_j/\partial x^2 + \partial^2 A_j/\partial y^2),$ (1)
 $j = 1, ..., n,$

где $A_j(x, y)$ — текущие концентрации реагентов, мольные доли; x — текущая длина реактора, б/р; y — текущий радиус реактора, б/р; q — скорость реакционного потока, 1/с; $r_i(k_i, A_j, \mu)$ — скорости стадий по некоторому произвольному (включая идеальный) кинетическому закону, 1/с; k_i — константы скоростей стадий, 1/с; μ — параметр, характеризующий отклонение K3 от идеального, б/р (μ = 0 — идеальный K3); D_j — коэффициенты диффузии реагентов, 1/с. Зададим начальные условия (н. у.):

$$A_{j}(x,0) = A_{j}^{0}, \quad A_{j}(0,y) = A_{j}^{0}, \quad (2)$$

где A_{j}^{0} – концентрации реагентов на входе реактора.

Система уравнений (1), (2), назовем ее исходной, состоит из *n* взаимосвязанных нелинейных по концентрациям реагентов уравнений, каждое из которых зависит от стехиометрии стадий механизма реакции (I), скорости потока в реакторе, коэффициентов диффузии реагентов и, что особенно важно для решения обратной задачи по идентификации предполагаемых механизмов реакций – от вида КЗ их стадий. Решения этой системы описывают ДС (пространственные распределения концентраций) в открытом изотермическом стационарном РНС с двумерной диффузией реагентов. Непосредственное исследование такой системы сопряжено с математическими трудностями, и ее решение в общем случае не может быть найдено точно [11]. Воспользуемся для расчета ЗС более простыми уравнениями, которые следуют из исходной системы и выражают необходимые условия существования ЗС. Построим такие уравнения и найдем соответствующие пространственные распределения концентраций в зависимости от степени открытости реактора (скорости потока) и соотношений между коэффициентами диффузии реагентов.

Для закрытого реактора (q = 0) в отсутствие диффузии ($D_j = 0$) с учетом 3С атомов реагентов и соотношений между скоростями стадий из урав-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

нений (1), (2) следуют точные линейные алгебраические соотношения, связывающие различные независимые стехиометрические комплексы концентраций реагентов:

$$K_m(x, y) \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j(x, y) = \sum_j \alpha_{mj} A_j^0 \equiv K_m^0, \quad (3)$$
$$m = 1, 2, \dots, N,$$

где α_{mj} — константы, определяемые стехиометрией стадий; N = n - P; P — ранг матрицы стехиометрических коэффициентов ($b_{ij} - a_{ij}$). Комплексы (3) не зависят от вида КЗ стадий и выполняются в любой точке пространства реактора, т.е. выражают пространственно-однородные стехиометрические концентрационные ЗС, которые совпадают с аналогичными ЗС для закрытых сосредоточенных систем [1–3].

Для открытого реактора (q > 0) в отсутствие диффузии ($D_j = 0$) из исходных уравнений (1), (2) с учетом (3) следуют максимально "укороченные" уравнения относительно тех же комплексов (3) концентраций реагентов:

$$\partial K_m / \partial x + \partial K_m / \partial y = 0, \quad m = 1, 2, \dots, N.$$
 (4)

Эта система уравнений качественно отличается от (1) тем, что состоит из меньшего числа N < n, независимых друг от друга, и от вида КЗ стадий однотипных (подобных друг другу) уравнений относительно N неизвестных комплексов. Это означает, что порядок этой системы уравнений может быть понижен до минимума, и для ее решения достаточно решить только одно из них. Точное решение [4, 11] любого из них можно записать в виде $K_m(x, y) = K_m^0$, откуда с учетом (3) следует $\sum_j \alpha_{m-j} A_j(x, y) = \sum_j \alpha_{mj} A_j^0$, а решения остальных уравнений имеют такой же вид, т.е. совпадают с комплексами (3).

Для открытого реактора с равномерной диффузией ($D_j = D \neq 0$) из (1)–(3) следуют более общие дифференциальные уравнения, связывающие те же комплексы (3):

$$q(\partial K_m/\partial x + \partial K_m/\partial y) = D(\partial^2 K_m/\partial x^2 + \partial^2 K_m/\partial y^2), (5)$$

$$m = 1, 2, \dots, N.$$

Эта система тоже состоит из меньшего числа независимых друг от друга и от вида K3 стадий однотипных уравнений, число которых равно числу неизвестных, и для ее решения достаточно решить одно из них. Анализ показал, что эти уравнения не решаются точно, но их приближенные численные решения, выражающие 3C в открытом PHC с равномерной диффузией, практически совпадают с соответствующими точными решениями (3) в PHC без диффузии. Таким образом, в открытом PHC комплексы вида (3) сохраняются до тех пор, пока коэффициенты диффузии остаются равными. Далее комплексы вида (3) будем называть диффузионно-однородными.

Для открытого реактора с неравномерной диффузией ($D_j \neq D$) из (1)—(3) следуют более общие дифференциальные уравнения, связывающие комплексы вида (3) с другим видом комплексов, зависящих от коэффициентов диффузии реагентов:

$$q(\partial K_m/\partial x + \partial K_m/\partial y) = \partial^2 M_m/\partial x^2 + \partial^2 M_m/\partial y^2, \quad (6)$$
$$m = 1, 2, \dots, N,$$

где $M_m(x, y) \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j D_j(x, y) = \sum_j \alpha_{mj} D_j A_j^0 - диффу$ зионно-неоднородные комплексы. Система (6) также не зависит от вида КЗ стадий, но не может быть выражена через одинаковые комплексы и не решается однозначно относительно них. Поэтому для расчета значений комплексов необходимо "вернуться" к исходным уравнениям (1) и исследовать их решения при различных прелположениях о виде КЗ и соотношениях между скоростями стадий и коэффициентами диффузии, например, в кинетической, промежуточной и диффузионной областях. Такой прием анализа диффузионной кинетики согласуется с гипотезой "...условия диффузионного транспорта могут приближенно считаться независимыми от протекания химической реакции" [9]. Эти решения могут значительно отличаться от комплексов (3) по мере удаления от начала реактора, но с учетом н. у. должны совпадать с этими комплексами в начале реактора.

Приведенные выше соотношения показывают, что в открытом РНС с ростом дифференциации коэффициентов диффузии реагентов линейные стехиометрические законы и соответствующие им комплексы концентраций реагентов существенно изменяются. Диффузионно-однородные комплексы находятся точно, а диффузионно-неоднородные комплексы могут быть рассчитаны только приближенно. На трехмерных графиках зависимостей от длины и радиуса реактора однородные и неоднородные комплексы отражаются полностью и представляют собой ДС в виде горизонтальных плоскостей и кривых поверхностей, соприкасающиеся вблизи начала реактора. На двухмерных графиках зависимостей от длины или радиуса (соответственно при постоянном радиусе или длине) могут быть показаны только различные сечения (плоские проекции) этих структур, которые выглядят как горизонтальные или кривые линии, касающиеся друг друга вблизи начала реактора.

При решении O3 для проверки соответствия предполагаемого механизма реакции экспериментальным данным нужно измерить значения концентраций реагентов в любых точках или сечениях реактора (например, в начале и на выходе) и вычислить отклонения от теоретических значений, найденных с помощью 3С при равномерной и неравномерной диффузии. Если все отклонения будут меньше ошибок измерений, то данный механизм согласуется с экспериментальными данными и адекватно описывает кинетические закономерности протекания реакции. В противном случае исследуемый механизм реакции не отвечает экспериментальным данным. При этом требуется рассмотреть другой механизм с установлением его 3С, определением с помощью 3С значений концентраций реагентов в любых точках или сечениях реактора и вычислением их отклонений от экспериментальных значений. Для повышения достоверности выводов рекомендуется проверять 3С в различных точках реактора и при разных начальных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим реакцию вида A = C + D (реакцию распада, разложения, диссоциации и т.п.), которая предположительно может протекать по различным альтернативным механизмам. Пусть первый предполагаемый механизм имеет вид

i)
$$\mathbf{A} = \mathbf{B}$$
, ii) $\mathbf{B} = \mathbf{C} + \mathbf{D}$. (II)

Запишем для этого механизма уравнения вида (1) для открытого изотермического РНС:

$$q(\partial A/\partial x + \partial A/\partial y) = -r_{1} + D_{A}(\partial^{2} A/\partial x^{2} + \partial^{2} A/\partial y^{2}),$$

$$q(\partial B/\partial x + \partial B/\partial y) =$$

$$= r_{1} - r_{2} + D_{B}(\partial^{2} B/\partial x^{2} + \partial^{2} B/\partial y^{2}),$$

$$q(\partial C/\partial x + \partial C/\partial y) = r_{2} + D_{C}(\partial^{2} C/\partial x^{2} + \partial^{2} C/\partial y^{2}),$$
(1.1)

$$q(\partial D/\partial x + \partial D/\partial y) = r_2 + D_D(\partial^2 D/\partial x^2 + \partial^2 D/\partial y^2),$$

где *A*, *B*, *C* и *D* – концентрации реагентов; r_1 , r_2 – произвольные кинетические функции стадий. Эта система включает четыре взаимосвязанных нелинейных по концентрациям реагентов уравнения, которые зависят от стехиометрии механизма реакции, скорости потока, коэффициентов диффузии и вида K3 стадий. Решения этой системы описывают пространственные распределения концентраций в реакторе под влиянием продольной и радиальной диффузии реагентов. Найдем эти распределения для механизма (II) в зависимости от скорости потока и соотношений между коэффициентами диффузии.

Из соотношений между скоростями стадий в исходных уравнениях (1.1) следует, что в закрытом РНС без диффузии для механизма (II) выполняются два (P = 2, N = 4 - 2 = 2) точных независимых ЗС вида (3), образующих два точных независимых диффузионно-однородных комплекса концентраций реагентов:

$$K_{1}(x, y) \equiv A(x, y) + B(x, y) + C(x, y) =$$

= $A^{0} + B^{0} + C^{0}$, (1.2)
 $K_{2}(x, y) \equiv C(x, y) - D(x, y) = C^{0} - D^{0}$.



Рис. 1. Распределение комплексов концентраций реагентов по длине и радиусу РНС для механизма (II) при q = 0.1: а – для равномерной диффузии $D_A = D_B = D_C = D_D = 0.1$, рассчитанных с по уравнениям (1.4); б-г – для неравномерной диффузии $D_A = 0.1$, $D_B = 0.2$, $D_C = 0.3$, $D_D = 0.4$, рассчитанных по уравнениям (1.1) по ЗДМ при различных скоростях стадий: б – $k_1 = 0.1$, $k_{-1} = 0$, $k_2 = 0.3$, $k_{-2} = 0$; в – $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0$, $k_2 = 3$, $k_{-2} = 0$; г – $k_1 = 10$, $k_{-1} = 0$, $k_2 = 30$, $k_{-2} = 0$.

При естественных н. у. реакции $A^0 = 1$, $B^0 = C^0 = D^0 = 0$ они принимают вид:

,

$$K_1(x, y) \equiv A + B + C = 1, K_2(x, y) \equiv C - D = 0.$$
(1.3)

В открытом PHC с равномерной диффузией из уравнений (1.1) следуют два уравнения вида (5), связывающие два эти диффузионно-однородных комплекса:

$$q(\partial K_1/\partial x + \partial K_1/\partial y) = \partial^2 K_1/\partial x^2 + \partial^2 K_1/\partial y^2,$$

$$q(\partial K_2/\partial x + \partial K_2/\partial y) = \partial^2 K_2/\partial x^2 + \partial^2 K_2/\partial y^2.$$
(1.4)

Эта система отличается от (1.1) тем, что состоит из меньшего числа 2 < 4 независимых друг от друга и от вида K3 стадий однотипных уравнений относительно двух неизвестных комплексов. Как было отмечено выше, для ее решения достаточно решить одно из них. Решим, например, первое

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

 $K_1(x, y) = K_1^0$, откуда с учетом (1.2) следует $K_1(x, y) \equiv \equiv A(x, y) + B(x, y) + C(x, y) = A^0 + B^0 + C^0$. Тогда решение второго из уравнений (1.4) отличается только выражением для комплекса и имеет вид $K_2(x, y) \equiv C(x, y) - D(x, y) = C^0 - D^0$. Как видно, оба эти комплекса совпадают с (1.2), и соответствующие им ДС, полученные в результате решения уравнений (1.4), показаны на рис. 1а.

В открытом PHC с неравномерной диффузией из уравнений (1.1) следуют уравнения вида (6), связывающие соответствующие диффузионнооднородные и неоднородные комплексы:

$$q(\partial K_1/\partial x + \partial K_1/\partial y) = \partial^2 M_1/\partial x^2 + \partial^2 M_1/\partial y^2,$$

$$q(\partial K_2/\partial x + \partial K_2/\partial y) = \partial^2 M_2/\partial x^2 + \partial^2 M_2/\partial y^2,$$
(1.5)

где $M_1(x, y) \equiv D_A A(x, y) + D_B B(x, y) + D_C C(x, y),$ $M_2(x, y) \equiv D_C C(x, y) - D_D D(x, y) - диффузионно-$



Рис. 2. Распределение комплексов концентраций реагентов по длине и радиусу РНС для механизма (III) при q = 0.1: а – для равномерной диффузии $D_A = D_B = D_C = D_D = 0.1$, рассчитанных по уравнениям (2.4); б – для неравномерной диффузии $D_A = 0.1$, $D_B = 0.2$, $D_C = 0.3$, $D_D = 0.4$, рассчитанных по уравнениям (2.1) по ЗДМ при $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0$, $k_2 = 3$, $k_{-2} = 0$.

неоднородные комплексы. Система (1.5) также не зависит от вида КЗ стадий, но, как отмечено выше, не может быть решена точно относительно комплексов. Результаты численного расчета распределений концентраций реагентов при различных соотношениях между скоростями стадий и коэффициентами диффузии, полученные в результате решения исходных уравнений (1.1) для ЗДМ, показаны на рис. 16-1г. Как видно из рис. 1, эти решения отличаются от комплексов (3) по мере удаления от начала реактора, но совпадают с этими комплексами в начале реактора. В кинетической области (рис. 1б) они мало отличаются от решений при равномерной диффузии (рис. 1а). В диффузионной области (рис. 1в, 1г) с ростом значений констант скоростей стадий они все больше отклоняются от решений при равномерной диффузии и стабилизируются в конце реактора.

Сопоставим теоретические значения с экспериментальными (модельными) данными. Пусть на выходе реактора в его центральной точке (x = 1, y = 0) измерены концентрации реагентов $A \approx 0.90$, *B* ≈ 0.06, *C* ≈ 0.01 и *D* ≈ 0.01 с ошибкой 10%. Подставим эти значения в выражения для однородных комплексов (1.3) и найдем отклонения экспериментальных значений $K_1 \approx 0.97$ и $K_2 \approx 0.00$ от теоретических $\Delta K_1 \approx 1 - 0.97 = 0.03$ (3%) и $\Delta K_2 \approx 0 - 0.03$ 0.00 (0%). Уточним эти выводы с помощью неоднородных комплексов. Из рис. 1б видно, что в кинетической области комплекс $K_1 \approx 1$ определен с погрешностью $\Delta K_1 \approx 10\%$, а $\Delta K_2 \approx 0$ найден практически точно. Среднее отклонение по четырем замерам составляет $\Delta = (3 + 0 + 10 + 0)/4 = 3.25\%$. Из рис. 1в, 1г видно, что в диффузионной области соответствующие отклонения достигают 50% и

более, т.е. превышают ошибки измерений. Следовательно, механизм (II) согласуется с 3С при любых соотношениях между коэффициентами диффузии и может адекватно описывать кинетику реакции (II) только в кинетической и близкой к ней областях при ошибках измерений концентраций реагентов, превышающих 10%.

Рассмотрим второй возможный механизм этой же реакции A = C + D:

i)
$$A = B + C$$
, ii) $B = D$, (III)

для которого исходные уравнения (1.1) примут вид:

$$q(\partial A/\partial x + \partial A/\partial y) = -r_{1} + D_{A}(\partial^{2} A/\partial x^{2} + \partial^{2} A/\partial y^{2}),$$

$$q(\partial B/\partial x + \partial B/\partial y) =$$

$$= r_{1} - r_{2} + D_{B}(\partial^{2} B/\partial x^{2} + \partial^{2} B/\partial y^{2}),$$

$$q(\partial C/\partial x + \partial C/\partial y) = r_{1} + D_{C}(\partial^{2} C/\partial x^{2} + \partial^{2} C/\partial y^{2}),$$

$$q(\partial D/\partial x + \partial D/\partial y) = r_{2} + D_{D}(\partial^{2} D/\partial x^{2} + \partial^{2} D/\partial y^{2}).$$
(2.1)

Эта система также включает четыре взаимосвязанных уравнения, которые зависят от вида K3 стадий. Из соотношений между скоростями стадий в уравнениях (2.1) следует, что в закрытом РНС без диффузии для механизма (III) выполняются два (P = 2, N = 4 - 2 = 2) других точных независимых ЗС вида (3), представляющих собой точные независимые диффузионно-однородные комплекса концентраций реагентов:

$$K_{1}(x, y) \equiv A(x, y) + B(x, y) + D(x, y) =$$

= $A^{0} + B^{0} + D^{0}$, (2.2)
 $K_{2}(x, y) \equiv C(x, y) + A(x, y) = C^{0} + A^{0}$.



Рис. 3. Распределение комплексов концентраций реагентов по длине и радиусу РНС для механизма (IV) при q = 0.1: а – для равномерной диффузии $D_A = D_B = D_C = D_D = 0.1$, рассчитанных по уравнениям (3.4); б – для неравномерной диффузии $D_A = 0.1$, $D_B = 0.2$, $D_C = 0.3$, $D_D = 0.4$, рассчитанных по уравнениям (3.1) по ЗДМ при $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0$, $k_2 = 3$, $k_{-2} = 0$, $k_3 = 1$; $k_{-3} = 1$.

Эти комплексы при тех же н. у. $A^0 = 1$, $B^0 = C^0 = D^0 = 0$ примут вид:

$$K_1(x, y, t) \equiv A + B + D = 1, K_2(x, y, t) \equiv C + A = 1.$$
(2.3)

В открытом РНС с равномерной диффузией реагентов из уравнений (2.1) следуют два уравнения вида (5), связывающие два эти однородные комплекса:

$$q(\partial K_1/\partial x + \partial K_1/\partial y) = \partial^2 K_1/\partial x^2 + \partial^2 K_1/\partial y^2,$$

$$q(\partial K_2/\partial x + \partial K_2/\partial y) = \partial^2 K_2/\partial x^2 + \partial^2 K_2/\partial y^2.$$
(2.4)

Данная система совпадает по форме с (1.4), но отличается от нее значениями выражений для комплексов, которые определяются соотношениями (2.2). Ее решения на основе уравнений (2.4) совпадают с (2.2), и соответствующие ДС показаны на рис. 2а.

В открытом РНС с неравномерной диффузией из уравнений (2.1) следует:

$$q(\partial K_1/\partial x + \partial K_1/\partial y) = \partial^2 M_1/\partial x^2 + \partial^2 M_1/\partial y^2,$$

$$q(\partial K_2/\partial x + \partial K_2/\partial y) = \partial^2 M_2/\partial x^2 + \partial^2 M_2/\partial y^2,$$
(2.5)

где $M_1(x, y) \equiv D_A A(x, y) + D_B B(x, y) + D_D D(x, y)$, $M_2(x, y) \equiv D_C C(x, y) + D_A A(x, y) - диффузионно$ неоднородные комплексы. Система (2.5) не зависит от вида K3 стадий, но не может быть решенаточно относительно комплексов. Результаты численного расчета распределений концентрацийреагентов в РНС с неравномерной диффузией, найденные из численных решений уравнений (2.1), показаны на рис. 26.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

Из рис. 2 видно, что закономерности распределения концентраций для механизма (III) аналогичны механизму (II). Сопоставим теоретические значения концентраций с теми же экспериментальными данными $A \approx 0.90, B \approx 0.06, C \approx 0.01$ и $D \approx 0.01$. Подставим эти значения в выражения (2.3) и найдем отклонения экспериментальных значений $K_1 \approx 0.97$ и $K_2 \approx 0.91$ от теоретических $\Delta K_1 \approx 1 - 0.97 = 0.03$ (3%) и $\Delta K_2 \approx 1 - 0.91 = 0.09$ (9%). Уточним эти выводы с помощью рис. 26, из которого видно, что комплекс $K_1 \approx 1$ определен с погрешностью $\Delta K_1 \approx 8\%$, а комплекс $K_2 \approx 1 - c$ по-грешностью $\Delta K_2 \approx 10\%$. Среднее отклонение по четырем замерам составляет $\Delta = (3 + 9 + 8 + 10)/4 =$ = 7.5%. Следовательно, механизм (III) тоже применим при любых соотношениях между коэффициентами диффузии и ошибках измерений концентраций реагентов, превышающих 10%, но с учетом больших отклонений теоретических и экспериментальных значений менее вероятен по сравнению с механизмом (II).

Рассмотрим третий возможный механизм этой же реакции A = C + D:

i) A = 2B, ii) B = C, iii) B = D. (IV)

Запишем для него исходные уравнения:

$$q(\partial A/\partial x + \partial A/\partial y) = -r_{1} + D_{A}(\partial^{2} A/\partial x^{2} + \partial^{2} A/\partial y^{2}),$$

$$q(\partial B/\partial x + \partial B/\partial y) =$$

$$= 2r_{1} - r_{2} - r_{3} + D_{B}(\partial^{2} B/\partial x^{2} + \partial^{2} B/\partial y^{2}), \quad (3.1)$$

$$q(\partial C/\partial x + \partial C/\partial y) = r_{2} + D_{C}(\partial^{2} C/\partial x^{2} + \partial^{2} C/\partial y^{2}),$$

$$q(\partial D/\partial x + \partial D/\partial y) = r_{3} + D_{D}(\partial^{2} D/\partial x^{2} + \partial^{2} D/\partial y^{2}).$$

Из уравнений (3.1) следует, что в закрытом РНС без диффузии для механизма (IV) выполняется только один (P=3, N=4-3=1) независимый ЗС вида (3) и соответствующий ему один точный независимый диффузионно-однородный комплекс концентраций реагентов:

$$K(x,y) \equiv 2A(x,y) + B(x,y) + C(x,y) + D(x,y) = 2A^{0} + B^{0} + C^{0} + D^{0}.$$

Это равенство при тех же начальных условиях $A^0 = 1$, $B^0 = C^0 = D^0 = 0$ принимает вид:

$$K(x, y) \equiv 2A + B + C + D = 2.$$
(3.3)

В открытом PHC с равномерной диффузией из уравнений (3.1) следует одно уравнение вида (5) относительно этого однородного комплекса

$$q(\partial K/\partial x + \partial K/\partial y) = \partial^2 K/\partial x^2 + \partial^2 K/\partial y^2, \quad (3.4)$$

решение которого совпадает с (3.2), и соответствующая ДС приведена на рис. За. Результаты численного расчета распределений концентраций реагентов в РНС с неравномерной диффузией показаны на рис. Зб.

Из рис. 3 видно, что закономерности распределения концентраций для механизма (IV) аналогичны механизмам (II) и (III). Сопоставим теоретические значения концентраций с теми же экспериментальными данными $A \approx 0.90, B \approx 0.06, C \approx 0.01$ и $D \approx 0.01$. Подставим эти значения в выражения (3.3) и найдем отклонения экспериментальных значений $K \approx 1.88$ от теоретических $\Delta K \approx 2 - 1.88 =$ = 0.12 (6%). Уточним эти выводы с помощью рис. 36, из которого видно, что комплекс Котклоняется от теоретического значения K = 2 на $\Delta K \approx$ $\approx 2 - 1.80 = 0.20$ (10%). Среднее отклонение по двум замерам составляет (6 + 10)/2 = 8%. Следовательно, при любых коэффициентах диффузии механизм (IV) характеризуется средними отклонениями и менее вероятен, чем механизмы (II) и (III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены законы сохранения (3С) для химических реакций, протекающих стационарно с произвольными кинетическими законами стадий в открытом изотермическом стационарном трубчатом реакторе неполного смешения (РНС) с учетом влияния массопереноса реагентов в продольном и радиальном направлениях. Исследованы следующие из ЗС диссипативные структуры (ΠC) – распределения комплексов концентраций реагентов при различной интенсивности диффузии в кинетической и диффузионной областях. Показано, что эти ДС отличаются от аналогичных ДС в закрытом РНС по мере удаления от начала реактора, но совпадают с ними в начале реактора. В кинетической области при неравномерной диффузии реагентов эти ДС практически не отличаются от ДС в закрытом РНС с равномерной диффузией реагентов. В диффузионной области с ростом значений констант скоростей стадий ДС в закрытом PHC все больше отклоняются от ДС с равномерной диффузией и стабилизируются в конце реактора. Для реакции, протекающей по трем разным механизмам, установлены ЗС и построены трехмерные ДС, описывающие зависимости комплексов концентраций реагентов от длины и радиуса открытого PHC. Найденные ЗС и ДС использованы для проверки корректности предполагаемого механизма реакции с учетом диффузии реагентов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность за участие в обсуждении работы В.Х. Федотову.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Корзухин М.Д.* // Журн. физ. хим. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845.
- 2. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 320 с.
- 3. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // Журн. физ. хим. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
- 4. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. Москва: URSS, 2011. 400 с.
- 5. *Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 3.
- 6. *Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 482.
- 7. *Кольцов Н.И.* // Теор. основы хим. технол. 2021. Т. 55. № 2. С. 210.
- 8. *Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 8.
- 9. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва: Интеллект, 2008. 408 с.
- Ванае В.К. Диссипативные структуры в реакционно-диффузионных системах. Москва-Ижевск: ИКИ-РХД, 2008. 300 с.
- Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. Москва: Физматлит, 2001. 576 с.
- Turing A.M. The Chemical Basis of Morphogenesis. Philosoph. Transact. Royal Soc. London. Ser. B. Biolog. Sci. 1952. V. 237. № 641. P. 37.
- 13. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. Москва: Наука, 1974. 180 с.
- 14. *Быков В.И*. Моделирование критических явлений в химической кинетике. Москва: URSS, 2014. 328 с.
- Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter, 2018. 240 c.

- 16. *Красильников В.В., Савотченко С.Е. //* Хим. физика. 2004. Т. 23. № 12. С. 53.
- 17. Панченко С.В., Панченко Д.С., Глебова Н.Б. // Теор. основы хим. технол. // 2005. Т. 39. № 2. С. 146.
- Мещеряков Ю.И., Жигачева Н.И., Диваков А.К., Макаревич И.П., Барахтин Б.К. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 12. С. 57.
- 19. *Кольцов Н.И.* // Известия ВУЗов. Химия и хим. технол. 2021. № 1. С. 41.
- 20. Исмагилова А.С., Спивак С.И. Обратные задачи химической кинетики, Saarbrucken: Lap Lambert Academic Publishing, 2013. 117 с.
- 21. Ягола А.Г., Янфей В., Степанова И.Э., Титаренко В.Н. Обратные задачи и методы их решения. Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2014. 216 с.
- 22. Леонов А.С. Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические методы и демонстрации в МАТЛАБ. Москва: Либроком, 2016. 360 с.

Conservation Laws and Dissipative Structures for Chemical Reactions in an Open Reactor with Diffusion of Reactants

N. I. Kol'tsov*

Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Moskovsky avenue, 15, Cheboksary, 428015 Russia *e-mail: koltsovni@mail.ru

An approach to the definition of conservation laws for chemical reactions with arbitrary kinetics proceeding stationary in an open isothermal reactor with longitudinal and radial diffusion of reagents (incomplete mixing reactor, IMR) is presented. The dissipative structures following from the conservation laws are investigated, which describe the distribution of complexes of reagent concentrations in the IMR depending on the ratios between the diffusion coefficients of the reagents. Examples of the definition and use of conservation laws and dissipative structures in solving the inverse problem of identifying the mechanisms of reactions occurring in an open IMR are given.



Keywords: chemical reactions, kinetic law, arbitrary kinetics, open reactor of incomplete mixing, conservation laws, dissipative structures, inverse problem

УДК 541.126

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 773–1023 К

© 2021 г. М. Г. Брюков^а, А. С. Паланкоева^{а, b,} *, А. А. Беляев^а, В. С. Арутюнов^{а, b, c}

^аФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, корп. 1, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Ленинские горы, 1, стр. 51, Москва, 119234 Россия

> ^сИнститут проблем химической физики РАН, просп. Аакад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

> > *e-mail: anitadmitruk@gmail.com

Поступила в редакцию 20.04.2021 г. После доработки 26.05.2021 г. Принята к публикации 05.08.2021 г.

Представлены результаты экспериментального исследования парциального окисление этана в диапазоне температур 773–1023 К и давлений 1–2 атм, полученных в проточном реакторе с хроматографическим анализом газовой смеси. В качестве окислителя и газа-носителя использовались кислород и азот соответственно. Коэффициент избытка топлива варьировался в области от 7.0 до 15.3. Проведено численное моделирование с детальным описанием сложной кинетики окисления этана. Показана необходимость учета в данных условиях гетерогенных процессов на поверхности реактора и предложена методика такого учета. При дополнении детальных газофазных механизмов окисления этана стадиями, описывающими гетерофазные процессы на поверхности кварцевого реактора, результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными результатами.



Ключевые слова: природный газ, этан, этилен, парциальное окисление, окислительный крекинг, кинетическое моделирование, гетерогенные процессы **DOI:** 10.31857/S0453881121060022

ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных газохимических процессов получения из природного газа базовых нефтехимических продуктов, в первую очередь олефинов и оксигенатов, по мере сокращения ресурсов нефти становится важнейшей научно-технической задачей. Достаточно отметить те огромные усилия, которые в течение последних десятилетий прилагались для создания технологии окислительной конденсации метана в этан и этилен [1, 2], а также для поиска альтернативных путей получения этилена, пропилена и более тяжелых олефинов [3-5]. Большинство этих работ опирается на использование различных каталитических систем [6], однако все больший интерес

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

привлекают гомогенные процессы с участием легких алканов [7]. Уникальные и пока еще явно недостаточно исследованные особенности газофазного окисления метана, его ближайших гомологов, а также соответствующих непредельных соединений, особенно при конверсии сложных многокомпонентных смесей, дают основание рассчитывать на возможность создания принципиально новых практически интересных методов конверсии легких углеводородов [7, 8].

Среди наиболее перспективных окислительных процессов переработки природного газа и его компонентов — селективная конверсия гомологов метана непосредственно в природном или попутном газе, без их предварительного извлечения. Большое различие их реакционной способности и реакционной способности самого метана [9, 10] позволило предложить метод селективного оксикрекинга тяжелых компонентов C_2-C_6 попутных нефтяных газов с получением газомоторного топлива с высоким метановым индексом и допустимой теплотой сгорания [11, 12]. Этот же метод может быть использован для получения олефинов непосредственно из природных или нефтезаводских газов [13], а также газовых смесей с регулируемым соотношением этилена и СО для последующих каталитических синтезов высокомаржинальных химических продуктов [14].

Еще одно перспективное и пока малоисследованное направление в создании новых газохимических процессов – сопряженное (совместное) парциальное окисление легких предельных и непредельных углеводородов [15, 16]. Оно привлекает возможностью создания автотермических процессов, не требующих дополнительного подвода энергии, и открывает путь для прямого получения базовых продуктов нефтехимии, легких олефинов и оксигенатов без применения сложных энергоемких технологий, требующих предварительного получения синтез-газа. Например, при сопряженном окислении этилена и метана с увеличением концентрации последнего в смеси быстро возрастает выход пропилена. Сопряженное окисление пропана и этилена позволяет значительно повысить выход пропилена по сравнению с окислением одного пропана. При этом могут быть подобраны такие условия, что концентрации этилена, являющегося не только исходным реагентом, но и продуктом окисления пропана, на входе и выходе процесса будут практически одинаковы, то есть этилен в данном случае будет играть роль гомогенного катализатора. Положительный эффект наблюдается и при каталитическом сопряженном окислении углеводородов [17]. Получить достаточно полное представление о кинетике таких сложных и малоизученных многопараметрических процессов, как парциальное окисление, окислительный крекинг и сопряженное окисление предельных и непредельных углеводородов, а тем более провести выбор оптимальных условий для потенциальных технологических процессов на основе только экспериментальных исследований невозможно. Необходим детальный кинетический анализ протекающих при этом радикально-цепных реакций. В последнее время в области моделирования парциального окисления легких (С1-С5) предельных и непредельных углеводородов в области умеренных ($T \le 1400$ K) температур достигнут значительный прогресс. Имеющиеся в литературе механизмы вполне адекватно описывают кинетику экспериментально изучаемых газофазных реакций. Новое поколение детальных кинетических механизмов делает задачу кинетического анализа сложных радикально-цепных процессов окислительного крекинга, парциального и сопряженного окисления предельных и непредельных углеводородов вполне реальной.

В настоящей работе были поставлены две основные цели: экспериментально исследовать парциальное окисление этана в широком диапазоне температур и соотношений этан/кислород, а также показать возможность количественного моделирования его кинетики в данных условиях. Адекватное кинетическое моделирования парциального окисления очень богатых смесей (окислительного крекинга) углеводородов C_1-C_5 имеет большой практический интерес, поскольку дает эффективный инструмент для разработки и оптимизации более экономичных и более селективных методов оксикрекинга легких углеводородов с целью получения базовых нефтехимических продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Парциальное окисление (окислительный крекинг) этана проводили на лабораторной установке проточного типа с цилиндрическим кварцевым реактором в диапазоне температур 773–1023 К и давлений 1–2 атм. Длина реактора составляла 35 см. Реактор нагревали тремя независимыми электронагревателями, что позволяло поддерживать постоянный профиль температуры в высокотемпературной (горячей) зоне реактора, длина которой была 24 см. Установка подробно описана в [18–22], а проводимые в настоящей работе исследования продолжают цикл этих работ.

Использовали следующие газы: кислород повышенной чистоты (99.7%), этан чистый (99.99%), азот особой чистоты первого сорта (99.999%). В качестве окислителя и газа-носителя применяли кислород и азот соответственно. Коэффициент избытка топлива варьировали от 7.0 до 15.3. Конструкция реактора, обеспечивающая резкий спад температуры (~200°С на длине 30 мм) в конце нагреваемой зоны, в условиях высокой энергии активации оксикрекинга обеспечивает быструю остановку процесса. Анализ выходящей из реактора газовой смеси, а также смеси на входе в реактор осуществляли газовым хроматографом Кристалл 5000 ("Хроматэк", Россия) с тремя параллельными аналитическими каналами и детектором по теплопроводности. Две насадочные колонки (молекулярные сита 5A и Porapak Q) и одна



Рис. 1. Температурные зависимости концентраций (мольные доли) реагентов и основных продуктов парциального окисления этана на выходе из реактора при давлении 1 атм. Символы – результаты эксперимента. Сплошные, пунктирные и штриховые линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора (механизмы [24], [25]) и без их учета (механизм [24]) соответственно. Коэффициенты аккомодации $\gamma_1 = 1.0 \times 10^{-3}$, $\gamma_2 = 7.0 \times 10^{-5}$ и $\gamma_3 = 1.5 \times 10^{-7}$ для радикалов HO₂, молекул H₂O₂ и CO соответственно. Состав смеси на входе реактора С₂H₆: O₂ : N₂ = 0.0943 : 0.0216 : 0.8841. Поток газовой смеси на входе в реактор задавался выражением *F*(*T*) = 2.86 × $\times 10^5 \times T^{-1}$ см³/мин при 298.15 К и 1 атм, где *T*(K) – средняя температура в горячей зоне реактора. Время пребывания в горячей зоне реактора $\tau = 1.87 \pm 0.07$ с.

капиллярная колонка (Al₂O₃) позволяли регистрировать все основные компоненты газа.

При окислении этана в различных условиях в определенных количествах образуется множество различных продуктов. Однако в условиях наших экспериментов в заметных, то есть регистрируемых хроматографически количествах, наблюдаются только этилен, метан, водород и оксиды углерода. Моделирование полностью подтверждает данный результат, поэтому другие продукты, малые концентрации которых не влияют на выход указанных выше основных продуктов, в работе не учитывали.

Полученные в работе типичные экспериментальные температурные зависимости концентра-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

ции реагентов и основных продуктов парциального окисления этана на выходе из реактора показаны на рис. 1—3 символами.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНА

Расчет кинетики сложных химических превращений в представленной работе проводили на модели изотермического реактора идеального вытеснения (Plug-flow Reactor) российского программного комплекса CWB 4.3 [23]. Для описания эволюции газофазных химических превращений, протекающих при окислении этана, на основе тщательного анализа литературных источников были отобраны два кинетических механизма [24,



Puc. 2. Температурные зависимости концентраций (мольные доли) реагентов и основных продуктов парциального окисления этана на выходе из реактора при давлении 1 атм. Символы – результаты эксперимента. Сплошные, пунктирные и штриховые линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора (механизмы [24], [25]) и без их учета (механизм [24]) соответственно. Коэффициенты аккомодации $\gamma_1 = 2.8 \times 10^{-3}$, $\gamma_2 = 3.9 \times 10^{-4}$ и $\gamma_3 = 3.5 \times 10^{-7}$ для радикалов HO₂, молекул H₂O₂ и CO соответственно. Состав смеси на входе реактора C₂H₆: O₂: N₂ = 0.0503 : 0.0248 : 0.9249. Поток газовой смеси на входе в реактор задавался выражением *F*(*T*) = 2.54 × $\times 10^5 \times T^{-1}$ см³/мин при 298.15 К и 1 атм, где *T*(K) – средняя температура в горячей зоне реактора. Время пребывания в горячей зоне реактора $\tau = 2.13 \pm 0.06$ с.

25], разработанные независимыми группами. Механизмы [24] и [25] предназначены для моделирования сложной кинетики газофазного окисления углеводородов C₁-C₇ и C₁-C₁₆ с участием 2746 и 537 частиц соответственно, включая азотосодержащие соединения.

Авторы вышеуказанных механизмов верифицировали их на большом экспериментальном ма-



Puc. 3. Температурные зависимости концентраций (мольные доли) реагентов и основных продуктов парциального окисления этана на выходе из реактора при давлении 2 атм. Символы – результаты эксперимента. Сплошные, пунктирные и штриховые линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора (механизмы [24], [25]) и без их учета (механизм [24]) соответственно. Коэффициенты аккомодации $\gamma_1 = 2.7 \times 10^{-3}$, $\gamma_2 = 1.9 \times 10^{-4}$ и $\gamma_3 = 8.8 \times 10^{-8}$ для радикалов HO₂, молекул H₂O₂ и CO соответственно. Состав смеси на входе реактора С₂H₆: O₂ : N₂ = 0.050 : 0.025 : 0.925. Поток газовой смеси на входе в реактор задавался выражением *F*(T) = 4.47 × 10⁵ × T^{-1} см³/мин при 298.15 *K* и 1 атм, где *T*(K) – средняя температура в горячей зоне реактора. Время пребывания в горячей зоне реактора $\tau = 2.41 \pm 0.07$ с.

териале в широком диапазоне температур и давлений, которые покрывают экспериментальный диапазон температур и давлений настоящей работы. Следует отметить, что механизм [24] был разработан в конце 2020 года [26–29], а механизм [25] был обновлен в начале 2020 года [30–32]. Таким образом, это наиболее современные разработки, в которых учтены все результаты последних исследований, проводимых с целью определения и уточнения кинетических параметров,

термодинамических данных и коэффициентов тепломассопереноса. Однако в обоих механизмах рассматриваются только газофазные процессы.

Результаты численного моделирования с использованием детальных газофазных кинетических механизмов [24] и [25] представлены на рис. 1-3 совместно с экспериментальными результатами. Оба механизма дают аналогичные температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов на выходе реактора. Как видно из рис. 1-3, учет при моделировании только газофазных реакций предсказывает существенно более низкую температуру начала парциального окисления этана по сравнению с тем, что наблюлается экспериментально. Если принять за оценку температуры начала процесса окисления величину, при которой на выходе из реактора концентрация этана составляет 90% от ее начального значения, то моделирование с учетом только газофазных реакций занижает значение этой температуры на 32, 68 и 45 К для серий экспериментов на рис. 1, 2 и 3 соответственно, что более чем в 5 раз превышает погрешность определения средней температуры горячей зоны реактора.

Для того чтобы установить причины расхождения результатов численного моделирования с экспериментальными данными, был проведен анализ кинетики газофазного окисления этана в условиях наших экспериментов. В этих условиях окисление этана протекает по цепному механизму с вырожденным разветвлением цепей и накоплением пероксида водорода Н2О2 в результате реакции пероксидного радикала НО₂ с этаном, главным образом, на начальной стадии, с его последующим разложением на гидроксильные раликалы ОН. Эти представления согласуются с механизмом окисления легких алканов, представленным в работе [33]. Гетерогенные реакции относительно стабильных и потому долгоживущих в данных условиях пероксидных радикалов и молекул HO₂ и H₂O₂ на кварцевой поверхности реактора могут частично переводить их в воду H₂O и кислород O₂, которые возвращаются обратно в газовую фазу в результате десорбции [34]. Это приводит к росту температуры начала окисления этана вследствие уменьшения концентраций HO_2 и H_2O_2 . Учет при численном моделировании указанных гетерогенных процессов повышает температуру начала окисления этана, что позволяет согласовать результаты моделирования с экспериментом.

Определяющую роль в гетерогенных процессах на поверхности кварца играют дефекты {=SiO•}, которые являются поверхностными активными центрами [35]. Фигурные скобки здесь и далее обозначают, что заключенная в них группа атомов находится на поверхности кварца. На основе оценок энтальпии реакций, сделанных с использованием термодинамических данных из источников [36, 37], можно предложить следующие механизмы химических превращений HO₂ и H₂O₂ на поверхности кварцевого реактора:

Гетерогенные реакции с участием НО2:

$$HO_2 + \{\equiv SiO'\} \rightarrow O_2 + \{\equiv SiOH\}, \tag{I}$$

$$\mathrm{HO}_{2} + \{\equiv \mathrm{SiOH}\} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \{\equiv \mathrm{SiOO'}\}, \qquad (\mathrm{II})$$

$$HO_2 + \{\equiv SiOO'\} \rightarrow O_2 + \{\equiv SiOOH\}, \qquad (III)$$

 $\mathrm{HO}_{2} + \{ \equiv \mathrm{SiOOH} \} \rightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{O}_{2} + \{ \equiv \mathrm{SiO}^{\bullet} \}.$ (IV)

Гетерогенные реакции с участием H_2O_2 :

$$H_2O_2 + \{\equiv SiO'\} \rightarrow H_2O + \{\equiv SiOO'\}, \qquad (V)$$

$$H_2O_2 + \{\equiv SiOO'\} \rightarrow O_2 + H_2O + \{\equiv SiO'\}.$$
(VI)

Также при моделировании была учтена гетерогенная реакция с участием монооксида углерода (CO):

$$CO + \{\equiv SiOO'\} \rightarrow CO_2 + \{\equiv SiO'\}, \quad (VII)$$

что позволило получить хорошее согласие вычисленных концентраций диоксида углерода на выходе реактора с соответствующими экспериментальными значениями. Подробное обоснование предложенных выше механизмов выходит за рамки настоящей работы.

Для учета влияния вышеуказанных гетерогенных процессов при численном моделировании в газофазные механизмы из источников [24] и [25] были добавлены три гетерогенных процесса с участием радикалов HO_2 и молекул H_2O_2 , CO, которые обеспечивают превращение на поверхности реактора пероксидных радикалов и пероксида водорода в молекулы воды и кислорода, а монооксида углерода – в диоксид углерода. При этом образуемые на поверхности реактора продукты H₂O, O₂ и CO₂ в результате десорбции практически мгновенно по сравнению с характерными временами изменения газофазных концентраций HO₂, H₂O₂ и CO возвращаются в газовую фазу. Скорость реакций с участием НО₂, H₂O₂ и СО из газовой фазы с поверхностью реактора (отношение количества частиц, реагирующих в единицу времени с поверхностью реактора, к объему, окруженному этой поверхностью) в рамках нашей модели вычисляли согласно уравнению первого порядка относительно их концентрации в газовой фазе:

$$R_i = -k_{\mathrm{ret},i}C_i,$$

где C_i при i = 1; 2 и 3 – газофазные концентрации HO_2 , H_2O_2 и CO, $k_{rer,i}$ – константы гетерогенных реакций с участием HO_2 , H_2O_2 и CO соответственно. Зависящие от температуры константы скорости гетерогенных реакций $k_{rer,i}$ при заданном давлении P оценивали в соответствии с теорией, изложенной в монографии [38], на основе принципа сложения кинетического и диффузионного сопротивлений:

$$k_{\text{ret},i} = 1/((1/k_{\text{кин},i}) + (1/k_{\text{диф},i})).$$
(1)

Здесь $k_{\text{кин,i}}$ и $k_{\text{диф,i}}$ — кинетические и диффузионные константы гетерогенных реакций при данной температуре соответственно.

Кинетические константы гетерогенных реакций вычисляли по общеизвестной формуле химической кинетики гетерогенных процессов:

$$k_{\text{KWH},i} = 0.25\gamma_i \langle u_i \rangle (S/V), \qquad (2)$$

где γ_i — коэффициент аккомодации (вероятность гетерогенной реакции при столкновении частицы с поверхностью), $\langle u_i \rangle$ — средняя арифметическая скорость теплового движения частицы, S/V — отношение площади внутренней поверхности горячей зоны реактора к ее объему. Для используемого в настоящей работе реактора S/V = 5.43 см⁻¹.

Характер зависимости $k_{\text{диф},i}$ от температуры и давления для геометрии горячей зоны используемого реактора, описанного в работах [18-22], был определен численным методом. В этих расчетах задавали условия, в которых кинетика гетерогенной реакции лимитировалась процессом диффузии, то есть решали дифференциальное уравнение диффузии с граничными условиями $C_i = 0$ на поверхности реакционной зоны. В качестве начального условия брали постоянное значение концентрации диффундирующих частиц в реакторе. Поскольку рассматриваемая нами смесь содержит большой избыток азота, то расчеты проводили в приближении независимой диффузии [38]. Дифференциальное уравнение диффузии решали на каждом шаге по времени методом прогонки [39]. Расчеты показали установление линейной временной зависимости логарифма осредненного по пространству значения концентрации диффундирующих частиц независимо от коэффициента диффузии, значение которого варьировали в расчетах в диапазоне от 0.5 до 2 см²/с. По коэффициенту углового наклона линейной зависимости находили линейным методом наименьших квадратов диффузионную константу $k_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}}},i}}}}$ при заданном коэффициенте диффузии. В результате была получена зависимость

$$k_{\text{диф},i} = 46.0 \ D_i, \ c^{-1},$$
 (3)

где D_i – коэффициент диффузии, см²/с.

Выражения для зависимости коэффициентов диффузий $D_i = D_i (T, P)$ также были оценены численным методом. В условиях независимой диффузии была применена методика расчета коэффициентов диффузии в бинарных смесях, которая подробно изложена в [40]. Проведенные по этой методике расчеты в области температур 773—1073 К дали выражения:

$$D_{\rm I}(T,P) = 1.32 \times 10^{-5} T^{1.70} P^{-1}, \ {\rm cm}^2/{\rm c},$$
 (4)

$$D_2(T, P) = 1.47 \times 10^{-5} T^{1.68} P^{-1}, \, \mathrm{cm}^2/\mathrm{c},$$
 (5)

где температура (*T*) дана в К, давление *P* – в атм. Для СО при вычислении $k_{rer,3}$ коэффициент диффузии не использовали, поскольку окисление этой молекулы на поверхности реактора протекало в кинетическом режиме, то есть полагалось $k_{rer,3} = k_{кин,3}$.

Согласно рассмотренным выше механизмам химических превращений на поверхности кварцевого реактора коэффициенты аккомодации γ_1 и γ_2 равны сумме коэффициентов аккомодации реакций (I)–(IV) и (V), (VI) соответственно, а γ_3 – коэффициент аккомодации реакции (VII). Значения коэффициентов γ_i зависят от состояния поверхности и поэтому могут существенно изменяться в экспериментах от серии к серии. Например, в работе [41], в которой проводили определение величины γ_1 , ее значения лежали в интервале от 5 × 10⁻⁴ до 1.1 × 10⁻³.

В рамках нашей модели предполагали, что значения γ_i не зависят от температуры. Полагали также, что в каждой серии экспериментов, проводимой при заданном начальном составе реагирующей смеси и давлении Р, но с вариацией температуры горячей зоны, они остаются постоянными. Кинетическое моделирование с учетом реакций на поверхности реактора при заданных значениях Ри γ_i требует определения температурных зависимостей гетерогенных констант $k_{\text{ret},i} = k_{\text{геt},i}$ (*T*) при этих заданных величинах. Поэтому в области температур 773–1023 К с шагом 10 К, применяя формулы (1)–(5), вычисляли гетерогенные константы при фиксированных значениях *Р* и *ү*_і. Нелинейным методом наименьших квадратов находили модифицированные трехпараметрические зависимости Аррениуса

$k_{\text{ret},i}(T) = A_i T_i^n \exp\left[-E_i/RT\right],$

где R = 1.987 кал моль⁻¹ K⁻¹ — универсальная газовая постоянная, A_i , n_i и E_i — параметры аппроксимации, в общем случае зависящие от P и γ_i .

На основе результатов работы [41] и нашего моделирования при $\gamma_1 = 10^{-3}$, $\gamma_2 = 10^{-4}$, $\gamma_3 = 10^{-7}$ и $\gamma_3 = 0$ в условиях типичных серий экспериментов, результаты которых показаны на рис. 1-3, было сделано предположение о том, что, вероятно, $\gamma_1 \in [5 \times 10^{-3}; 5 \times 10^{-4}], \gamma_2 \in [5 \times 10^{-4}; 5 \times 10^{-5}]$ и $\gamma_3 \in [5 \times 10^{-7}; 5 \times 10^{-8}]$. Оптимальные значения ү, при которых достигается хорошее согласование результатов расчета с экспериментальными результатами, для каждой серии экспериментов находили нелинейным методом наименьших квадратов в два этапа с использованием кинетического механизма, полученного добавлением указанных выше трех гетерогенных процессов в газофазный механизм [24]. На первом этапе полагали $\gamma_3 = 0$ и находили γ_1 и γ_2 из указанных выше отрезков, при которых принимает минимальное значение функционал

$$\Phi(\gamma_1, \gamma_2) = \sum_{j=1}^{n} ([C_2 H_6]_{\text{cal}, j} - [C_2 H_6]_{\text{exp}, j})^2,$$

где j — номер эксперимента в серии экспериментов, n — число экспериментов в этой серии, $[C_2H_6]_{cal, j}$ и $[C_2H_6]_{exp, j}$ — концентрации этана на выходе из реактора, полученные в расчетах при γ_1 , γ_2 и в эксперименте при температуре горячей зоны T_j соответственно. На втором этапе при оптимальных значениях γ_1 , γ_2 , рассчитанных на первом этапе, находили оптимальное значение γ_3 , при котором достигал своего минимума функционал, составленный аналогично предыдущему из соответствующих концентраций диоксида углерода на выходе из реактора.

Учет при кинетическом моделировании гетерогенного окисления СО в СО2 позволил получить хорошее согласование расчетных и экспериментальных результатов по выходу СО2. Заметим, что добавление этого гетерогенного процесса с оптимальным значением k_{гет.3} (температурная зависимость $k_{ret,3}$ определена при оптимальном γ_3) в кинетическую схему улучшает согласование результатов расчета с экспериментальными данными для концентраций CO_2 и CO, не оказывая заметного влияния на их согласование по концентрациям остальных продуктов. Стоит отметить, что и при моделировании другого газофазного процесса в близком температурном диапазоне – парциального окисления метана в метанол – без учета гетерогенных реакций не удалось описать кинетику превращения СО в СО₂ [34].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–3 сплошными линиями показаны результаты численного моделирования с использованием газофазного механизма из [24], в который были добавлены три гетерогенных процесса с оптимальными значениями $k_{\text{гет,}i}$ (температурные зависимости $k_{\text{гет,}i}$ определены при оптимальных γ_i). Как видно из этих рисунков, моделирование не только качественно, но количественно хорошо согласуется с экспериментальными результатами, поскольку отклонения расчетных концентраций на выходе реактора от экспериментальных сопоставимы с погрешностями эксперимента.

Пунктирными линиями на рис. 1-3 представлены результаты численного моделирования с использованием газофазного механизма [25], в который также были добавлены три гетерогенных процесса с оптимальными значениями $k_{\text{гет.}i}$. В этом случае наблюдается качественное согласие кинетического моделирования с экспериментальными результатами. Для количественного сравнения предсказательной точности применяемых механизмов по трем типичным сериям экспериментов, показанных на рис. 1-3, были вычислены отношения среднеквадратичных отклонений от экспериментальных значений результатов моделирования концентраций реагентов и продуктов на выходе реактора с учетом гетерогенных процессов, полученных при использовании механизмов [25] и [24]. Эти отношения оказались равными 1.21; 1.26; 1.98; 1.29; 1.06; 2.77 и 1.85 для С₂Н₆, О₂, С₂Н₄, CO, H_2, CH_4 и CO_2 соответственно. Полученные отношения показывают, что учет гетерогенных процессов на поверхности реактора позволяет практически согласовать экспериментальные и расчетные результаты по парциальному окислению этана в условиях наших экспериментов для обоих выбранных механизмов, хотя, видимо, всетаки следует отдать предпочтение механизму [24] как обеспечивающему более близкое соответствие экспериментам.

В настоящей работе также было выполнено численное моделирование с добавлением в используемые газофазные кинетические механизмы гетерогенных процессов с участием атомов H и O, радикалов OH, C_2H_5 , C_2H_5O и $C_2H_5O_2$ и молекул $C_2H_5O_2H$. Однако учет гетерогенных процессов с этими частицами не оказывал заметного влияния на результаты моделирования даже при максимально возможных гетерогенных константах скорости соответствующих процессов, равных диффузионным гетерогенным константам. Это может объясняться тем, что либо концентрации этих частиц малы по сравнению с концентрациями HO_2 и H_2O_2 , либо скорости газофазных реакций с участием этих частиц значительно больше скорости их диффузии к поверхности реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе экспериментально исследовано парциальное окисление этана в диапазоне температур 773—1023 К и давлений 1—2 атм в проточном реакторе с хроматографическим анализом газовой смеси. Кислород и азот применяли в качестве окислителя и газа-носителя соответственно. Коэффициент избытка топлива варьировали от 7.0 до 15.3.

Проведено кинетическое моделирование с детальным описанием кинетики окисления этана. Показана необходимость учета в исследуемом диапазоне температур гетерогенных процессов на поверхности реактора. Предложена методика такого учета. При дополнении детального газофазного механизма [24] стадиями, описывающими гетерофазные процессы на поверхности кварцевого реактора, результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментами.

Основной результат работы – демонстрация возможности адекватного описания современными кинетическими инструментами сложных процессов окислительной конверсии этана, одного из основных компонентов углеводородных газов, в наиболее интересной для практических приложений области умеренных температур. В настоящее время пиролиз этана, в том числе выделяемого из сланцевого газа, стал основной крупнотоннажной технологией производства этилена в США и на Ближнем Востоке. Переход к окислительному пиролизу может позволить рентабельно эксплуатировать менее крупные предприятия и снизить их энергозатраты. Но для этого необходимо предварительное тщательное кинетическое моделирование процесса, возможность которого демонстрируют полученные в работе результаты. Они также открывают возможность анализа окислительных процессов в более сложных системах, состоящих из углеводородов различных классов, например, предельных и непредельных, то есть анализа перспективных методов сопряженного окисления.

Однако любые выводы, полученные на основе кинетического моделирования, требуют экспериментальной верификации, так как модели, разработанные на основе определенной группы экспериментов, могут оказаться неточными для других условий. Одним из наиболее серьезных и трудно учитываемых факторов, вызывающих несоответ-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

ствие результатов экспериментов в проточных реакторах лабораторного масштаба с результатами моделирования, особенно в области не очень высоких температур и расходов реагентов, являются гетерогенные процессы на поверхности реактора. Главный вывод настоящей работы заключается в том, что адекватный учет этого фактора позволяет согласовать экспериментальные и расчетные результаты. Предложена методика такого учета, применимая для окисления в аналогичных условиях и других углеводородов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Комитета по науке Республики Армения в рамках научного проекта № 20-53-05001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sinev M.Yu., Fattakhova Z.T., Lomonosov V.I., Gordienko Yu.A. // J. Nat. Gas Chem. 2009. V. 18. № 3. P. 273.
- Galadima A., Muraza O. // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 37. P. 1.
- 3. Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 3. С. 6.
- 4. Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M., Marin G.B. // Engineering. 2017. V. 3. № 2. P. 171.
- 5. Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Снатенкова Ю.М. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 2. С. 191.
- 6. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Органическая химия: окислительные превращения метана. 2-е изд., испр. и доп. Учебное пособие для вузов. Москва: Юрайт. 2018. 371 с.
- 7. *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия природного газа. Москва: КРАСАНД. 2011. 640 с.
- Арутюнов В.С., Голубева И.А., Елисеев О.Л., Жагфаров Ф.Г. Технология переработки углеводородных газов: учебник для вузов. Москва: Юрайт. 2020. 723 с.
- 9. Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 9. С. 790.
- Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 1. С. 47.
- 11. Савченко В.И., Арутюнов В.С., Фокин И.Г. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 177.
- Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyaev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L. // Chem. Eng. J. 2020. V. 381. P. 122706.

- Озерский А.В., Никитин А.В., Седов И.В., Фокин И.Г., Савченко В.И., Арутюнов В.С. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 12. С. 1790.
- Магомедов Р.Н., Никитин А.В., Савченко В.И., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 5. С. 584.
- Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // Нефтегазохимия. 2016. № 2. С. 38.
- Arutyunov V., Poghosyan N., Poghosyan M., Tavadyan L., Shapovalova O., Strekova L. // Chem. Eng. J. 2017. V. 329. P. 231.
- Lomonosov V., Gordienko Yu., Ponomareva E., Sinev M. // Chem. Eng. J. 2019. V. 370. P. 1210.
- 18. *Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Арутюнов В.С. //* Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 401.
- 19. *Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С. //* Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 413.
- 20. Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Yu., Strekova L.N. // Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 9.
- 21. Дмитрук А.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 3. С. 21.
- 22. *Никитин А.В., Дмитрук А.С., Арутюнов В.С. //* Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 10. С. 2405.
- 23. Chemical Workbench 4.3 [электронный pecypc] // Kintech Laboratory. 2021. URL: http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/.
- NUIGMech1.1 [электронный ресурс] // National University of Ireland Galway. 2020. URL: http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/.
- C₁-C₁₆ HT + LT + NOx mechanism [электронный pecypc] // The CRECK Modeling Group, Politecnico di Milano. 2020. URL: http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms/107-category-kinetic-mechanisms/ 406-mechanisms-1911-tot-ht-lt-nox/.
- Yingtao W., Panigrahy S., Sahu A.B., Bariki C., Beeckmann J., Liang J., Mohamed A., Dong S., Tang C., Pitsch H., Huang Z., Curran H.J. // Combust. Flame. 2021. V. 226. P. 229.
- 27. Baigmohammadi M., Patel V., Nagaraja S., Ramalingam A., Martinez S., Panigrahy S., Mohamed A., Somers K.P.,

Burke U., Heufer K.A., Pekalski A., Curran H.J. // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 8808.

- 28. Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., Curran H., Heufer K.A. // Combust. Flame. 2021. V. 223. P. 361.
- 29. Nagaraja S.S., Liang J., Dong S., Panigrahy S., Sahu A.B., Kukkadapu G., Pitz W.J., Curran H.J. // Combust. Flame. 2020. V. 219. P. 456.
- Ranzi E., Frassoldati A., Stagni A., Pelucchi M., Cuoci A., Faravelli T. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. V. 46. № 9. P. 512.
- Ranzi E., Cavallotti C., Cuoci A., Frassoldati A., Pelucchi M., Faravelli T. // Combust. Flame. 2015. V. 162. № 5. P. 1679.
- Bagheri G., Ranzi E., Pelucchi M., Parente A., Frassoldati A., Faravelli T. // Combust. Flame. 2020. V. 212. P. 142.
- Miller J.A., Klippenstein S.J. // Int. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. P. 654.
- 34. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Романович Л.Б. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 20.
- Meana-Pañeda R., Paukku Y., Duanmu K., Norman P., Schwartzentruber T.E., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. 2015. V. 119. P. 9287.
- Burcat A. Thermochemical species in polynomial form [электронный ресурс] // Technion Israel institute of technology. 2021. URL: https://burcat.technion.ac.il/.
- 37. Burkholder J.B., Sander S.P., Abbatt J., Barker J.R., Huie R.E., Kolb C.E., Kurylo M.J., Orkin V.L., Wilmouth D.M., Wine P.H. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation No. 18 [электронный ресурс] // Propulsion Laboratory: Pasadena. 2015. URL: http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/.
- Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва: Наука. 1987. С. 51.
- 39. Годунов С.К., Рябенький В.С. Разностные схемы. Москва Наука. 1977. 440 с.
- 40. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Ленинград: Химия. 1982. 592 с.
- Розенитейн В.Б., Гершензон Ю.М., Ильин С.Д., Кишкович О.П., Малхасян Р.Т. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. Вып. 3. С. 536.

Partial Oxidation of Ethane in the Temperature Range 773–1023 K

M. G. Bryukov¹, A. S. Palankoeva^{1, 2, *}, A. A. Belyaev¹, and V. S. Arutyunov^{1, 2, 3}

¹Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

²Moscow State University, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Leninskiye Gory 1, Moscow, 119234 Russia

³Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

*e-mail: anitadmitruk@gmail.com

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНА

The results of an experimental study of the partial oxidation of ethane in the temperature range of 773-1023 K and pressures of 1-2 atm obtained in a flow reactor with chromatographic analysis of the gas mixture are presented. Oxygen and nitrogen, respectively, were used as an oxidizer and carrier gas. The excess fuel ratio varied in the range from 7.0 to 15.3. Numerical simulation with a detailed description of the complex kinetics of ethane oxidation is carried out. The necessity of taking into account heterogeneous processes on the reactor surface under these conditions is shown and a method for such accounting is proposed. When the detailed gas-phase mechanisms of ethane oxidation are supplemented with stages describing heterogeneous processes on the surface of a quartz reactor, the results of numerical modeling are in good agreement with experimental results.

Graphic abstract



Keywords: natural gas, ethane, ethylene, partial oxidation, oxidative cracking, kinetic modeling, heterogeneous processes

УДК 547.587.5:544.43

ДВУХФАКТОРНАЯ ПРОГНОСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ В СРЕДАХ С ФИЗИОЛОГИЧЕСКИМ рН

© 2021 г. Н. И. Белая^{а,} *, А. В. Белый^а, И. Н. Щербаков^b, Е. А. Будникова^a

^{*a}ГОУ ВПО Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, 283001 Украина* ^{*b*}ФГАОУ ВО Южный федеральный университет, ул. Большая Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, 344006 Россия</sup>

> *e-mail: nat.iv.belaya@gmail.com Поступила в редакцию 21.05.2021 г. После доработки 21.07.2021 г. Принята к публикации 22.07.2021 г.

Предложен регрессионно-классификационный алгоритм скрининга природных гидроксибензойных кислот по антирадикальной активности в средах с физиологическим pH на основе комбинации двухфакторных линейных регрессий "дескриптор—активность" и специализированной кинетической схемы реакций. Разработанная модель решает проблему одновременного количественного определения активности фенолкарбоновых кислот и разделения их на группы веществ с высокой, средней и низкой реакционной способностью. Ее высокая прогностическая способность доказана путем исследования констант скоростей реакций контрольной группы веществ (гидроксиацетофенонов) с азот- и кислород-центрированными радикалами с расчетом относительной погрешности аппроксимации, величина которой не превышает 12%.



Ключевые слова: гидроксибензойные кислоты, антиоксидант, 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил, амидиноизопропанпероксил

DOI: 10.31857/S0453881121060010

введение

Гидроксибензойные кислоты относятся к одной из наиболее многочисленных групп растительных фенольных соединений. Их важнейшими структурными элементами являются О–Нгруппа, соединенная с ароматическим циклом и ответственная за антиоксидантную активность вещества [1, 2], а также карбоксильная НООСгруппа, способная в водных средах активировать фенольную группу за счет образования карбоксилат-ионов, более реакционноспособных, чем соответствующие молекулы [3, 4]. Из-за широкой распространенности этих соединений в пищевой, фармацевтической и парфюмерной продукции на растительной основе возникает необходимость в формировании модели для оценки и прогнозирования их активности. К факторам, способствующим развитию прогностических методологий, относятся как возможность "отсеивания" веществ с нежелательными свойствами на ранних этапах доклинических исследований, так и поиск новых антиоксидантов природного происхождения.

Ведущее место занимают полуэмпирические модели прогнозирования антирадикальной и антиоксидантной активностей веществ на основе качественной взаимосвязи "структура—реакционная способность" [5, 6] и количественной взаимосвязи "структура—реакционная способность" (QSAR, Quantitative Structure—Activity Relationships) [7, 8]. При прогнозировании свойств на качественном уровне проводится решение классификационной задачи (например, разделение на группы активных, малоактивных и неактивных антиоксидантов), тогда как при прогнозировании числовых значений свойств — решение регрессионной задачи. Для того чтобы найти соотношение

между реакционной способностью (активностью) соединений и их строением, необходимо структурные особенности молекулы представлять в виде численных характеристик, которые получили название дескрипторов молекулярного строения (или просто дескрипторы) [9]. Тогда алгоритм OSAR дает возможность заменить поиск связей "структура-активность" анализом соотношений "дескрипторы-активность". Подобный подход был реализован ранее в работе [10] применительно к растительным фенолам группы флавоноидов. Настоящее исследование является ее логическим продолжением, где на более многочисленной группе веществ были решены одновременно и регрессионная, и классификационная задачи прогнозирования.

Цель работы — создать новую регрессионноклассификационную модель прогнозирования антирадикальной активности (АРА) природных гидроксибензойных кислот на основе кинетической схемы их реакций с N- и О-центрированными радикалами в средах с физиологическим pH и системы двухфакторных регрессий "дескриптор активность".

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

В качестве объектов исследования использовали соединения класса растительных фенолкарбоновых кислот (HOOCArOH) (I–XX) и гидроксиацетофенонов (AcArOH) (XXI–XXVII) следующего строения:

R ₄	I – 2-гидроксибензойная (салициловая) кислота	$R_{1,2} = OH, R_{3,4,5,6} = H;$	
R_5 R_3	II – 3-метил-2-гидроксибензойная кислота	$R_{1,2} = OH, R_3 = CH_3, R_{6,5,4} = H;$	
R_6 R_2	III — метиловый эфир 3-метил-2-гидроксибен- зойной кислоты	$R_2 = OH, R_3 = CH_3, R_1 = OCH_3, R_{5,6,4} = H;$	
	IV – 3-гидроксибензойная кислота	$R_{3,1} = OH, R_{6,5,2,4} = H;$	
\mathbf{O} \mathbf{K}_1	V – 4-гидроксибензойная кислота	$R_{4,1} = OH, R_{6,5,2,3} = H;$	
VI — этиловый эф	ир 4-гидроксибензойной кислоты	$R_4 = OH, R_{6,5,2,3} = H, R_1 = OC_2H_5;$	
VII — 2,3-дигидро	ксибензойная (пирокатеховая) кислота	$R_{2,3,1} = OH, R_{4,5,6} = H;$	
VIII — 2,4-дигидр	оксибензойная (β-резорциловая) кислота	$R_{2,4,1} = OH, R_{3,5,6} = H;$	
IX — метиловый э	фир 2,4-дигидроксибензойной кислоты	$R_{2,4} = OH, R_1 = OCH_3, R_{3,5,6} = H;$	
X – 2,5-дигидроко	сибензойная (гентизиновая) кислота	$R_{2,5,1} = OH, R_{3,4,6} = H;$	
XI — 2,6-дигидров	ссибензойная (γ-резорциловая) кислота	$R_{2,6,1} = OH, R_{3,4,5} = H;$	
XII — 3,4-дигидро	ксибензойная (протокатеховая) кислота	$R_{3,4,1} = OH, R_{2,5,6} = H;$	
XIII — 3,5-дигидр	оксибензойная (α-резорциловая) кислота	$R_{3,5} = OH, R_{1,2,4,6} = H;$	
XIV – 3-метокси-	4-гидроксибензойная (ванилиновая) кислота	$R_{4,1} = OH, R_3 = OCH_3, R_{2,5,6} = H;$	
XV – 2,3,4-тригидр	ооксибензойная (3-пирогаллолкарбоновая) кислота	$R_{2,3,4,1} = OH, R_{5,6} = H;$	
XVI – 3,4,5-триги	дроксибензойная (галловая) кислота	$R_{3,4,5,1} = OH, R_{2,6} = H;$	

Сокращения и обозначения: QSAR – количественная взаимосвязь "структура–реакционная способность" (Quantitative Structure–Activity Relationships), HOOCArOH – гидроксибензойные кислоты, AcArOH – гидроксиацетофеноны, Tx – тролокс, APA – антирадикальная активность, AO – антиоксидант, DPPH[•] – 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил, APOO[•] – амидиноизопропанпероксил, XЛ – хемилюминесценция, T_E – тролоксовый эквивалент, SPLET – Sequential Proton Loss Electron Transfer, ET–PT – Electron Transfer–Proton Transfer, теория функционала плотности (DFT), диметилсульфоксид (ДМСО).

R H S S H H H H H H H H H H	XVII -	3,5-диметокси	 -4-гидроксибензойная 	(сиреневая)	кислота
------------------------------------	--------	---------------	--	-------------	---------

XVIII — метиловый эфир 3,4,5-тригидроксибензойной кислоты

XIX – этиловый эфир 3,4,5-тригидроксибензойной кислоты

XX - 2,4,6-тригидроксибензойная (флороглюцинкарбоновая) кислота $R_{2,4,6,1} = OH, R_{5,3} = H;$

XXI – 2-гидроксиацетофенон

XXII – 3-гидроксиацетофенон

XXIII – 4-гидроксиацетофенон

XXIV – 2,4-дигидроксиацетофенон

XXV – 2,5-дигидроксиацетофенон

ХХVI – 3,4-дигидроксиацетофенон

XXVII – 3-метокси-4-гидроксиацетофенон

Гидроксибензойные кислоты (I–XX), гидроксиацетофеноны (XXI–XXVII) и антиоксидант сравнения – тролокс (Тх) (6-гидрокси-2,5,7,8тетраметилхроман-2-карбоновая кислота) (производства "Fluka", Швейцария; "Merck", Германия; "Panreac", Испания) использовали без предварительной очистки.

На этапе эмпирического отбора антиоксидантов (АО) антирадикальную активность соединений (I-XXVII) изучали в реакции с N-центрированным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH[•]) ("Merck", Германия). Раствор радикала в диметилсульфоксиде ("Merck", Германия) имеет интенсивный фиолетовый цвет с максимумом поглощения при длине волны 520 нм. В условиях его хранения в темноте интенсивность спектра в максимуме поглощения остается неизменной на протяжении 72 ч. Генератор свободных О-центрированных радикалов – гидрофильное азосоединение 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорид (ААРН) ("Merck", Германия), в качестве активатора свечения использовали родамин 6Ж (Rd6G) ("Merck", Германия). Для задания рН водных растворов применяли фосфатную (с рН 7.35) буферную систему, приготовленную по методике [11], точное значение рН которой контролировали с помощью иономера И-160МИ (Россия). Диметилсульфоксид (ДМСО) очищали по известной методике [12].

Кинетические исследования

Для изучения кинетики взаимодействия **I**—**XXVII** с DPPH[•] при 293 \pm 2 К были использованы ДМСО, буфер с физиологическим pH 7.35 и их смеси в разных соотношениях. Применение ДМСО было необходимо, поскольку радикал DPPH[•] нерастворим в воде, а также для снижения скорости исследуемой реакции за счет подавления диссоциации фенольных соединений. Реакцию HOOCArOH и AcArOH с DPPH[•] проводили в растворителях, из которых предварительно

$$\begin{split} R_{3,5} &= OCH_3, R_{4,1} = OH, R_{2,6} = H; \\ R_{3,4,5} &= OH, R_{2,6} = H, R_1 = OCH_3; \\ R_{3,4,5} &= OH, R_{2,6} = H, R_1 = OC_2H_5; \\ R_{2,4,6,1} &= OH, R_{5,3} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_2 = OH, R_{3,4,5,6} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_3 = OH, R_{2,4,5,6} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_4 = OH, R_{2,3,5,6} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_{2,4} = OH, R_{3,5,6} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_{2,5} = OH, R_{3,4,6} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_{3,4} = OH, R_{2,5,6} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_3 = OH, R_{2,5,6} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_3 = OH, R_{2,5,6} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_3 = OH, R_{2,5,6} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_3 = OH, R_{3,6} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_3 = OH, R_{2,5,6} = H; \\ R_1 &= CH_3, R_4 = OH, R_3 = OCH_3, R_{2,5,6} = H. \end{split}$$

удаляли кислород путем барботирования аргона в течение 15-20 мин, что позволило исключить возможные реакции фенолов и продуктов их превращения с участием кислорода. Кинетику реакции исследовали при $\lambda_{max} = 520$ нм на спектрофотометре Specord S300 UV-VIS ("Carl Zeiss Jena", Германия) при температуре $T = 293 \pm 2$ К в интервале начальных концентраций реагирующих вешеств 10^{-3} – 10^{-5} моль/л. Реагенты смешивали, затем измеряли оптическую плотность смеси и с помощью молярного коэффициента светопоглощения ($\epsilon_{\rm ДMCO} = 1.6 \times 10^3$ л моль⁻¹ мм⁻¹) по закону Бугера-Ламберта-Бера рассчитывали концентрацию радикала DPPH[•]. Соотношение фенолокислоты и радикала составляло 1 : 1 при определении как общего порядка (n), так и константы скорости (k) реакции. Для этого кинетические данные обрабатывали нелинейным методом обобщенного приведенного градиента (ОПГ) [13], реализованного в Solver MS Excel. В качестве критерия выбора порядка реакции использовали параметр S, отражающий относительный разброс вычисленного ряда констант:

$$S = \frac{1}{\overline{k}(n-1)} \sum_{i=2}^{n} |k_i - \overline{k}|,$$

где n — число опытов, соответствующих моментам времени t; k_i и \overline{k} — константа скорости реакции в заданный момент времени t и ее среднее значение.

Порядок реакции определяли тем значением, при котором относительный разброс S константы скорости реакции, вычисленной из исходных данных (концентрация и время) по этому порядку, имеет наименьшее значение. Кинетические кривые, смоделированные на основе констант реакции второго порядка (n = 2), рассчитанных в Solver MS Excel, хорошо согласуются с экспериментальными данными, отклонения наблюдаются при степени превращения радикала более 80%, что может быть вызвано влиянием вторичных

продуктов превращения гидроксибензойных кислот — димерных фенолов [14]. В связи с этим расчет порядков реакции и констант скорости проводили до момента времени, соответствующего 60–70% расходования DPPH[•]. Частный порядок по DPPH[•], равный единице (n_{DPPH} . = 1), установлен при 10–20-кратном недостатке радикала.

Реакцию HOOCArOH и AcArOH с 2-амидинопропан-2-пероксильными раликалами (АРОО'). генерируемыми при термическом распаде ААРН в водной среде, изучали методом хемилюминесценции (ХЛ) [15]. Фенольные соединения растворяли в диметилсульфоксиде, а затем аликвоту этого раствора (0.1 мл) вводили в буфер (4.9 мл), содержаший ААРН и Rd6G. Окисляюшуюся смесь помещали в термостатированную кювету хемилюминометра и барботировали воздухом для ее насыщения кислородом и перемешивания. Температура проведения эксперимента $T = 323 \pm$ ± 2 К соответствовала температуре, при которой используемый инициатор распадается на радикалы АРОО' с постоянной скоростью. Значения константы скорости реакции распада ААРН на радикалы ($k_{
m d}$ = 7.1 × 10⁻⁶ c⁻¹) и выхода радикала из клетки (*e* = 0.48) при pH 7.4 и *T* = 323 К взяты из работ [16, 17]. Скорость инициирования (генерирования) пероксирадикалов рассчитывали по формуле $W_i = 2ek_d [AAPH]$ [16]. Измерения проводили с помощью хемилюминесцентной установки (фотоумножитель ФЭУ-38), принципиальная схема которой описана в работе [15, 18], с цифровой обработкой сигнала посредством АЦП "LCARD" (Россия). Активатор Rd6G усиливает интенсивность хемилюминесценции (ХЛ), но не влияет на кинетику ее снижения.

Квантово-химический расчет

Квантово-химические расчеты выполняли с использованием пакета Gaussian 09 [19] в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP, выбор которого обусловлен опубликованными данными об успешном его применении для соединений фенольного типа [14, 20]. Поиск стабильных конформеров предварительно осуществляли полуэмпирическим методом РМ6. Структуры с минимальной энергией использовали в качестве начального приближения для расчетов на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) - для систем с закрытыми оболочками (синглетное основное состояние) и UB3LYP/6-311++G(d,p) – для систем с открытыми оболочками (дублетное основное состояние). Геометрия всех структур реагентов и продуктов реакций была оптимизирована по всем независимым переменным и без ограничений по симметрии для водной среды.

Влияние растворителя учитывали в рамках модели поляризуемого континуума PCM [21]. Для построения полости растворенного вещества задавали радиусы атомных сфер из модели силового поля UFF [22]. Характер всех стационарных точек определяли расчетом матрицы Гессе. Частоты нормальных колебаний (в гармоническом приближении) и тепловые поправки к свободной энергии (с использованием немасштабированных частот) были рассчитаны теми же методами. Все полученные результаты относятся к нормальным условиям (T = 298 K, P = 1 атм) в водной среде.

Значения потенциалов ионизации карбоксилат-(*PI*-_{ООСАГОН}) и фенолят-ионов (*PI*-_{ООСАГОН}-) кислот рассчитывали по формулам:

$$PI_{\text{-OOCArOH}} = (E_{\text{tot}} + E_{\text{ZPE}} + H_{\text{corr}})_{\text{OOCArOH}} - (E_{\text{tot}} + E_{\text{ZPE}} + H_{\text{corr}})_{\text{-OOCArOH}},$$
$$PI_{\text{-}_{\text{OOCArO}^-}} = (E_{\text{tot}} + E_{\text{ZPE}} + H_{\text{corr}})_{\text{-}_{\text{OOCArO}^-}}, - (E_{\text{tot}} + E_{\text{ZPE}} + H_{\text{corr}})_{\text{-}_{\text{OOCArO}^-}},$$

где $PI_{-OOCArOH}$ — адиабатический потенциал ионизации карбоксилат-иона фенолокислоты (или молекулы эфира кислоты), E_{tot} — полная электронно-ядерная энергия частицы, E_{ZPE} энергия нулевых колебаний частицы, H_{corr} — температурная поправка к энтальпии, $PI_{-OOCArO^-}$ адиабатический потенциал ионизации фенолятиона, образовавшегося по II ступени диссоциации фенолокислоты (или по I ступени диссоциации эфира кислоты).

Расчет методом QSPR

Путем моделирования методом QSPR [23] в программном пакете Marvin 18.14 [24] оценивали pK_a соединений по первой и второй ступеням диссоциации (для эфиров кислот и гидроксиацетофенонов — по первой ступени диссоциации), а также вычисляли распределение их молекулярной и ионных форм в зависимости от pH водной среды при 298 К. Модуль для расчета Protonation интегрирован в MarvinSketch и способен предсказывать pK_a для органических молекул, смоделированных в MarvinSketch.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В смешанном растворителе ДМСО-буфер в присутствии всех исследуемых HOOCArOH (I-XX) происходит расходование DPPH[•], которое можно зафиксировать в приемлемом временном интервале при низком содержании буфера, до 20–25 об. %. Видно (рис. 1а), что при добавлении даже небольшого количества буфера в ДМСО, когда полярность среды изменяется незначительно, ре-

, а также значения потенциалов ионизации	PCM
I. Экспериментальные константы скоростей (k) реакции соединений I–XXVII с DPPH [•] и APOC	и биионных форм ($PI_{-00CArOH}$, $PI_{-00CArO^{-}}$), рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G($d_{x}p$)
Таблица 1	-оном хи

682

их моно- и б	иионных форм (<i>PI</i> _	оосагон, <i>PI</i> - _{00САг0} -),]	рассчитанные метс	дом DFT B3LYP/6-3	11 + + G(d, p), PC	Μ		
Соединение	, k _{DPPH} (дмсо), л моль ⁻¹ с ⁻¹	<i>k</i> _D ррн(_р н7), л моль ⁻¹ с ⁻¹	$\left(rac{k_{ ext{DPPH}^{'}(pH7)}}{k_{ ext{DPPH}^{'}(pH7)}} ight)^{ ext{a}}$	<i>k</i> _{АРОО} (рн <i>1</i>)' л моль ⁻¹ с ⁻¹	$\frac{\left(\frac{k_{\rm APOO'(pH7)}}{k_{\rm APOO'(pH7)}}\right)^{\rm b}}{k_{\rm APOO'(pH7)}}$	pK_{a1} (pK_{a2})	PI- _{00CArOH} , ₃ B	PI- _{OOCAr0} ⁻, ∋B
Ι	<0.01	$(2.50 \pm 0.08) \times 10^4$	4.17	$(9.5 \pm 0.4) \times 10^5$	9.5	2.79 (13.23)	5.33	4.22
II	$(1.11 \pm 0.05) \times 10^2$	$(2.50 \pm 0.08) \times 10^4$	4.17	$(1.39 \pm 0.04) \times 10^{6}$	14.0	2.8 (13.89)	5.21	4.11
III	$(1.21 \pm 0.05) \times 10^2$	60.0 ± 2.5	0.01	$(2.85 \pm 0.15) \times 10^2$	0.0029	10.1	6.23°	4.65 ^d
N	<0.01	$(9.5 \pm 0.4) \times 10^2$	0.16	$(1.70 \pm 0.06) \times 10^4$	0.17	3.85 (9.55)	5.92	4.32
٨	<0.01	$(5.00 \pm 0.21) \times 10^2$	0.083	$(4.50 \pm 0.21) \times 10^3$	0.045	4.38 (9.67)	5.83	4.38
Ŋ	1.61 ± 0.05	12.0 ± 0.6	0.0020	25 ± 0.9	0.00025	8.5	6.54°	4.88^{d}
ΝI	$(3.00 \pm 0.09) \times 10^2$	$(9.1 \pm 0.4) \times 10^4$	15.17	$(1.60 \pm 0.05) \times 10^{6}$	16.0	2.56 (9.7)	5.05	3.97
NIII	58 ± 2	$(3.9 \pm 0.18) \times 10^3$	0.65	$(1.28 \pm 0.05) \times 10^{5}$	1.28	3.1 (9.81)	5.33	4.44
XI	12 ± 0.5	30.0 ± 1.6	0.005	25 ± 0.9	0.00025	8.58	6.35°	5.00^{d}
X	$(5.8 \pm 0.16) \times 10^2$	$(1.31 \pm 0.04) \times 10^5$	21.88	$(3.51 \pm 0.18) \times 10^{6}$	35.1	2.53 (10.02)	5.01	3.85
XI	$(1.51 \pm 0.05) \times 10^2$	$(1.50 \pm 0.04) \times 10^3$	0.25	$(4.09\pm0.18) imes10^4$	0.41	1.65 (13.26)	5.56	4.16
IIX	$(5.11 \pm 0.15) \times 10^2$	$(1.90 \pm 0.08) \times 10^3$	0.32	$(8.00\pm0.4) imes 10^4$	0.8	4.16 (9.4)	5.64	4.26
IIIX	$(1.18 \pm 0.05) \times 10^2$	$(5.05 \pm 0.21) \times 10^2$	0.084	$(1.01 \pm 0.04) \times 10^4$	0.10	3.61 (9.29)	5.94	4.35
XIV	< 0.01	$(2.43 \pm 0.16) \times 10^3$	0.4	$(7.00 \pm 0.28) \times 10^4$	0.7	4.16 (10.14)	5.57	4.16
XV	$(2.5 \pm 0.09) \times 10^2$	$(7.97 \pm 0.29) \times 10^4$	13.28	$(3.00 \pm 0.18) \times 10^{6}$	30.0	2.88 (9.07)	5.09	3.98
IVX	$(8.5 \pm 0.4) \times 10^2$	$(3.40\pm0.08) imes10^3$	0.57	$(1.59 \pm 0.07) \times 10^{5}$	1.6	3.94 (9.04)	5.64	4.18
IIAX	$(7.5 \pm 0.3) \times 10^2$	$(8.1 \pm 0.3) \times 10^3$	1.35	$(1.20 \pm 0.04) \times 10^{5}$	1.2	3.93 (9.55)	5.59	4.12
IIIAX	$(2.31 \pm 0.09) \times 10^2$	80 ± 3	0.013	$(1.20 \pm 0.04) \times 10^3$	0.012	8.11	6.20 ^c	4.63 ^d
XIX	$(2.62 \pm 0.09) \times 10^2$	150 ± 8	0.025	$(2.00 \pm 0.08) \times 10^3$	0.02	8.11	6.18°	4.62 ^d
XX	$(1.17 \pm 0.05) \times 10^2$	$(2.80 \pm 0.08) \times 10^3$	0.47	$(1.10 \pm 0.04) \times 10^4$	0.11	1.96 (9.94)	5.40	4.53
IXX	11 ± 0.4	92 ± 4	0.015	$(1.39 \pm 0.04) \times 10^3$	0.014	9.15	6.40 ^c	4.39 ^d
IIXX	7.1 ± 0.3	67 ± 2	0.011	$(2.00 \pm 0.08) \times 10^3$	0.020	8.91	6.47 ^c	4.31 ^d
IIIXX	6.5 ± 0.3	61 ± 2	0.010	$(1.15 \pm 0.04) \times 10^3$	0.012	7.79	6.53°	4.34 ^d
XXIV	9.6 ± 0.4	101 ± 4	0.017	$(1.80 \pm 0.06) \times 10^3$	0.018	7.88	6.39°	4.36 ^d
XXV	58.5 ± 2.1	$(1.16 \pm 0.04) \times 10^3$	0.193	$(4.63 \pm 0.21) \times 10^4$	0.463	9.22	5.89°	4.16 ^d
ΙΛΧΧ	15.5 ± 0.5	301 ± 16	0.050	$(9.9 \pm 0.5) \times 10^3$	0.099	7.91	6.23 ^c	4.19 ^d
IIAXX	23.1 ± 1.6	270 ± 16	0.045	$(3.20 \pm 0.08) \times 10^3$	0.032	8.28	6.12 ^c	4.44 ^d
^а Константа ск	корости реакции тролс	окса с DPPH при рН 7.3	5, $T = 298$ K pabha k,	T_{X} (6.00 ± 0.2	$5) \times 10^3 \text{ J momb}^{-1}$	с ⁻¹ . ^b Константа	скорости реакці	ии тролокса с
	1	Ê	-			7		
АРОО при р	H 7.35, $T = 323$ K pabh	$k_{\text{APOO}(\text{pH 7})}^{\text{IX}} = (1.00 \pm 0.1)$.04) × 10 [°] л моль ⁻¹ с ⁻	. Потенциал ионизац	ии молекулярной	формы. "Потені	циал ионизации	моноионной

БЕЛАЯ и др.

формы.



Рис. 1. (а) – Кинетические кривые расходования DPPH[•] в реакции с 3-пирогаллолкарбоновой кислотой ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) при $T = 298 \pm 2$ К в смеси ДМСО с добавками фосфатного буфера с pH 7.35 (об. %): 1 - 5; 2 - 10; 3 - 15; 4 - 20. (б) – Расчет константы скорости реакции в чистом растворителе $(k_{\text{DPPH}^{•}(\text{pH7})})$ из зависимости (1): ln $k_{\text{ДМСО}-6y\phiep} = (6.56 \pm 0.04) + (11.28 \pm 0.33)(1 - \omega_{\text{ДМСО}})$, где $\omega_{\text{ДМСО}}$ – доля ДМСО в смеси ДМСО–буфер.

акционная способность HOOCArOH увеличивается.

Поскольку гидразильный радикал нерастворим в воде, а скорость исследуемой реакции при большом содержании буфера настолько велика, что не позволяет корректно оценить начальные участки кинетических кривых, то величину антирадикальной активности кислот в чистом буфере $(k_{\text{DPPH'}(\text{pH7})})$ определяли из линейной зависимости (1) ln $k_{\text{ДМСО-буфер}}$ от объемной доли буфера, вводимого в реакционную смесь:

$$\ln k_{\text{ДMCO-буфер}} = (1)$$
$$= \ln k_{\text{DPPH}'(\text{ЛMCO})} \omega_{\text{ДMCO}} + \ln k_{\text{DPPH}'(\text{pH7})} (1 - \omega_{\text{ДMCO}}),$$

где $\omega_{\text{ДМСО}}$, $(1 - \omega_{\text{ДМСО}}) -$ доля ДМСО и буфера в смешанном растворителе.

Из углового параметра линейных регрессий (рис. 1б), полученных в координатах уравнения (1), рассчитывали константы скорости реакции $k_{\text{DPPH}^{-}(\text{pH7})}$ в буфере с физиологическим pH. Отно-шение константы исследуемого вещества к кон-

станте для тролокса $\left(\frac{k_{\text{DPPH'}(\text{pH 7})}}{k_{\text{DPPH'}(\text{pH 7})}}\right)$ показывает, во

сколько раз АРА изученного соединения выше активности реперного АО [25].

Вычисленные значения $k_{\text{DPPH}(\text{pH7})}$ (табл. 1) указывают на то, что в нейтральной среде наиболее активны с гидразильным радикалом соединения групп ди- и тригидроксибензойных кислот (**VII**, **X**, **XV**) с тролоксовым эквивалентом $T_{\text{E(DPPH})}$ больше 10. Низкие константы характерны для гидроксибензойных кислот с одной гид-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

роксигруппой или О–Н-группами в *мета*-положении, а также для эфиров кислот (III, V, VI, IX, XIII, XVIII, XIX).

Примечательно, что при переходе от ДМСО к буферному раствору величины констант в среднем возрастают на 1–2 порядка, что обусловлено усилением диссоциации HOOCArOH в водной среде. Из распределения молекулярной и ионных форм фенолкарбоновых кислот и их эфиров (рис. 2), рассчитанных методом QSPR в программе Marvin 18.14 на основе величин pK_a (табл. 1), видно, что в буферном растворе с рН 7.35 все фенолкарбоновые кислоты присутствуют в виде активных карбоксилат- и фенолят-ионов (эфиры находятся только в молекулярной и моноионной формах), способных реагировать со свободными радикалами [25]:

$$HOOCArOH + H_2O \rightleftharpoons OOCArOH + H_3O^+,$$

$$^{-}OOCArOH + H_2O \rightleftharpoons OOCArO^- + H_3O^+,$$

$$^{-}OOCArO^- (^{-}OOCArOH) +$$
(I)

$$^{+} DPPH \stackrel{k_{DPPH'(PH7)}}{\longrightarrow} ^{-}OOCArO' + DPPH^-.$$

Антирадикальная активность фенолокислот, установленная в реакции со стабильным N-центрированным радикалом, была подтверждена при взаимодействии с лабильными О-центрированными радикалами, имитирующими пероксильные радикалы органических субстратов.

Согласно классическим представлениям метода хемилюминесценции [15], в реакции рекомбинации пероксирадикалов (АРОО[•]), генерируемых при распаде азосоединения (в настоящей работе гидрофильный ААРН), может возникать ХЛ,



Рис. 2. Распределение доли ионных форм (ω) галловой кислоты в зависимости от pH среды: *1* – HOOCArOH; *2* – [–]OOCArOH; *3* – [–]OOCAr-4-O[–]; *4* – [–]OOCAr-3-O[–]; *5* – [–]OOCAr-3,5-O[–]; *6* – [–]OOCAr-3,4-O[–]. Расчеты проведены методом QSPR в программе Marvin 18.14, *T* = 298 K, растворитель – вода.

которая в случае необходимости усиливается активатором свечения Rd6G:

$$AAPH \xrightarrow{k_d} 2AP';$$

$$AP' + O_2 \xrightarrow{k_i} APOO';$$

$$APOO' + APOO' \xrightarrow{k_6} M^*;$$

$$M^* + Rd6G \rightarrow M + Rd6G^*;$$

$$Rd6G^* \rightarrow Rd6G + hv,$$
(II)

где М* — электронно-возбужденное состояние карбонильного соединения; hv — квант света (хемилюминесценция). Нумерация констант скоростей реакций соответствует принятым в работах [15, 18].

Если считать, что ХЛ возбуждается лишь в реакции рекомбинации АРОО', то ее интенсивность (I_0) должна быть пропорциональна квадрату концентрации перекисных радикалов: $I_0 \sim$ [APOO']². При добавлении в систему НО-ОСАгОН как акцепторов пероксирадикалов наблюдается уменьшение интенсивности ХЛ-свечения (I) по реакции:

$$^{-}OOCArO^{-}(^{-}OOCArOH) +$$

$$+ APOO^{-} \xrightarrow{k_{7}} ^{-}OOCArO^{+} + APOO^{-}.$$
(III)

При этом ХЛ в присутствии АО не ослабляется до нуля. Это, вероятно, обусловлено возбуждением ХЛ в каких-либо нерадикальных (молекулярных) реакциях ($I_{мол}$), на которые перехватчик радикалов HOOCArOH не влияет. В отдельной серии экспериментов было установлено, что появление молекулярной ХЛ связано с воздействием активатора свечения. Относительную интенсивность $I_{мол}$ определяли, когда в реакционной смеси присутствовал только растворитель и активатор свечения, при этом ее величина не превышала 0.18.

Константы скорости реакции (III) k_7 находили в фосфатном буфере при pH 7.35 методом, предложенным в работе [15], при условии низких скоростей инициирования (W_i) и достаточно высоких концентрациях антиоксиданта. Метод расчета констант k_7 позволяет исключить влияние на кинетику реакции продуктов превращения HOOCArOH, а также не требует знания величины константы скорости k_6 , определение которой возможно только после детального изучения XЛ реакций самого инициатора и образующихся при его распаде радикалов.

Расчет k_7 проводили в начальный момент времени, когда концентрация [–]ООСАгО[•] крайне мала и реакциями (VI), (V) можно пренебречь:

APOO' + OOCArO'
$$\xrightarrow{k_8}$$
 продукты; (IV)

 $^{-}$ OOCArO' + $^{-}$ OOCArO' — k_9 — продукты. (V)

С учетом реакций (II), (III), (IV) изменение концентрации перекисных радикалов описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[APOO']}{dt} = W_i - k_6 [APOO']^2 - k_7 [APOO'] [HOOCArOH]_0 - (2) - k_8 [APOO'] [OOCArO'].$$

В начальный момент, когда [-OOCArO'] $\rightarrow 0$, последним членом в уравнении (2) можно пренебречь. Тогда его решение при условии $k_7 [\text{HOOCArOH}]_0 \gg \sqrt{k_6 W_i}$ и после преобразований будет иметь вид [15]:



Рис. 3. (а) – Кинетика относительной интенсивности ХЛ при термолизе ААРН в присутствии галловой кислоты ($C = 1 \times 10^{-6}$ моль/л) в фосфатно-цитратном буфере с pH 7.35 с добавками ДМСО (об. %): 1 - 75; 2 - 70; 3 - 65; 4 - 60. (б) – Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых ХЛ. (в) – Расчет константы ($k_{\text{АРОО'(pH7)}}$) в чистом растворителе из зависимости (1): $\ln k_{\text{ДМСО-буфер}} = (7.45 \pm 0.12) + (11.98 \pm 0.4)(1 - \omega_{\text{ДМСО}})$. $W_i = 5 \times 10^{-9}$ моль π^{-1} с⁻¹, [Rd6G] = 3×10^{-3} моль/л. T = 323 К. W_i – скорость инициирования пероксирадикалов.

1	×1		91 ()	()		
Соединение	$k_{ m DPPH^{\cdot}(pH7)}^{ m pacq},$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$	$\left(\frac{k_{\text{DPPH'(pH7)}}}{k_{\text{DPPH'(pH7)}}}\right)_{\text{pace}}$	$\Delta_{k(\text{DPPH}')}^{a}, \%$	$k_{ m APOO'(pH7)}^{ m pacч},$ л моль ^{−1} с ^{−1}	$\left(\frac{k_{\text{APOO}^{\bullet}(\text{pH7})}}{k_{\text{APOO}^{\bullet}(\text{pH7})}}\right)_{\text{pace}}$	$\Delta_{k(APOO')}^{a}$, %
XXI	83	0.014	9.8	1.6×10^{3}	0.016	11.2
XXII	74	0.012	10.8	1.9×10^{3}	0.019	7.2
XXIII	54	0.009	12.0	1.2×10^{3}	0.012	7.4
XXIV	90	0.015	10.7	1.9×10^{3}	0.019	3.7
XXV	1.3×10^{3}	0.22	11.8	4.5×10^{4}	0.45	3.5
XXVI	275	0.046	8.5	9.5×10^{3}	0.095	3.3
XXVII	243	0.041	10.0	3.6×10^{3}	0.036	11.1

Таблица 2. Прогнозируемые величины тролоксового эквивалента и константы скорости реакции гидроксиацетофенонов с DPPH' и NPOO', рассчитанные по уравнению (8) и (9)

^аОтносительная погрешность расчета $\Delta_k = \left(\left| k_{(3\kappaсп)} - k_{(pacч)} \right| / k_{(3\kappacn)} \right) \times 100\%$.

$$\ln \sqrt{\frac{I_0}{I}} = k_7 \left[\text{HOOCArOH} \right]_0 t, \qquad (3)$$

где k_7 [HOOCArOH]₀ = k' — угловой параметр линейной зависимости (3), равный константе скорости реакции первого порядка, с⁻¹; [HOOCArOH]₀ — начальная концентрация гидроксибензойной кислоты, моль/л; t — время, с.

Начальный участок ХЛ-кривой (рис. 3а) спрямляли (рис. 3б) в полулогарифмических координатах кинетического уравнения (3) первого порядка. С использованием линейного регрессионного анализа, проведенного в системе Statistica Demo 6.0 [26], из величины k' рассчитывали значения k_7 , а затем по полученным в координатах уравнения (1) зависимостям вычисляли константы скорости реакции $k_{APOO'(pH7)}$ в буфере с физиологическим pH (рис. 3в).

В отличие от реакции с DPPH[•], APA относительно тролокса $T_{E(APOO[•])}$ всех исследованных веществ **I–XX** при взаимодействии с APOO[•] явно возрастает (табл. 1). Сравнительный анализ $\frac{k_{DPPH[•](pH7)}}{k_{DPPH[•](pH7)}}$ и $\frac{k_{APOO[•](pH7)}}{k_{APOO[•](pH7)}}$ свидетельствует о том, что

модельная реакция с DPPH · позволяет провести первичный отбор веществ с антирадикальными свойствами и выявить самые эффективные AO. Более чувствительна в этом плане реакция с цианоизопропанпероксилами, по величинам констант скоростей которой можно определить вещества с меньшей реакционной способностью. Так (табл. 1), с гидразильным радикалом актив-

ность выше или как у тролокса
$$\left(\frac{k_{\text{DPPH}'(\text{pH7})}}{k_{\text{DPPH}'(\text{pH7})}} \ge 1\right)$$

проявили соединения I, II, VII, X, XV и XVII (эффективные антиоксиданты), а в реакции с АРОО

 $\left(\frac{k_{APOO'(pH7)}}{k_{APOO'(pH7)}^{T_x}} \ge 1\right)$ к указанным веществам добави-

лись еще VIII и XVI (вещества со средней АРА). Для оставшихся фенолкарбоновых кислот в обо-

их случаях
$$\frac{k_{\text{DPPH'}(\text{pH7})}}{k_{\text{DPPH'}(\text{pH7})}^{\text{Tx}}}$$
 и $\frac{k_{\text{APOO'}(\text{pH7})}}{k_{\text{APOO'}(\text{pH7})}^{\text{Tx}}}$ меньше едини-

цы (вещества с низкой АРА).

Таким образом, исследование кинетики реакции HOOCArOH с N- и О-центрированными радикалами позволило сформировать кинетическую схему (реакции (I), (III)), позволяющую классифицировать природные фенолы на группы веществ с высокой, средней и низкой антирадикальной активностью.

Следующий этап разработки прогностической модели был направлен на выбор неэмпирической составляющей, то есть молекулярных дескрипторов фенолов, связанных с лимитирующей стадией механизма реакции.

Рассматривая гидроксибензойные как АО с фенольной функциональной группой, можно выделить несколько известных механизмов их антирадикального действия. В водных средах имеет место последовательный перенос электрона и протона. Если потеря протона предшествует лимитирующей стадии переноса электрона, то механизм именуется SPLET (Sequential Proton Loss-Electron Transfer) [25, 27], и в реакции непосредственно участвует ионизированная форма ан-

тиоксиданта ($^{-}OOCArO^{-}$). Это характерно для щелочных сред с рH \geq 7. Если потеря протона следует за медленной стадией переноса электрона, то имеет место механизм ET-PT (Electron Transfer-Pro-

ton Transfer) (также упоминается как SET–PT или SEPT) [27]. Тогда в реакции с радикалом принимает участие молекулярная форма фенольного

антиоксиданта (HOOCArOH и $\overline{OOCArOH}$), что характерно для водных сред с низким значением pH \leq 3. В нейтральных средах, где присутствуют и молекулярная, и ионная формы антиоксиданта, будут реализовываться оба механизма, на что указывают исследования, проводимые в области изучения механизмов действия фенольных антиоксидантов [27, 28].

ЕТ-РТ- и SPLET-зависимым дескриптором является, как правило, потенциал ионизации молекулярной и ионной форм фенольного антиоксиданта соответственно [27, 28]. Поиск и расчет дескрипторов осуществляли путем комбинирования двух методов. Вначале методом QSPR в программе Marvin 18.14 определяли ионы, доля которых в системе при заданном pH достаточно велика, чтобы влиять на скорость лимитирующей стадии. Затем для выбранных ионов методом DFT рассчитывали значения потенциалов ионизации карбоксилат- ($PI_{OOCArOH}$) и фенолят-ионов ($PI_{OOCArO-}$) кислот.

Между вычисленными SPLET- и ET-PT-зависимыми дескрипторами (табл. 1) и экспериментальными константами скоростей ($k_{\text{DPPH'(pH7)}}$ и $k_{\text{APOO'(pH7)}}$) устанавливали одно- и двухфакторные линейные регрессионные зависимости (уравнения (4)-(7)), по коэффициентам корреляции которых видно, что влияние $PI_{\text{-OOCArOH}}$ (как ET-PT-зависимого дескриптора) соизмеримо с $PI_{\text{-OOCArO}}$ (как SPLET-зависимого дескриптора), а значит, в системе перенос электрона с фенолкарбоновой кислоты на радикал, вероятно, представляет собой комбинацию SPLET- и ET-PT-механизмов:

$$\ln k_{\text{DPPH'}(\text{pH7})} =$$

$$= (40.2 \pm 1.8) - (5.8 \pm 0.3) PI_{\text{-OOCArOH}},$$

$$n = 20; \quad \tilde{r} = 0.975; \quad \tilde{r}^2 = 0.950; \quad F = 343;$$

$$p < 0.00000; \quad S_{\text{est}} = 0.62;$$
(4)

$$\ln k_{\text{DPPH}'(\text{pH7})} = (43 \pm 4) - (8.1 \pm 0.8) PI_{\text{OOCArO}},$$

 $n = 20; \quad \tilde{r} = 0.915; \quad \tilde{r}^2 = 0.837; \quad F = 93;$ (5)
 $p < 0.00000; \quad S_{\text{est}} = 1.12;$

$$\ln k_{\text{APOO'(pH7)}} = (52 \pm 3) - (7.4 \pm 0.6) PI_{\text{OOCArOH}},$$

 $n = 20; \quad \tilde{r} = 0.946; \quad \tilde{r}^2 = 0.896; \quad F = 155; \quad (6)$
 $p < 0.00000; \quad S_{\text{est}} = 1.18;$

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

$$\ln k_{\text{APOO'(pH7)}} = (58 \pm 4) - (11.1 \pm 0.9) PI_{\text{OOCArO}},$$

 $n = 20; \quad \tilde{r} = 0.944; \quad \tilde{r}^2 = 0.892; \quad F = 148;$ (7)
 $p < 0.00000; \quad S_{\text{est}} = 1.2,$

где n — число опытов; \tilde{r} — полный парный коэффициент корреляции; F — критерий Фишера проверки значимости линейной регрессии; p уровень значимости, при котором может быть принята нуль-гипотеза (о равенстве нулю истинного углового коэффициента уравнения регрессии). $S_{\rm est}$ — стандартная ошибка оценки (или стандартное отклонение ошибок предсказания) — является мерой точности величин, предсказанных по предложенной линейной модели.

Поскольку линейная связь между значениями потенциалов ионизации карбоксилат- и фенолят-ионов (табл. 1) не превышает 0.9 ($\tilde{r} = 0.868$), то разрешить сложившуюся двойственную ситуацию можно путем установления двухфакторных линейных регрессионных зависимостей АРА фенолов в реакции с DPPH[•] и APOO[•] одновременно со SPLET- и ET-PT-зависимыми дескрипторами:

$$\ln k_{\text{DPPH'(pH7)}} = (42.9 \pm 1.6) -$$

$$- (4.3 \pm 0.5) PI_{\text{-OOCArOH}} - (2.5 \pm 0.8) PI_{\text{-OOCArO}},$$

$$n = 20, \quad \tilde{r} = 0.984, \quad \tilde{r}^2 = 0.969, \quad F = 268, \quad (8)$$

$$p < 0.00000, \quad S_{\text{est}} = 0.5,$$

$$r_{\text{part}(PI_{\text{-OOCArOH}})} = 0.901, \quad r_{\text{part}(^{-}\text{OOCArO}^{-})} = 0.619;$$

$$\ln k_{\text{APOO'(pH7)}} = (58.4 \pm 2.6) -$$

$$- (4.0 \pm 0.8) PI_{\text{-OOCArOH}} - (5.8 \pm 1.2) PI_{\text{-OOCArO}},$$

$$n = 20, \quad \tilde{r} = 0.978, \quad \tilde{r}^2 = 0.957, \quad F = 188, \quad (9)$$

$$p < 0.00000, \quad S_{\text{est}} = 0.78,$$

$$r_{\text{part}(PI_{\text{-OOCArOH}})} = 0.776, \quad r_{\text{part}(^{-}\text{OOCArO}^{-})} = 0.765,$$

где *r*_{part} – частный коэффициент корреляции.

Как видно (уравнения (8), (9)) из значений множественного коэффициента корреляции ($\tilde{r} = 0.984$ и 0.978) и детерминации ($\tilde{r}^2 = 0.969$ и 0.957), выбранная линейная модель с двумя факторами $PI_{ArOH(^{-}OOCArOH)}$ и $PI_{ArO^{-}(^{-}OOCArO^{-})}$ более адекватно описывает экспериментальные данные в отличие от однофакторных регрессий, и вариация ln $k_{DPPH^{+}(pH7)}$ на 96.9 и 95.7% может быть обусловлена вариацией независимых переменных. Критерий Фишера *F* проверки значимости линейной модели регрессии высокий при уровне значимости p < 0.0000.

Обязательным элементом многофакторного анализа является вычисление частных коэффи-

циентов корреляции r_{part} , отражающих степень линейной взаимосвязи между двумя переменными (зависимой и независимой), рассчитанную после устранения влияния всех других независимых переменных [26]. Установлено, что частный коэффициент корреляции уменьшается по сравнению с полным парным коэффициентом корреляции (уравнения (4), (5), (8) и (6), (7), (9)), а следовательно, один аргумент, который исключили из регрессии, не маскирует истинную взаимосвязь между функцией и вторым аргументом, оставшимся в линейной зависимости. Для выбранной и статистически аргументированной модели построен трехмерный график зависимости между параметром АРА фенолов и их квантовохимическими дескрипторами (рис. 4).

На этапе формирования прогностической модели двухфакторные регрессии объединяли в систему уравнений, связанную с кинетической схемой, которая реализуется в заданной реакционной среде. Полученная комплексная взаимосвязь в общем виде представлена на схеме 1:



Схема 1. Алгоритм скрининга природных фенольных антиоксидантов в средах с физиологическим pH на основе прогностической регрессионно-классификационной модели "дескриптор—активность".

Такой подход в области исследования природных фенольных антиоксидантов был реализован впервые и позволил сформировать новую регрессионно-классификационную модель скрининга фенолкарбоновых кислот по АРА.

Рассмотрим принцип отбора антиоксидантов в рамках предложенной регрессионно-классификационной модели. Вначале проводят неэмпирический расчет химической структуры фенольного антиоксиданта в нейтральной водной среде. Затем по вычисленному механизм-зависимому дескриптору с помощью уравнений регрессии прогнозируют константу скорости реакции с различными радикалами. На первом этапе оценки применяют уравнение для расчета константы

скорости реакции фенолов с радикалом DPPH[•]. Если прогнозируемая величина константы больше, чем у эталонного AO тролокса, то исследуемое соединение относится к группе веществ с высокой активностью. На втором этапе антирадикальные



Рис. 4. 3D-график зависимости $\ln k_{\text{APOO'}(pH7)}$ от PI_{OOCArOH} , PI_{OOCArO} , построенный в системе Statistica Demo 6.

свойства оставшихся соединений проверяют с Оцентрированным радикалом АРОО[•] и по результатам сравнения с тролоксом фенолы разбивают еще на две группы — вещества со средней и низкой АРА.

Прогностическую способность предложенной модели проверяли на контрольной группе веществ, коими являются гидроксиацетофеноны растительные фенолы, которые имеют близкую с фенолкарбоновыми кислотами структуру, не относятся к известным антиоксидантам и не входят в исследованную ранее группу веществ.

Следуя логике алгоритма (схема 1), по рассчитанным SPLET- и ET-РТ-зависимым дескрипторам с помощью двухфакторного уравнения (8) были вычислены константы $k_{\text{DPPH'}(\text{pH7})}^{\text{pacy}}$ скорости реакции AcArOH с DPPH[•] (табл. 2).

Для всех изученных AcArOH значения констант $k_{\text{DPPH}(\text{pH7})}^{\text{pacч}}$ низкие, они менее активны, чем эталонный антиоксидант – тролокс $\left(\left(\frac{k_{\text{DPPH}(\text{pH7})}}{k_{\text{DPPH}(\text{pH7})}^{\text{Tx}}}\right)_{\text{pacy}} < 1\right)$, а значит, среди них нет фенолов с высокой APA.

Тогда, согласно предложенной модели, исследуемая выборка в полном объеме переходит на второй этап скрининга в реакции с АРОО (табл. 2). случае прогнозируемая В этом константа $k_{
m APOO^{+}(pH7)}^{
m pacu}$ значительно возрастает по сравнению с константой лля гидразильного радикала $k_{\text{DPPH'}(pH7)}^{\text{pacy}}$, но по-прежнему ни один из представленных AcArOH по своей APA не превышает таковую у тролокса. Только одно соединение ХХУ (2,5-гидроксиацетофенон) потенциально может проявить активность в два раза ниже, чем у тролокса. Результаты прогноза таковы, что с большой долей вероятности в средах с физиологическим рН гидроксиацетофеноны будут обладать низкой активностью в реакции со свободными радикалами. Примечательно, что прогностическая (табл. 2) и эмпирическая (табл. 1) оценки совпадают. Хорошие сходимости предсказанных и экспериментальных констант, а также низкие погрешности аппроксимации, не выше 10-12%, подтверждают высокую прогностическую способность предложенной регрессионно-классификационной модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе путем комбинирования методов DFT и QSPR предложены алгоритмы поиска и расчета механизм-зависимых дескрипторов молекулярных и ионных форм фенолкарбо-

новых кислот. Эмпирический параметр активности вещества, то есть константы скоростей реакций фенолов с радикалами, определяли по специально выбранным методологиям, повышающим точность измеряемых величин. Впервые получены готовые системы полуэмпирических уравнений, связанные с кинетическими схемами и позволяющие одновременно количественно оценить АРА природных фенолов и разделить их на группы вешеств с разной реакционной способностью. При создании новой регрессионно-классификационной модели с высокой прогностической способностью использовали комплексный "среда-механизм-дескриптор-активполхол ность", что позволяет решить одну из главных проблем методологии QSAR – учет данных о механизме проявления активности вещества, а также найти новые направления в области традиционного моделирования "структура-активность" и улучшить прогностическую способность получаемых молелей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Перевозкина М.Г. Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами. Новосибирск: СибАК, 2014. 240 с.
- Меньщикова Е.Б., Ланкин В.З., Зенков Н.К., Бондарь И.А., Круговых Н.Ф., Труфакин В.А. Окислительный стресс. Прооксиданты и антиоксиданты. Москва: Слово, 2006. 556 с.
- 3. *Galano A., Perez-Gonzalez A.* // Theor. Chem. Accounts. 2012. V. 131. № 9. Art. 1265.
- Marković Z., Đorović J., Dimitrić Marković J.M., Živić M., Amić D. // Monatsh. Chem. 2014. V. 145. № 6. P. 953.
- 5. Xiao Z., Wang Y., Wang J., Li P., Ma F. // Food Chem. 2019. V. 275. P. 354.
- Chen J., Yang J., Ma L., Li J., Shahzad N., Kim C.K. // Sci. Rep. 2020. V. 10. Art. 2611.
- *Habibpour E., Ahmadi S.* // Curr. Comput.-Aid. Drug. 2017. V. 13. № 2. P. 143.
- Jorge E.G., Rayar A.M., Barigye S.J., Rodríguez M.E.J., Veitía M.S.-I. // Int. J. Mol. Sci. 2016. V. 17. № 6. Art. 881.
- 9. Todeschini R., Consonni V. Molecular descriptors for chemoinformatics. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 967 p.
- Белая Н.И., Белый А.В., Щербаков И.Н. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 334. (Belaya N.I., Belyi A.V., Shcherbakov I.N. // Kinet. catal. 2020. V. 61. № 3. Р. 360.)

- 11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград: Химия, 1991. 432 с.
- Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. Burlington: Elsevier Science, 2003. 608 p.
- Сухарев А.Г., Тимохов А.В., Федоров В.В. Курс методов оптимизации. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 368 с.
- Белая Н.И., Белый А.В., Заречная О.М., Щербаков И.Н., Помещенко А.И., Горбань О.А. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 33. (Belaya N.I., Belyi A.V., Zarechnaya O.M., Shcherbakov I.N., Pomeshchenko A.I., Gorban' O.A. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 1. Р. 28.)
- Шляпинтох В.Я., Карпухин О.Н., Постников Л.М., Захаров И.П., Вичутинский А.А., Цепалов В.Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. Москва: Наука, 1966. 300 с.
- Stefek M., Kyselova Z., Rackova L., Krizanova L. // Biochim. Biophys. Acta. 2005. V. 1741. P. 183.
- 17. *Rackova L., Stefek M., Majekova M. //* Redox Report. 2002. V. 7. P. 207.
- 18. *Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. //* Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 3. С. 355.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., X.Li, Hratchian H.P., Izmaylov A.F. et al. Gaussian 09, Revision B.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- Weinberg D.R., Gagliardi C.J., Hull J.F., Murphy C.F., Kent C.A., Westlake B., Paul A., Ess D.H., McCafferty G.D., Meyer T.J. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 11. P. 5004.
- Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 8. P. 2999.
- Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard W.A., Skiff W.M. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 25. P. 10024.
- 23. *Elyashberg M., Williams A., Blinov K.* Contemporary Computer-Assisted Approaches to Molecular Structure Elucidation. Cambridge: RSCPublishing, 2012. 469 p.
- 24. Marvin 18.14.0. ChemAxon (https://www.chemaxon.com).
- 25. *Tošović J., Marković S. //* Food Chem. 2019. V. 278. P. 469.
- 26. *Боровиков В.П.* Популярное введение в современный анализ данных в системе STATISTICA. Москва: Горячая линия—Телеком, 2013. 288 с.
- 27. *Galano A., Alvarez-Idaboy J.R.* // Int. J. Quantum. Chem. 2019. V. 119. № 2. Art. e25665.
- Belaya N.I., Belyi A.V., Zarechnaya O.M., Shcherbakov I.N., Doroshkevich V.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 1. P. 23.
Two-Factor Predictive Model of the Antiradical Activity of Hydroxybenzoic Acids in Media with Physiological pH

N. I. Belaya^{1, *}, A. V. Belyi¹, I. N. Shcherbakov², and E. A. Budnikova¹

¹Donetsk National University, Universitetskaya str., 24, Donetsk, 283001 Ukraine ²Southern Federal University, Bolshaya Sadovaya str. 105/42, Rostov-on-Don, 344006 Russia *e-mail: nat.iv.belava@gmail.com

A regression classification algorithm for the screening of natural hydroxybenzoic acids on the antiradical activity in media with physiological pH is proposed. Model is based on the combination of two-factor linear regressions "descriptor—activity" and specialized kinetic reaction scheme. The developed model solves the problem of simultaneous quantitative assessment of the activity of phenolcarboxylic acids and their separation into groups of substances with high, medium and low reactivity. Its high predictive ability was proved by studying the rate constants of radical oxidation reactions of the control group of substances (hydroxyacetophenones) with nitrogen- and oxygen-centered radicals, the relative approximation error does not exceed 12%.



Keywords: hydroxybenzoic acids, antioxidant, 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl, amidinoisopropane peroxyl

УДК 541.128:542.951:547.562.1:546.284-31

АЦИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА НА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2021 г. Savita Verma^{*a*} and Amit Dubey^{*a*, *, **}

^aDepartment of Chemistry. Maulana Azad National Institute of Technology (MANIT), Bhopal (M.P.), 462003 India

*e-mail: dramit.dubey@gmail.com **e-mail: amitdubeydr@manit.ac.in Поступила в редакцию 05.04.2021 г. После доработки 09.07.2021 г. Принята к публикации 09.07.2021 г.

Для решения коррозионных проблем, обусловленных присутствием гомогенной винилфосфоновой кислоты (VPA), упорядоченный мезопористый диоксид кремния (SBA-15) функционализировали VPA методом радикальной полимеризации *in situ*. Полученные нанокомпозиты SBA/VPA с различным содержанием VPA использовали для селективного ацилирования фенола. Физико-химические характеристики образцов (рентгеновская дифракция порошков, изотерма адсорбции, твердотельный ЯМР, Фурье-ИК-спектроскопия и элементный анализ) подтверждают функционализацию VPA внутри мезопористого каркаса SBA-15. По сравнению с чистым VPA, нанокомпозитаы SBA/VPA характеризуются более высокой активностью (70–90%) и селективностью по целевым продуктам (90–100%). Обсуждается роль мезопористой упорядоченной твердой подложки в предложенном механизме.

Графический реферат



Ключевые слова: винилфосфоновая кислота, ацилирование, мезопористый кремнезем, SBA-15 **DOI:** 10.31857/S0453881121060204

Vinyl Phosphonic Acid Functionalized Silica Polymer Nanocomposites for the Acylation of Phenol

Savita Verma¹ and Amit Dubey^{1, *, **}

¹Department of Chemistry. Maulana Azad National Institute of Technology (MANIT), Bhopal (M.P.), 462003 India *e-mail: dramit.dubey@gmail.com

**e-mail: amitdubeydr@manit.ac.in

In order to overcome the corrosive problems of homogeneous vinyl phosphonic acid (VPA), ordered mesoporous silica (SBA-15) is functionalized with VPA via *in situ* radical polymerization method to achieve SBA/VPA nanocomposites with different amounts of VPA for selective acylation of phenol. Physicochemical characterization (PXRD, adsorption isotherm, solid state NMR, FT-IR and elemental analysis) of the samples confirms the functionalization of VPA inside the mesoporous framework of SBA-15. Very high activity (70–90%) and selectivity (90–100%) of the desired products were achieved over SBA/VPA nanocomposites compared to neat VPA. The role of mesoporous ordered solid support is discussed and explained in the possible mechanism.

Graphical abstract



Keywords: vinyl phosphonic acid, acylation, mesoporous silica, SBA-15

УДК 541.127+546.386

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА В РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2021 г. И. В. Ошанина^{*a*, *}, А. В. Подтягина^{*b*}, У. В. Пестунова^{*a*}, И. Н. Руснак^{*a*}, О. Н. Темкин^{*a*}

^аМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий

имени М.В. Ломоносова), просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

^bООО "ДНК-Технология", Варшавское шоссе, 125Ж, корп. 5, Москва, 117587 Россия

*e-mail: oshanina.irina@gmail.com Поступила в редакцию 14.05.2021 г. После доработки 03.08.2021 г. Принята к публикации 03.08.2021 г.

Изучено влияние органических растворителей на скорость окисления этилена *n*-бензохиноном до ацетальдегида в водно-органических растворах катионных комплексов палладия. Установлено, что повышение скорости реакции наблюдается при увеличении акцепторных и уменьшении донорных чисел растворителя. Более подробно исследованы процессы окисления этилена и циклогексена в бинарном (N-метилпирролидон $-H_2O$) и тройном (ацетонитрил-N-метилпирролидон $-H_2O$) расторителях. Установлено, что в отличие от системы ацетонитрил $-H_2O$ в бинарном растворителе N-метилпирролидон $-H_2O$ пероксид водорода окисляет этилен до ацетальдегида в присутствии катионных комплексов Pd(II). Показано, что использование растворителя, приемлемого для технологии окисления ЦГ (N-метилпирролидона), приводит к снижению скорости и селективности процесса синтеза циклогексанона.



Графический абстракт

Ключевые слова: этилен, циклогексен, окисление, ацетонитрил, N-метилпирролидон, *n*-бензохинон, пероксид водорода, катионные комплексы палладия

DOI: 10.31857/S0453881121060162

введение

Одним из выдающихся успехов гомогенного металлокомплексного катализа за последние 60 лет развития каталитической химии было создание технологий и теории процессов прямого окисления олефинов до карбонильных соединений в водных растворах комплексов палладия(II) (Вакер-окисление) [1, 2]. Важным шагом в повышении активности катализаторов и селективности реакций окисления высших олефинов и циклоолефинов был переход к бинарным водно-органическим растворителям в случае хлоридных (анионных) комплексов палладия(II). Процитируем лишь часть исследований, посвященных использованию бинарных растворителей с различными органическими компонентами в хлоридных каталитических системах Вакер-окисления: DMF [3–8], AN [7–9], NMP [4, 6, 7, 10], DMSO [3, 6, 11], DMA [7, 8, 10], ROH [7, 12–14], сульфолан [4], этиленкарбонат [10]. Сравнение этих каталитических систем, изученных в различных условиях и с разными олефинами, практически невозможно.

Особенно важную роль органические растворители сыграли в создании каталитических систем на основе более активных катионных комплексов палладия для окисления высших и циклоолефинов, выполняя функцию лигандов, стабилизирующих комплексы Pd(0) и Pd(I) [2, 15-24]. Установлено, что в таких системах, например, в системе AN-H₂O, циклогексен (ЦГ) окисляется n-бензохиноном (BQ) до циклогексанона (ЦГ-он) с высокой скоростью и селективностью выше 95% [18, 20, 21, 24]. В бинарном растворителе AN-H₂O детально изучены кинетика и механизм окисления циклогексена [20] и этилена [23, 25] в растворах катионных комплексов палладия с исследованием кинетических изотопных эффектов [26, 27].

Особая роль катионных комплексов переходных и непереходных металлов в гомогенном катализе обсуждается в статьях [2, 20]. Катионные комплексы в виде синтезированных комплексов $Pd(AN)_4(BF_4)_2$, $PdL(AN)_2^{2+}$ или образующихся *in situ* в системе $Pd_3(OAc)_6$ –HX–растворитель активно использовали для получения сложных органических соединений, включая асимметрический синтез [17, 28–35].

В связи с появлением процесса синтеза циклогексена из бензола фирмы "Acaxu" ("Asahi", Япония) [9, 36, 37] возникает вопрос о разработке технологии прямого окисления ЦГ в циклогексанон, т.е. об использовании в этом конкретном процессе достижений в исследовании реакций окисления олефинов в растворах комплексов палладия. Поскольку окисление ЦГ *п*-бензохиноном и другими окислителями в водных растворах хлоридных комплексов палладия протекает медленно [38, 39] и для получения хороших результатов требует жестких условий [40], такая технология, естественно, должна разрабатываться в водно-органических растворах катионных комплексов палладия, образующихся in situ из $Pd_3(OAc)_6$ и HX.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

Оказалось, однако, что система AN-H₂O в этом процессе (по результатам исследования фазовых равновесий в системах АN-H₂O-ЦГ и $AN-H_2O-\Pi\Gamma-\Pi\Gamma-$ он [21, 41]) создает множество проблем для выделения ЦГ-она из системы – появляются бинарные и тройные азеотропы, образуются двух- и трехфазные системы. Очевидно, что для создания технологии процесса получения циклогексанона окислением циклогексена необходимо подобрать эффективную каталитическую систему с водно-органическим высококипящим растворителем, обеспечивающим одновременно и высокие показатели химического процесса, и возможность организовать процесс выделения ШГ-она из гомогенного раствора, содержащего комплексы Pd(II), без разрушения катализатора. Поскольку использование легко возгоняемого ВО в промышленном процессе нецелесообразно, необходимо также рассмотреть возможность применения других эффективных окислителей.

На первом этапе решения этой задачи было необходимо изучить кинетические закономерности более простого (модельного) процесса окисления этилена в условиях образования катионных комплексов палладия в различных водно-органических системах для выбора органического компонента бинарного растворителя, соответствующего описанным выше требованиям, и определить оптимальный состав каталитической системы, что и явилось целью настоящего исследования. В конкретные задачи работы входило:

 сравнение активности каталитических систем с различными органическими растворителями в процессе окисления этилена (по начальным скоростям);

 изучение кинетических закономерностей реакции окисления этилена в выбранном бинарном растворителе;

— выяснение возможности применения H_2O_2 в качестве окислителя в процессе окисления этилена с использованием выбранного бинарного растворителя;

 – оценка эффективности каталитической системы в одном из выбранных растворителей в процессе окисления циклогексена *n*-бензохиноном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реагенты

Ацетонитрил ("ч.", ТУ 2636-092-44493179-04); хлорная кислота (70%, "Acros", CAS:7601-90-3); толуолсульфокислота; этилен (ГОСТ 25070-87); *n*-бензохинон (99%, "Acros Organics", в опытах использовали возогнанный *n*-бензохинон); перхлорат лития (б/в, "ч.", ТУ 6-09-3360-73); тример диацетата палладия $Pd_3(CH_3COO)_6$ (синтезирован в ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, M =

Сокращения и обозначения: ЦГ – циклогексен; DMF – диметилформамид; AN – ацетонитрил; NMP – N-метилпирролидон; DMSO – диметилсульфоксид; DMA – диметилацетамид; ADN – адиподинитрил; PhCH₂CN – бензил цианид; AAc – уксусная кислота; *t*-BuOH – *трет*-бутиловый спирт; BQ – *n*-бензохинон; ЦГ-он – циклогексанон; TCK – толуолсульфокислота: HX – HClO₄ или TCK; ГЖХ – газо-жидкостная хроматография; ГАХ – газо-адсорбционная хроматография.

= 224.5 г/моль, $T_{пл}$ = 205°С; гидрохинон (ГОСТ 19627-74); эфир диэтиловый ("ч. д. а.", ТУ 2600-001-45682126-06); кислота уксусная ледяная ("х. ч.", ГОСТ 61-75); диметилформамид ("х. ч.", "ЛАБ-ТЕХ", ГОСТ 20289-74); циклогексен ("Acros", CAS: 110-83-8); диметилацетамид ("х. ч.", СТП ТУ КОМП 2-211-10); циклогексанон "Acros", CAS:108-94-1); адиподинитрил (99%, "Acros Organics", CAS: 111-69-3); пероксид водорода; N-метилпирролидон (99.5%, "Merck", CAS: 872-50-4); *трет*-бутиловый спирт ("РЕАХИМ", ТУ 6-09-4069-75); нитрил фенилуксусной кислоты (99+%, "Acros Organics", CAS: 140-29-4).

Методика проведения процесса окисления этилена и циклогексена

Опыты по окислению этилена и циклогексена *n*-бензохиноном (BQ) проводили в закрытом реакторе смешения, соединенном с газовой бюреткой. Эффективное перемешивание растворов осуществляли при помощи магнитной мешалки.

Методика окисления этилена *п*-бензохиноном. Перед началом опыта в реактор загружали BQ ([BQ] = 0.05-0.4 М) и 9 мл бинарного растворителя (вода-органический растворитель), реактор закрывали, продували этиленом. Герметичность установки проверяли при помощи газовой бюретки. Опыты проводили при 30°С (установка находится в термостатируемом боксе). В отдельной емкости растворяли навеску Pd₃(OAc)₆ в 1 мл органического растворителя (например, AN) в присутствии кислоты НХ. Концентрацию палладия варьировали в диапазоне 0.0005-0.005 M, в качестве НХ использовали толуолсульфокислоту ([TCK] = 0.1-0.4 М) или хлорную кислоту $([HClO_4] = 0.1-0.4 \text{ M})$. Раствор, содержащий катионные комплексы палладия, выдерживали 20 мин и затем при помощи шприца вводили в реактор. С этого момента начинали отчет времени в опыте. Суммарный объем контактного раствора в реакторе во всех экспериментах равен 10 мл. Количество воды, добавляемой в контактный раствор, определяли, исходя из заданного состава (мольная доля воды – $\alpha_{\rm H,O}$) и содержания воды в хлорной кислоте. Мольную долю воды в опытах варьировали в диапазоне 0.05-0.67. В ряде случаев для поддержания высокого катионного фона или постоянной ионной силы в контактный раствор добавляли LiClO₄. Скорость модельной реакции определяли, проводя замеры объема поглощенного газа (этилена) по времени. О кинетической области протекания реакции окисления этилена свидетельствует отсутствие зависимости скорости реакции от объема контактного раствора.

Для изучения влияния природы растворителя на активность каталитической системы использовали следующие вещества: ацетонитрил (AN), адиподинитрил (ADN), бензил цианид (PhCH₂CN), диметилацетамид (DMA), диметилформамид (DMF). уксусную кислоту (AAc), *трет*-бутиловый спирт (*t*-BuOH), N-метилпирролидон (NMP), диметилсульфоксид (DMSO).

Методика окисления циклогексена п-бензохиноном. Перед началом опыта в термостатируемый реактор загружали навеску BQ ([BQ] = 0.15 - 0.4 M) и 9 мл бинарного растворителя (AN-H₂O или NMP-H₂O) или тройного растворителя (AN-NMP-H₂O) и начинали продувать реактор небольшим током азота при перемешивании раствора. При помощи шприца в реактор загружали раствор, содержащий катионные комплексы Pd²⁺ (методика приготовления описана выше) и навеску ЦГ ([ЦГ] = 0.15 - 0.3 М). Перед введением в реактор ЦГ выход реактора закрывали, момент ввода циклогексена принимали за начало опыта. Опыты проводили при $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma} = 0.004 - 0.05 M$ и $\alpha_{H_{2}O} = 0.15 - 0.67$. Концентрации ТСК и хлорной кислоты варьировали от 0.2 до 0.4 М. После завершения опыта продукты и непрореагировавший ЦГ экстрагировали из контактного раствора при помощи диэтилового эфира, экстракт нейтрализовали твердой щелочью (NaOH). Состав раствора анализировали методом ГЖХ на газовом хроматографе ЛХМ-80 (Россия), колонка (длина 3 м, диаметр 3 мм) заполнена насадкой 15% силикона ДС-550 на хроматоне N-AW.

Определение растворимости этилена в бинарных водно-органических растворах, содержащих кислоту

Растворимость этилена измеряли при 30°С и атмосферном давлении 745 мм рт. ст. Опыты проводили с растворами, содержащими 0.15 мольных долей воды, 0.85 мольных долей органического растворителя (AN, NMP, DMF) и 0.2 М толуолсульфокслоты. Объем растворенного газа контролировали волюметрическим методом, последовательно добавляя в установку 3 порции (фиксированный объем) бинарного раствора. Для определения количества растворенного этилена использовали замеры, выполненные после введения второй и третьей порций раствора. Анализ содержания этилена в газовой фазе над раствором выполняли в конце опыта методом ГАХ на газовом хроматографе ЛХМ-80 (Россия), колонка (длина 3 м, диаметр 3 мм), заполнена активированным углем АГ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы растворителя на процесс окисления этилена

В серии опытов с варьированием органических растворителей концентрация Pd(OAc)₂ со-



Рис. 1. Кинетические зависимости количества поглощенного этилена ($n_{C_2H_4}$) от времени в системе AN— H₂O. Условия реакции: [TCK] = 0.2 M, [BQ] = 0.2 M (2 ммоль), мольная доля воды $\alpha_{H_2O} = 0.15$, [Pd(OAc)₂]_{Σ} указана на рисунке.

ставляла 0.005 М. В предыдущих работах [23, 24] было показано, что в системе $Pd(OAc)_2-HClO_4-AN-H_2O$ при концентрация Pd(OAc) равной 0.0005 М на кривых зависимостей объема поглощенного этилена от времени можно выделить два квазистационарных участка: быстрый и медленный. На первом быстром участке расходовалось около 50–70% ВQ. Два участка кинетических кривых наблюдаются и при окислении циклогексена [20]. Из механизма реакций окисления олефинов в ацетонитрильной системе [20, 25] следует, что появление второго участка связано с образованием в ходе реакций катионных димерных комплексов палладия(I), менее активных в процессе окисления. Для построения кинетических зависимостей начальные скорости реакции (R_0) рассчитывали на первом участке кинетических кривых. Увеличение концентрации катализатора с 0.0005 до 0.005 М в настоящей работе привело к значительному повышению скорости реакции. В этом случае на первом участке расходуется почти весь окислитель (рис. 1), поскольку количество поглощенного этилена (ммоль) близко к количеству загруженного BQ (ммоль). Анализ опытов с варьированием мольной доли воды и концентрации кислоты показал, что эти параметры также влияют на время появления 2-го квазистационарного участка.

При варьировании органического компонента бинарного растворителя (рис. 2) установлен неизвестный ранее для катализа катионными комплексами палладия факт – вид кинетической кривой и, соответственно, способность катионных комплексов палладия(II) превращаться в ходе процесса в комплексы Pd(I) [20, 25] зависят (в одинаковых условиях) от природы растворителя. Так, в NMP, DMSO и t-BuOH 2-й участок появляется при конверсии BQ в интервале 10-20% (рис. 26). В PhCH₂CN и DMF 1-й участок сохраняется до значений конверсии BQ 80 и 95% соответственно (рис. 2а). Аналогичное наблюдение о появлении двух участков на кинетических кривых в процессе окислительного ацетоксилирования аллилбензола в системе ААс-диоксан было сделано в работе Ш. Стала (S. Stahl) и сотр. [42] с подтверждением образования комплекса Pd(I)- $Pd_2L_2(OAc)_2$ (L = 4,5-диазафлуорен-9-он).



Рис. 2. Примеры кинетических зависимостей количества поглощенного этилена ($n_{C_2H_4}$) от времени в различных растворителях. Условия реакции: $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma} = 0.005 \text{ M}$, [BQ] = 0.2 M (2 ммоль). Дополнительные условия: все кривые на рис. 2a и кривые *I* и *2* на рис. 26 – [TCK] = 0.2 M, $\alpha_{H_2O} = 0.15$; кривая *3* (рис. 26) – [TCK] = 0.2 M, $\alpha_{H_2O} = 0.67$; кривая *4* (рис. 26) – $[HCIO_4] = 0.4 \text{ M}$, $\alpha_{H_2O} = 0.67$.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

Органический растворитель	R_0 , ммоль л $^{-1}$ мин $^{-1}$	Органический растворитель	R_0 , ммоль л $^{-1}$ мин $^{-1}$
AAc	1.3	DMF	9.7
DMA	2.4	PhCH ₂ CN	39.3
t-BuOH	3.1	ADN	44.2
NMP	4.6	AN	140.0
DMSO	7.6		

Таблица 1. Зависимость начальной скорости окисления этилена от природы органического растворителя*

* $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma} = 0.005 \text{ M}, [TCK] = 0.2 \text{ M}, [BQ] = 0.2 \text{ M}, содержание волы: } 0.155 \pm 0.005 мольных долей, содержание органического растворителя: } 0.845 \pm 0.005 мольных долей.$

Применение растворителей с разной полярностью, обладающих разными донорными или акцепторными свойствами приводит к значительному изменению скорости реакции окисления этилена. Например, в присутствии таких растворителей, как ААс, DMA, *t*-BuOH, NMP, DMSO и DMF, не удается достичь высокой скорости окисления этилена (табл. 1, рис. 3а). В этих каталитических системах скорость реакции варьируется в диапазоне от 1.3 до 9.7 ммоль π^{-1} мин⁻¹.

Использование нитрилов приводит к значительному увеличению скорости реакции окисления этилена. Максимальная скорость ≈ 140 ммоль π^{-1} мин⁻¹ получена в ацетонитриле (табл. 1, рис. 36).

Таким образом, изученные растворители располагаются в следующем ряду по значениям скоростей реакции окисления этилена:

 $AN > ADN > PhCH_2CN \gg DMF > DMSO >$ > NMP > t-BuOH > DMA > AAc. Известно, что влияние растворителя на скорости реакций в металлокомплексном катализе определяется совокупностью ряда факторов [43]. Перечислим основные функции растворителя:

 растворитель выступает в роли лиганда и, следовательно, его природа влияет на все характеристики металла-катализатора, включая окислительные потенциалы исходного комплекса и интермедиатов, и кинетику замещения лигандов в координационной сфере комплексов Pd(II), Pd(I) и Pd(0);

— растворитель в качестве среды, сольватируя протон (осн*о*вные свойства), изменяет р K_a кислоты HX (например, TCK);

 растворитель в качестве полярной среды участвует в сольватации всех частиц, участвующих в процессе, особенно в водно-органических средах при наличии ионов и ионных пар [25];

— органический компонент растворителя может менять растворимость этилена ($P_{C_2H_4}$, константа Генри).



Рис. 3. Влияние растворителей на скорость реакции окисления этилена (сплошная заливка). Условия: $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma} = 0.005 \text{ M}$, [TCK] = 0.2 M, [BQ] = 0.2 M (2 ммоль), $\alpha_{H_2O} = 0.15-0.16$. Пунктиром показаны значения диэлектрической проницаемости є бинарных растворов.



Рис. 4. Сравнение логарифмов расчетных $(\ln R_{\text{расч}} = 0.370A - 0.144D)$ и экспериментальных скоростей реакции окисления этилена.

Для такой сложной реакции, механизм которой в системе $AN-H_2O$ на первом квазистационарном участке кинетической кривой включает 10 элементарных стадий, а кинетическая модель – 3 константы скорости и 5 констант равновесия [23], непросто установить, какие свойства растворителя оказывают влияние даже на константы скорости медленных стадий.

Из рис. 3 следует, что величина диэлектрической постоянной ε , рассчитанная по аддитивности для бинарных растворителей, не коррелирует со значениями начальных скоростей реакции R_0 . Все эксперименты этой серии проводили при низких давлениях насыщенного пара бинарных растворителей (30°С) и незначительном изменении в ряду исследованных систем парциального давления этилена (не более чем на 10% от среднего значения), при постоянной мольной доле воды и концентрации кислоты в бинарном растворе и постоянной ионной силе растворов (концентрации комплексов Pd^{2+} и H^+ в бинарном растворителе с концентрацией воды в интервале 1.5—3.5 моль/л), т.е. при существенном сохранении физико-химических свойств растворов. В связи с этим была сделана попытка оценить в первом приближении, каким образом донорные и акцепторные свойства органических растворителей как лигандов влияют на величины R_0 .

Найти строгую взаимосвязь между скоростью реакции и донорными (D) или акцепторными (A) числами растворителей [44–46] нам не удалось. И только использование двух параметров $(A \ u \ D)$, при исключении протонных растворителей ААс и t-BuOH, позволило удовлетворительно описать связь свойств 6 растворителей со скоростью реакции окисления этилена уравнением (1) (рис. 4)

$$\ln R = 0.3705A - 0.144D. \tag{1}$$

Коэффициент достоверности аппроксимации в этом случае составил 0.90. Для проверки влияния растворимости этилена на вид этой зависимости была измерена растворимость этилена в трех бинарных растворителях (AN, NMP и DMF), содержащих 0.2 моль/л TCK (табл. 2). Отношение максимального и минимального значений растворимости этилена (системы AN-H₂O и DMF-H₂O) составляет 1.3. Отношение констант Генри ($K_{\rm H} = [C_2H_4]/P_{C_2H_4}$) для этих же систем больше – 1.6.

Коэффициенты корреляционного уравнения (2) для вышеуказанных трех растворителей изменились несущественно:

$$\ln R = 0.350A - 0.120D. \tag{2}$$

Использование значений растворимости этилена в корреляции с двумя параметрами повысило величину коэффициента при D и снизило величину коэффициент при A в уравнении (3), но не изменило вида корреляционного уравнения и

Система	Концентрация С ₂ Н ₄ в газе, об. %	Давление пара бинарного растворителя, атм	<i>Р</i> _{С2H4} , атм	Концентрация C_2H_4 в растворе, М	$K_{\rm H} =$ = [C ₂ H ₄] _{p-p} /P _{C₂H₄, М/атм}
AN-H ₂ O	90	0.137	0.76	0.057 ± 0.001	0.075
NMP-H ₂ O	90	0.0068	0.88	0.046 ± 0.000	0.052
DMF-H ₂ O	98	0.012	0.95	0.044 ± 0.004	0.047

Таблица 2. Растворимость этилена в бинарных растворителях ($\alpha_{H,O} = 0.15$), содержащих TCK (0.2 M)*

 $*T = 30^{\circ}$ С, $P_{atm} = 745$ мм рт. ст.

не привело к снижению точности описания модели. Коэффициенты достоверности корреляций (2) и (3) близки к 0.99

$$\ln(R/[C_2H_4]) = 0.163A - 0.169D.$$
(3)

Значения коэффициентов в уравнении (3) свидетельствуют об одинаковом по степени, но разном по направлению влиянии акцепторных и донорных свойств органического растворителя на активность каталитической системы. Эти факты можно качественно объяснить в рамках ранее предложенного механизма окисления этилена (10 стадий) на основе кинетической модели, полученной в результате использования начальных скоростей реакции [23, 25] в системе AN-H₂O. Упрощенную схему механизма можно представить следующей последовательностью стадий:

$$Pd(AN)_{x}(H_{2}O)_{4-x}^{2+} \xrightarrow{C_{2}H_{4}} Pd(AN)_{x}(H_{2}O)_{3-x}(C_{2}H_{4})^{2+} \xrightarrow{H_{2}O} [Pd(II)](CH_{2}CH_{2}OH)^{+} \xrightarrow{-H^{+},-CH_{3}CHO} \rightarrow [Pd(0)]^{0} \xrightarrow{BQ} [Pd(0)(BQ)]^{0} \xrightarrow{2H^{+},H_{2}O} QH_{2} + Pd(AN)_{x}(H_{2}O)_{4-x}^{2+}.$$

Сильные акцепторные свойства (А) растворителя, как лиганла, повышают электрофильность Pd(II) и, соответственно, этилена в π -комплексе и его способность к нуклеофильному присоединению молекулы H₂O. Усиление окислительных свойств палладия в случае лигандов с выраженными акцепторными свойствами может ускорять окислительный распад образующегося интермедиата [Pd(II)](CH₂CH₂OH)⁺ [23, 25]. Возрастанию электрофильности палладия будут способствовать и низкие донорные свойства растворителя, поддерживая высокие значения окислительных потенциалов палладия(II) в интермедиатах. Эти факторы, вероятно, и объясняют повышенную активность систем на основе нитрилов (см. выше). Присутствие группы -C≡N в лиганде может также стабилизировать комплексы Pd(0) и Pd(I) в результате частичного переноса электронов на RCN и, тем самым, препятствовать образованию неактивных форм катализатора.

В дальнейших исследованиях в качестве растворителя использовали NMP. Несмотря на невысокую скорость реакции, NMP представляет особый интерес с технологической точки зрения, так как его можно применять в качестве высококипящего растворителя для сохранения каталитической системы в процессе выделения продуктов реакции. Этот растворитель может на данном этапе (метод ректификации) выступать в качестве эффективного экстрактивного агента [47].

Влияние состава каталитической системы в бинарном растворителе NMP—H₂O на показатели процесса окисления этилена

В серии экспериментов в системе NMP–H₂O скорость поглощения этилена заметно меняется в ходе опыта. Показано, что увеличение концентрации ацетата палладия приводит к более резкому повышению скорости квазистационарного процесса на первом участке кинетической кривой по сравнению со вторым. При [HClO₄] = 0.2 M, [BQ] = 0.2 M, $\alpha_{\text{H,O}} = 0.67$, ионной силе 0.5 ([HClO₄] +

+ [LiClO₄]) эти зависимости описываются кинетическими уравнениями первого порядка по суммарной концентрации ацетата палладия:

$$R_0 = 2.76[Pd(OAc)_2]_{\Sigma}$$
, моль л⁻¹ мин⁻¹
и $R_{II} = 0.43[Pd(OAc)_2]_{\Sigma}$, моль л⁻¹ мин⁻¹

Первый порядок по $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma}$ во втором кинетическом уравнении может быть указанием на образование димерных комплексов палладия(I) в результате быстрых необратимых стадий.

Для определения оптимального содержания воды в контактном растворе варьировали ее мольную долю от 0.05 до 0.67. Показано, что при концентрации катализатора 0.005 М максимум скорости наблюдается при $\alpha_{\rm H_{2}O} = 0.15$ (рис. 5а). Дальнейшее увеличение мольной доли воды приводит к снижению скорости реакции. Зависимости такого типа наблюдали ранее и в ацетонитриле [24].

Влияние концентрации ТСК изучали при оптимальном содержании воды в контактном растворе, т.е. при $\alpha_{\rm H,O} = 0.15$ и $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma} = 0.005$ М. Повышение концентрации ТСК от 0.05 до 0.4 М привело к росту скорости реакции от 1.6 до 4.8 ммоль л⁻¹ мин⁻¹. Дальнейший рост концентрации кислоты ([TCK] = 0.4-0.7 M) практически не сказывается на скорости окисления этилена. Изменение концентрации перхлората лития с 0.1 до 0.3 при постоянной концентрации ТСК равной 0.4 М, т.е. изменение ионной силы раствора с 0.4 до 0.7, также не влияет на R_0 . Интересно отметить, что скорость реакции при использовании ТСК ниже, чем при применении HClO₄. Так, повышение концентрации хлорной кислоты от 0.1 до 0.4 М (при изменении ионной силы раствора также с 0.4 до 0.7) и при $\alpha_{\rm H_{2}O} = 0.67$ привело к возрастанию начальной скорости реакции от 4.7 до 9.4 ммоль л⁻¹ мин⁻¹. Возможные причины такого эффекта могут быть обусловлены неполной диссоциацией ТСК и участием тозилат-аниона в



Рис. 5. Зависимость начальной скорости реакции окисления этилена R_0 в системе NMP–H₂O от: мольной доли воды (а) и [BQ] (б). Условия: [Pd(OAc)₂]_{Σ} = 0.005 M, [TCK] = 0.2 M; [BQ] = 0.2 M (2 ммоль) (а), α_{H_2O} = 0.15 (б).

формировании координационной сферы у части комплексов палладия(II).

Зависимость скорости реакции от концентрации *п*-бензохинона на рис. 56 описывается кривой с "насыщением". Увеличение концентрации *п*-бензохинона с 0.2 до 0.4 М в ацетонитриле в системе Pd(OAc)₂-TCK-AN-H₂O также не приводит к изменению скорости реакции окисления этилена. Интересно, что в системе Pd(OAc)₂-HClO₄-LiClO₄-AN-H₂O зависимость скорости окисления олефинов от [BQ] имеет экстремум [20, 24]. Например, в реакции окисления этилена при $[Pd(OAc)_2] = 0.0005$ М максимальная скорость достигается при [BQ] ≈ 0.1 М [24]. Можно предположить, что именно использование ТСК вызывает изменение вида кинетической модели процесса окисления олефинов и, соответственно, вида функции $R_0 = f[BQ]$, поскольку маловероятно, что увеличение концентрации палладия в 10 раз может сказаться на виде зависимости скорости реакции от концентрации BQ. Сложный характер зависимости $R_0 = f[BQ]$ объясняется в рамках предложенного ранее механизма указанной реакции в ацетонитрильной системе [23, 25] образованием комплексов Pd(0) с *n*-безохиноном.

В результате изучения кинетических закономерностей реакции окисления этилена в бинарной системе NMP–H₂O показано, что этот процесс с максимальной скоростью при $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma} =$ = 0.005 M следует проводить в каталитической системе при [TCK] = 0.2–0.4 M, $\alpha_{H_{2O}} = 0.15$ и [BQ] > 0.1 M. Количество поглощенного в ходе опыта этилена в такой системе практически равно количеству исходного *n*-бензохинона, что свидетельствует об отсутствии заметного расходования окислителя на образование побочных продуктов. Селективность образования ацетальдегида по этилену составляет около 90% при почти полной конверсии ВQ. При этих условиях частота оборотов катализатора равна 0.9 мин⁻¹. В системе $AN-H_2O$ селективность образования ацетальдегида составляет 95%, а частота оборотов катализатора – 28 мин⁻¹. Таким образом, замена растворителя (AN на NMP) в процессе окисления этилена приводит в существенному снижению скорости процесса.

Использование пероксида водорода в качестве окислителя этилена

В системе NMP-H₂O опыты с использованием в качестве окислителя Н₂О₂ проводили при следующих условиях: $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma} = 0.005$ M, [TCK] = 0.2 M, $\alpha_{H_{2}O}$ = 0.67, α_{NMP} = 0.33. Увеличение мольной доли воды в растворе обусловлено применением водного раствора пероксида водорода с концентрацией 30%. Показано, что начальная скорость окисления этилена в опыте с H₂O₂ выше, чем в опыте с BQ (табл. 3, рис. 6). Если в исходный контактный раствор загрузить одновременно Н₂O₂ и гидрохинон, то количество ацетальдегида, образующегося за первые 10 мин, увеличивается в 1.5 и в 1.8 раза по сравнению с опытами только с H₂O₂ или с BQ соответственно. Это свидетельствует о том, что и в такой системе пероксид водорода окисляет не только этилен, но и гидрохинон до хинона.

№ опыта	Условия опыта	$R_0,$ ммоль л ⁻¹ мин ⁻¹	$R_{ m II},$ ммоль л $^{-1}$ мин $^{-1}$
1	[BQ] = 0.1 M	5.9	1.8
2	$[H_2O_2] = 0.3 M$	11.8	0.8
3	$[H_2O_2] = 0.3 \text{ M},$ $[QH_2] = 0.1 \text{ M}$	9.2	0.9

Таблица 3. Использование H_2O_2 в процессе окисления этилена в системе NMP $-H_2O$

Ранее было показано [24], что в системе AN-H₂O при [Pd(OAc)₂]_{Σ} = 0.0005 M, $\alpha_{\rm H_{2O}}$ = 0.67, [HClO₄] = = 0.2 M и [H₂O₂] = 0.3 M не наблюдается поглощения этилена. Процесс окисления этилена начинался только при добавлении 0.2 M раствора BQ (в 1 мл AN). Т.е. BQ является существенно более эффективным окислителем, чем H₂O₂, в системе AN-H₂O. Опыты с использованием гидрохинона в этой системе показали, что пероксид водорода способен окислять его до *n*-бензохинона.

Таким образом, в системе NMP– H_2O , в отличие от AN– H_2O , пероксид водорода можно рассматривать как перспективный стехиометрический окислитель. Изменение поведения окислителей в разных системах, по-видимому, обусловлено изменением свойств комплексов палладия, координированных разными лигандами-растворителями. Например, образование прочного комплекса Pd(0) с NMP может затруднять координацию



Рис. 6. Влияние пероксида водорода на протекание процесса окисления этилена в системе NMP-H₂O: $I - [QH_2] = 0.1 \text{ M} (1 \text{ ммоль}), [H_2O_2] = 0.3 \text{ M} (3 \text{ ммоль});$ $2 - [BQ] = 0.1 \text{ M} (1 \text{ ммоль}); 3 - [H_2O_2] = 0.3 \text{ M} (3 \text{ ммоль}).$ Условия реакции: $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma} = 0.005 \text{ M},$ $[TCK] = 0.2 \text{ M}, \alpha_{H,O} = 0.67.$

окислителя с комплексом Pd(0) и, соответственно, процесс окисления.

Отметим, что при использовании ионных жидкостей в качестве компонента бинарного растворителя пероксид водорода также хорошо окисляет этилен [24].

Бинарный органический растворитель в системе AN-NMP-H₂O в реакции окисления этилена

Поскольку высокую скорость химической реакции обеспечивает применение ацетонитрила, а для создания эффективной технологии выделения ЦГ-она полезно присутствие в разделяемой смеси N-метилпирролидона в качестве основного высококипящего растворителя и эффективного высококипящего растворителя и эффективного экстрактивного агента, было интересно изучить процесс в смеси растворителей (AN, NMP и H₂O). Варьирование соотношения мольных долей ацетонитрила и NMP проводили при постоянной мольной доле воды.

Увеличение мольной доли AN в тройной системе приводит к повышению скорости реакции окисления этилена от минимальной при использовании системы NMP-H₂O ($R_0 = 4.6 \text{ ммоль } \pi^{-1} \text{ мин}^{-1}$) до максимальной ($R_1 \approx 140 \text{ ммоль } \pi^{-1} \text{ мин}^{-1}$). Резкое возрастание скорости происходит только когда мольная доля AN становится равной 0.75 (табл. 4). Поэтому, учитывая необходимость присутствия NMP в контактном растворе, его содержание в тройной системе не должно быть выше 0.1 мольной доли. Надо отметить, что в системе с AN основное количество ацетальдегида образуется за период времени, соответствующий первому участку кинетической кривой.

Скорость окисления этилена в контактном растворе с $\alpha_{NMP} = 0.1$, $\alpha_{AN} = 0.75$ и $\alpha_{H_2O} = 0.15$ составляет 33.5 ммоль π^{-1} мин⁻¹.

Окисление циклогексена в системах NMP-H₂O и AN-NMP-H₂O п-бензохиноном

Окисление ЦГ в системе AN-H₂O ([Pd(OAc)₂]_{Σ} = 0.004 M, $\alpha_{H_{2O}}$ = 0.15, [ЦГ] = 0.15 M, [HClO₄], = 0.2 M, [BQ] = 0.15 M]) позволяет получить ЦГ-он с селективностью 81.2% при полной конверсии ЦГ. Показано, что повышение мольной доли воды до 0.55 не приводит к возрастанию селективности процесса, а увеличение [HClO₄] до 0.4 M и [BQ] до 0.4 M при $\alpha_{H_{2O}}$ = 0.55 позволяет повысить селективность образования ЦГ-она до 96.6% (при конверсии ЦГ около 100%).

Замена ацетонитрила N-метилпирролидоном ведет к значительному снижению и селективности образования ЦГ-она, и конверсии ЦГ. Так, в системе NMP-H₂O ([Pd(OAc)₂]_{Σ}] = 0.005 M,

Таблица 4. Зависимость скорости реакции окисления этилена R_0 от мольной доли ацетонитрила (α_{AN}) в тройной системе AN–NMP–H₂O*

R_{\circ} MMOTE π^{-1} MH $^{-1}$ 4.6 10.2 17.1 33.5	α_{AN}	0	0.43	0.64	0.75	0.84
N(), MMOND II MIIII	R_0 , ммоль л ⁻¹ мин ⁻¹	4.6	10.2	17.1	33.5	140

* $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma} = 0.005 \text{ M}, [TCK] = 0.2 \text{ M}, [BQ] = 0.2 \text{ M}, \alpha_{H_2O} = 0.15.$

 $\alpha_{\rm H_{2O}} = 0.33$, [ЦГ] = 0.15 M, [TCK] = 0.2 M, [BQ] = = 0.2 M) за 30 мин конверсия ЦГ составила 22.7%, а селективность по ЦГ-ону – 50%. Показано, что увеличение содержания воды до 0.67 и концентрации катализатора до 0.05 M повышает конверсию ЦГ, но не влияет на селективность процесса. Максимальная селективность образования ЦГона – 52.2% при конверсии ЦГ 90.7% – получена при следующих условиях: [Pd(OAc)₂]_Σ = 0.05 M, $\alpha_{\rm H_{2O}} = 0.67$, [ЦГ] = 0.15 M, [TCK] = 0.2 M.

Использование тройной системы AN–NMP– H₂O приводит к улучшению показателей процесса. Варьирование [HClO₄] от 0.2 до 0.4 M, α_{H_2O} от 0.16 до 0.51 и α_{AN} от 0.15 до 0.64 позволило оптимизировать состав контактного раствора. Максимальная селективность образования ЦГ-она – 81.5% при конверсии ЦГ 100% – получена в каталитической системе следующего состава: $\alpha_{H_2O} = 0.30$, $\alpha_{NMP} =$ = 0.17, $\alpha_{AN} = 0.53$, [Pd(OAc)₂]₂ = 0.005 M, [HClO₄] = = 0.4 M и [BQ] = 0.4 М. Дальнейшее увеличение мольной доли AN до 0.64 не улучшает показатели процесса окисления ЦГ.

Идентифицировать побочные продукты в контактном растворе нам не удалось. Метод ГЖХ, к сожалению, не позволяет зафиксировать наличие олигомеров ЦГ, которые, судя по результатам работы [48] по полимеризации ненасыщенных циклических углеводородов в растворах катионных комплексов палладия, могут образоваться и в нашей системе. Вероятно, что в исследованных системах с участием NMP образование олигомеров циклогексена снижает селективность реакции окисления по сравнению с системой $AN-H_2O$. Так, в бинарной системе селективность образования ЦГ составляет ~50%, а в тройной системе ~80%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе изучено влияние природы водно-органических растворителей на скорость реакции окисления олефинов (этилена, циклогексена) *n*-бензохиноном. Показано, что использование нитрилов в качестве растворителей позволяет проводить реакцию окисления этилена с высокой скоростью (от 40 до 140 ммоль л⁻¹ мин⁻¹).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

В присутствии других растворителей скорость реакции значительно ниже.

Впервые установлена корреляция между скоростью реакции окисления этилена и акцепторными и донорными числами апротонных растворителей в форме уравнения $\ln R = 0.37A - 0.14D$. Продемонстрировано, что учет растворимости этилена в бинарных растворителях меняет величину коэффициентов корреляционного уравнения, но не меняет знаков коэффициентов ($\ln(R/[C_2H_4]) = 0.163A - 0.169D$). Рассмотрены возможные причины появления таких корреляций.

Впервые исследованы кинетические зависимости процесса окисления этилена в системе NMP-H₂O. В результате изучения влияния концентраций Pd(OAc)₂, воды, кислоты и окислителя на скорость реакции даны рекомендации о составе каталитической системы, обеспечивающем максимальную скорость R_0 около 4.6 ммоль π^{-1} мин⁻¹ при $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma} = 0.005 M$ на начальном квазистационарном участке кинетической зависимости. Таким образом, использование NMP, характеризующегося более высоким значением донорного числа (27.3 по сравнению с 14.1 для AN) приводит к значительному снижению скорости реакции окисления этилена. Показано также, что замена HClO₄ на толуолсульфокислоту сопровождается изменением вида кинетической зависимости $R_0 = f[BQ]$ в процессе окисления *n*-бензохиноном. Причины этого интересного явления требуют специальных исследований.

Установлено, что, в отличие от ацетонитрильной системы, в случае $NMP-H_2O$ пероксид водорода является перспективным стехиометрическим окислителем, окисляя и этилен, и гидрохинон.

Использование в качестве растворителя тройной системы AN-NMP-H₂O с $\alpha_{NMP} = 0.1$, $\alpha_{AN} = 0.75$ и $\alpha_{H_2O} = 0.15$ при $[Pd(OAc)_2]_{\Sigma} = 0.005$ M, [TCK] = 0.2 M, [BQ] = 0.2 M позволяет увеличить скорость реакции окисления этилена по сравнению с системой NMP – H₂O до 33.5 ммоль π^{-1} мин⁻¹.

В случае окисления ЦГ в тройной системе AN–NMP–H₂O по сравнению с бинарной системой NMP–H₂O наблюдается увеличение конверсии ЦГ (до ~100%) и селективности процесса по ЦГ-ону, которая в тройной системе составляет 81.5% ($\alpha_{H_{2}O} = 0.30$, $\alpha_{NMP} = 0.17$, $\alpha_{AN} = 0.53$, [Pd(OAc)₂]_{Σ} = 0.005 M, [HClO₄] = 0.4 M и [BQ] = 0.4 M). Такое значение селективности по циклогесанону при проведении реакции в системе AN–NMP–H₂O пока не позволяет рассматривать ее в качестве перспективного растворителя для промышленного каталитического процесса получения ЦГ-она. В дальнейшем планируется изу-

чить возможность повышения этого показателя за счет снижения суперэлектрофильности комплексов Pd²⁺ с помощью лигандов или перехода на другие высококипящие растворители (адиподинитрил, диметилацетамид, диметилсульфоксид и др.).

Полученные в работе результаты являются, по нашему мнению, определенным вкладом в создание теории (и базы данных) многокомпонентных каталитических систем окисления олефинов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Моисеев И.И. π-Комплексы олефинов в жидкофазном окислении. Москва: Наука, 1970. 270 с.
- 2. Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 595.
- Clement W.H., Selwitz C.M. // J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 241.
- Fahey D.R., Zuech E.A. // J. Org. Chem. 1974. V. 39. № 22. P. 3276.
- 5. *Tsuji J., Shimizu I., Yamamoto K.* // Tetrahedron Lett. 1976. P. 2975.
- 6. Tsuji J. // Synthesis. 1984. P. 369.
- 7. Mitsudome T., Umetani T., Nosaka N., Mori K., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2006. V. 45. № 3. P. 48.
- Fernandes R.A., Chaudhari D.A. // J. Org. Chem. 2014. V. 79. I. 12. P. 5787.
- 9. *Kohno M.* // Chem. Chem. Ind. (Jpn). 1988. V. 41. № 10. P. 936.
- 10. Wang J.-l., He L.-N., Miao C.-X., Li Y.-N. // Green Chem. 2009. V. 11. P. 1317.
- Lloyd W.G., Luberoff B.I. // J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 3949.
- Григорьев А.А., Моисеев И.И., Клименко М.Я., Липина Ю.Н. // Хим. промышленность. 1972. Т. 48. С. 14.
- Nishimura T., Kakiuchi N., Onoue T., Ohe K., Uemura S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 2000. P. 1915.
- Roussel M., Mimoun H. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. № 26. P. 5387.
- *Tsuji J., Minato M.* // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. № 32. P. 3683.
- Bäckvall J.-E., Hopkins R.B. // Tetrahedron Lett. 1988.
 V. 29. № 23. P. 2885.
- Wenzel T.T. // J. C. S. Chem. Commun. 1989. V. 14. P. 932.
- Miller D.G., Wayner D.D.M. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2924.
- Scumov M., Balbolov E. // Catal. Lett. 2000. V. 69. P. 103.
- Темкин О.Н., Брук Л.Г., Захарова Д.С., Одинцов К.Ю., Кацман Е.А., Петров И.В., Истомина О.Ю. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 715.
- Захарова Д.С., Семеняко А.Н., Черткова О.А., Фролкова А.В., Кацман Е.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. //

Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 3. С. 77.

- 22. Захарова Д.С., Мартынов И.В., Носова В.М., Темкин О.Н. // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 2. С. 57.
- Мартынов И.В., Ефремов Г.Е., Бовырина Е.А., Кацман Е.А., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 4. С. 427.
- 24. Ефремов Г.Е., Бовырина Е.А., Подтягина А.В., Ошанина И.В., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 54.
- 25. Ефремов Г.Е., Бовырина Е.А., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Темкин О.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 7. С. 1366.
- 26. Захарова Д.С., Черткова О.А., Челкин А.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 843.
- 27. *Мартынов И.В., Ефремов Г.Е., Темкин О.Н. //* Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 5. С. 922.
- 28. Hayashi T., Yamasaki K., Mimura H., Uozumi Y. // JACS. 2004. V. 126. P. 3036.
- Michel B.W., Camelio A.M., Cornell C.N., Sigman M.S. // JACS. 2009. V. 131. P. 6076.
- Anderson B.J., Keith J.A., Sigman M.S. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 11872.
- 31. SigmanM.S., Werner E.W. // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. P. 874.
- 32. *Morandi B., Wickens Z.K., Grubbs R.H. //* Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 2944.
- DeLuca R.J., Edwards J.L., Steffens L.D., Michel B.W., Oiao X., Zhu C., Coek S.P., Sigman M.S. // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 1682.
- 34. Bigi M.A., White M.C. // JACS. 2013. V. 135 (21). P. 7831.
- Walker K.L., Dornan L.M., Zare R.N., Waymouth R.M., Muldoon M.J. // JACS. 2017. V. 139 (36). P. 12495.
- Fukuoka Y., Nagahara H. // Sci. Technol. Catal. 1995. V. 92. P. 375.
- Nagahara H., Ono M., Konishi M., Fukuoka Y. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 121/122. P. 448.
- 38. Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Сыркин Я.К. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. С. 1396.
- 39. *Kolb M., Bratz E., Dialer K.* // J. Mol. Catal. 1977. V. 2. P. 399.
- 40. *Melgo M.S., Lidner A., Schuchardt U. //* Appl. Catal. A: General. 2004. V. 273. P. 217.
- 41. Frolkova A., Zakharova D., Frolkova A., Balbenov S. // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 408. P. 10.
- 42. Jaworski J.N., Mc Cann S.D., Guzei I.A., Stahl S.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 3605.
- Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты // Москва: Академкнига. 2008. 918 с.
- 44. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. Москва: Мир. 1985. 264 с.
- Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом // Ленинград: Химия. 1990. 283 с.
- 46. *Lamb J.D., Nazarenko A.Y., Hansen R.J.* // Separation Sci. Technol. 1999. V. 34. № 13. P. 2583.
- 47. Frolkova A.V., Mayevskiy M.A., Smirnov A.Y. // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 5. P. 2888.
- 48. Sen A., Lai T.W. // Organometallics. 1982. V. 1. P. 415.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

Catalytic Oxidation of Ethylene in Solutions of Palladium(II) Cationic Complexes in Binary and Ternary Water-Organic Solvent

I. V. Oshanina^{1, *}, A. V. Podtyagina², U. V. Pestunova¹, I. N. Rusnak¹, and O. N Temkin¹

¹MIREA-Russian Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Pr. Vernadskogo 86. Moscow. 119571 Russia

²DNA-Technology LLC, Varshavskoye shosse 125Zh, building 5, Moscow, 117587 Russia *e-mail: oshanina.irina@gmail.com

The effect of organic solvents on the rate of ethylene oxidation by p-benzoquinone to acetaldehyde in aqueous organic solutions of palladium cationic complexes was studied. It is established, that the increase in the reaction rate is observed with an increase in the acceptor numbers and a decrease in the donor numbers of the solvent. The oxidation processes of ethylene and cyclohexene in the presence of the binary solvent N-methylpyrrolidone–H₂O and the triple solvent acetonitrile–N-methylpyrrolidone–H₂O were studied in more detail. It was found that, in contrast to the system acetonitrile $-H_2O$, in the binary solvent N-methylpyrrolidone-H₂O, hydrogen peroxide oxidizes ethylene to acetaldehyde in the presence of Pd(II) cationic complexes. It is shown, that the use of acceptable for the cyclohexene oxidation technology solvent (N-methylpyrrolidone), leads to a decrease in the speed and selectivity of the cyclohexanone production. Graphic abstract



Keywords: ethylene, cyclohexene, oxidation, acetonitrile, N-methylpyrrolidone, p-benzoquinone, hydrogen peroxide, palladium cation complexes

УДК 541.124+542.97.3

РОЛЬ ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ СИНТЕЗА АММИАКА И МЕТАНОЛА

© 2021 г. В. Н. Меньшов^{а,} *, Л. А. Тубин^а

^аООО "НИАП", ул. Кирова, 11, Новомосковск, Тульская обл., 301670 Россия

*e-mail: vnmenshov@gmail.com

Поступила в редакцию 22.11.2020 г. После доработки 22.07.2021 г. Принята к публикации 23.07.2021 г.

Проанализированы публикации, посвященные механизмам синтеза аммиака на железном катализаторе и метанола на медь-цинк-алюминиевом катализаторе. На основе анализа энергетического баланса отдельных стадий реакций предложена гипотеза, согласно которой водород является источником энергии, необходимой для хемосорбции других реагентов. При синтезе аммиака это реализуется через образование поверхностных гидридов железа, а при синтезе метанола – поверхностных гидридов цинка. Показана энергетическая диаграмма, где на стадии диссоциации фрагменты адсорбированной молекулы азота получают дополнительную энергию в результате формирования гидрида железа, что обеспечивает разрыв связи в молекуле азота. Предложена схема синтеза метанола, согласно которой медная и оксидноцинковая поверхности катализатора проявляют себя как самостоятельные фазы, синтез протекает на медной поверхности, а промежуточная стадия окисления СО до СО₂ – на оксидноцинковой и медной одновременно. Рассмотрен механизм превращения СО2 в метанол, включающий стадии посадки его на хемосорбированный на медной поверхности водород, образования формиата, гидрирования формиата до муравьиной кислоты, расщепления муравьиной кислоты на гидроксил и формил с дальнейшим гидрированием до метанола. При этом молекулы CO₂ перемещаются с оксидноцинковой поверхности на медную, а молекулы H₂O – в обратном направлении. Гетерогенный катализ рассматривается с позиций потенциальной теории адсорбции, в рамках которой предложены кинетические уравнения синтеза аммиака и метанола. Целью работы является уточнение механизма рассматриваемых процессов.



Ключевые слова: свободная энергия поверхности, катализатор, формиатный механизм, интермедиаты, энергия диссоциации

DOI: 10.31857/S0453881121060137



Рис. 1. Энергетическая диаграмма, показывающая ход диссоциации молекулы азота.

введение

В работе авторов [1] представлен энергетический баланс диссоциативной хемосорбции молекулы азота на поверхности железного катализатора, который дополняет механизм реакции синтеза аммиака и позволяет по-новому оценить роль водорода в этой реакции.

Суть изложенного материала сформулирована в виде энергетической диаграммы диссоциативной хемосорбции молекул азота и водорода на железном катализаторе, которая представлена на рис. 1.

Из энергетической диаграммы (рис. 1) видно, что свободной энергии активного центра α-Fe (460 кДж/моль) для диссоциации молекулы азота недостаточно. В работе [2] были выведены значения для прочности химической связи (550 кДж/моль) между металлом и азотом на поверхности Fe(100) и Fe(111), что подтверждает порядок рассчитанной нами свободной энергии поверхности. На стадии диссоциации реакционные фрагменты адсорбированной молекулы азота дополнительно получают энергию от адсорбированной системы за счет образования гидрида железа (порядка 460 кДж/моль), преодолевая активационный барьер разрыва связи в молекуле азота. Диссоциативная хемосорбция азота была изложена авторами [3] в виде следующей последовательности стадий: $N_2 \rightleftharpoons N_{2ad} \to 2N_{ad}$, т.е. "прямой" механизм $N_2 \to 2N_{ad}$ представляется маловероятным, что подтверждается энергетической диаграммой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО СИНТЕЗУ АММИАКА

Гетерогенный катализ на неоднородной поверхности рассматривается с позиций потенци-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

альной теории адсорбции, в рамках которой предложено кинетическое уравнение [4, 5]:

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = k\left(A+1\right)\exp\left(-bY\right),\tag{1}$$

где k — константа скорости процесса; b — постоянная, изменяющаяся с температурой; t — время контактирования; $Y = \frac{X}{X_p - X}$, X и X_p — соответ-

ственно текущая и равновесная концентрации аммиака или метанола в прореагировавшем газе, об. %.

Для синтеза аммиака параметр A = 0, и интегральная форма уравнения (1) имеет вид:

$$X = X_{p} \frac{1}{b} \frac{\ln(bkt + \exp(bY_{0}))}{1 + \frac{1}{b}\ln(bkt + \exp(bY_{0}))},$$
(2)

где $Y_0 = \frac{X_0}{X_p - X_0}$, X_0 и X_p – соответственно теку-

щая и равновесная концентрации аммиака в исходном газе, а величины b и k в зависимости от температуры аппроксимируются уравнениями:

$$b = \frac{3850}{T} - 4.06,\tag{3}$$

$$k = 10^8 \exp\left(-\frac{114\,860}{RT}\right). \tag{4}$$

Время контактирования, вычисляемое для рабочих условий в реакторе, с:

$$t = E_0 \frac{3600}{V_{\text{vol}}} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} , \qquad (5)$$

где E_0 – порозность неподвижного слоя катализатора; P и P_0 – давление газа при рабочих и нормальных условиях соответственно; T и T_0 – абсо-



Рис. 2. Зависимость концентрации аммиака в прореагировавшем газе X_1 от температуры при объемной скорости азото-водородной смеси $3 \times 10^4 \text{ u}^{-1}$, давлении 30 МПа и различном составе (мольном отношении $\text{H}_2 : \text{N}_2$) смеси: 1 : 3 (*1*); 1 : 1 (*2*); 2 : 1 (*3*); 10 : 1 (*4*); 7 : 1 (*5*); 5 : 1 (*6*); 3 : 1 (*7*).

лютная температура при рабочих и нормальных условиях соответственно; $V_{\rm vol}$ — объемная скорость реакционной смеси при нормальных условиях; 114860 кДж/кмоль в уравнении (4) — кажущаяся энергия активации синтеза аммиака.

На рис. 2 и 3 приведены кривые, рассчитанные по уравнению (1), и точки, характеризующие опытные данные, для широкого диапазона изменения условий синтеза аммиака.

Как видно из рис. 2 и 3, опытные и расчетные значения по содержанию аммиака в прореагировавшем газе хорошо согласуются. Следовательно, уравнение (1) применимо в широких пределах изменений технологических параметров. Температура процесса учитывается константами k и b, а давление — равновесной концентрацией аммиака. Исследования синтеза аммиака проводили на установке проточного типа. Применяли гранулированный железный катализатор марки СА-1 со средним ситовым диаметром 0.75 мм.

Кинетическое уравнение (1) использовали для расчета температурного режима в насадке промышленной колонны синтеза аммиака. Рассчитанные температуры в катализаторных коробках с помощью как уравнения (1), так и уравнения Темкина–Пыжова, удовлетворительно согласуются с данными, полученными промерами этих температур применением термопары в промышленных условиях.

Логичным будет продолжение работы по уточнению влияния водорода в процессе синтеза метанола на катализаторе $Cu/ZnO/Al_2O_3$.

НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

В промышленных условиях метанол производят из нестехиометрической смеси водорода, диоксида углерода и окиси углерода при давлении 50-100 бар и температуре 500-550 K с использованием катализатора Cu/ZnO/Al₂O₃ марки KATALKO 51-8 фирмы "Klariant" [6, 7].



Рис. 3. Зависимость концентрации аммиака в прореагировавшем газе X_1 от его концентрации в исходном газе X_0 при объемной скорости азото-водородной смеси 3×10^4 ч⁻¹, давлении 30 МПа и различной температуре: 350 (*I*), 385 (*2*), 400 (*3*), 425 (*4*), 450 (*5*), 475 (*6*), 500 (*7*), 525 (*8*) и 550°С (*9*).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

Водород и оксиды углерода, содержащиеся в синтез-газе, вступают в следующие основные обратимые химические реакции:

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH,$$

 $\Delta H = -90.7 \ \kappa Дж/моль,$
(I)

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2,$$

 $\Delta H = -49.8 \ \kappa \ Дж/моль,$
(II)

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O,$$

 $\Delta H = -40.9 \ \kappa Дж/моль.$ (III)

Термодинамическое равновесие диктует проведение процесса с низкой конверсией за проход и большой кратностью циркуляции реакционной смеси. Реакция сильно экзотермична, поэтому максимальной конверсия будет при низких температурах и высоких давлениях. Оптимальное стехиометрическое соотношение компонентов синтез-газа для синтеза метанола достигается при M = 2. Модуль M определяется через концентрации компонентов реакционной смеси следующим образом: $M = ([H_2] - [CO_2])/([CO] + [CO_2]).$ Вместе с тем, модуль M не зависит от равновесия реакции паровой конверсии СО (уравнение (II)), и поэтому его не следует использовать для описания реакционной способности синтез-газа. Для этой цели применимо соотношение CO/CO₂.

Эксперименты по изотопному обмену и другие исследования показывают, что основным источником углерода для образования метанола, полученного из синтез-газа на Cu/ZnO/Al₂O₃-катализаторе, является CO₂, и по этому вопросу достигнут консенсус [6, 8–10]. Однако, несмотря на большое количество работ по каталитическому гидрированию CO₂ в метанол, механизм реакции на молекулярном уровне до сих пор остается спорным.

Проанализируем влияние водорода на процесс синтеза метанола из CO₂, CO, H₂ на Cu/ZnO/Al₂O₃катализаторе. Катализатор производится как однородная смесь оксидов меди, цинка, алюминия и перед вводом в эксплуатацию подвергается восстановлению, после которого твердыми фазами становятся металлическая Cu, ZnO и Al₂O₃. Общепризнано, что металлическая медь представляет собой активную фазу в гидрировании СО₂ [6, 8, 9]. При деформации кристаллов на стадии приготовления и восстановления катализатора формируется его поверхностная система. Свободная энергия поверхности YS связана с энергией когезии твердого тела, $H_{\rm coh}$, и с числом связей между атомом и его ближайшими соседями, которые необходимо разорвать для образования поверхности [7]:

$$YS = H_{\rm coh} \frac{Z_{\rm s}}{Z} N_{\rm s},\tag{6}$$

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

где $Z_{\rm s}$ — число недостающих ближайших соседей у поверхностного атома; Z — координационное число объемного атома; $N_{\rm s}$ — плотность атомов на поверхности.

С использованием имеющихся данных по энергии когезии кристаллической меди, равной 387 кДж/моль, и типичных для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки значений (Z_s/Z) и N_s находим, что свободная энергия поверхности меди в катализаторе равна порядка 422 кДж/моль.

Рассмотрим процесс диссоциации Н2 на Сиповерхности катализатора. Авторы [11] утверждают, что молекулярно адсорбированное состояние не существует для молекулы H₂ на чистых поверхностях меди и никеля. Энергия диссоциации молекулы водорода составляет порядка 435-460 кДж/моль. Свободная энергия поверхности медного компонента катализатора (422 кДж/моль) близка к энергии диссоциации молекулы водорода. При анализе вариантов дополнительного источника энергии на поверхности катализатора можно предположить, что одним из них способен быть оксид цинка, который может выступать в качестве промотора меди. Свободная энергия поверхности кристалла оксида цинка, при энергии когезии порядка 400 кДж/моль, достигает более 360 кДж/моль, что вполне компенсирует дефицит энергии для диссоциации молекулы водорода на поверхности медной фазы катализатора:

$$H_2 + 2[Cu] \rightleftharpoons 2H[Cu].$$
 (IV)

При адсорбции молекулы СО на активные центры поверхности медного компонента катализатора может проходить его гидрирование по реакции (I) до формила НСО (энергия связи составляет более 75 кДж/моль) и далее через формальдегид до метанола.

Однако параллельно с синтезом метанола протекает процесс паровой конверсии СО на поверхности катализатора. Эксперименты по изотопному обмену [6] показали, что метанол синтезируется главным образом из CO₂, произведенного по реакции паровой конверсии СО и, соответственно, роль СО в процессе изменяется.

Свободные энергии поверхности компонентов катализатора меди и оксида цинка равновелики, они могут проявлять себя как самостоятельные фазы. Поэтому допускается адсорбция молекул реагентов на разных фазах поверхности катализатора. Дополнительным источником энергии на поверхности оксида цинка может выступать энергия связи гидрида цинка, а также медная составляющая поверхности катализатора в качестве промотора оксида цинка.

Понимание того, как создается активный центр на $Cu/ZnO/Al_2O_3$, является ключом для разработки активных и селективных каталитиче-

ских систем. Возможность водорода адсорбироваться на разных компонентах катализатора позволяет молекулам СО и СО2 взаимодействовать с ним и другими адсорбированными образованиями как на Cu-, так и на Zn-поверхности. Базовые плоскости кристалла оксила цинка (структура вюрцита) полярны. Плоскости (0001) соответствует поверхность, ограниченная катионами цинка (Zn-ZnO), плоскости (0001*) - поверхность, ограниченная анионами кислорода (O-ZnO). В результате адсорбции и диссоциации молекулы водорода на поверхности оксида цинка (Zn-ZnO) формируется гидрид цинка, средняя энергия связи которого составляет 263 кДж/моль. При адсорбции CO₂ на ZnO-поверхность создаются условия для взаимодействия с водородом и протекания обратной реакции паровой конверсии СО с образованием воды:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O_2$$
 (V)

Исследование адсорбшии воды на поверхности ZnO различными методами показало, что часть молекул воды находится непосредственно в форме H₂O, часть – в диссоциативной форме [12, 13]. При адсорбшии молекулы CO на ZnO-поверхность, где имеются адсорбированные молекулы Н₂О, возможна прямая реакция паровой конверсии СО по окислительно-восстановительному механизму. Таким образом, фиксируется, что ZnO-поверхность катализатора располагает избытком свободной энергии для протекания на ней реакции паровой конверсии СО параллельно с паровой конверсией СО и синтезом метанола на Си-поверхности. В результате протекания трех процессов одновременно появляется избыток воды в системе, которая смещает химическое равновесие в сторону увеличения образования CO₂. Вновь образованная молекула СО₂ по реакции (II) десорбируется с ZnO-поверхности (энергия десорбции – 15 кДж/моль) и затем адсорбируется на Си-поверхность, где взаимодействует с поверхностным атомом водорода, превращаясь в метанол по реакции (III). Источником кислорода в метаноле служит СО₂, образующийся из СО [14]. Известно, что на атомногладких плоскостях Cu(111) и Cu(100) характер адсорбции волы нелиссоциативный. Энергия алсорбции недиссоциированной H₂O на Cu-поверхности не превышает 34 кДж/моль, что делает возможным ее десорбцию с последующей адсорбцией на ZnO-поверхность с сохранением ее молекулярной формы [15]. Кроме того, не исключается поверхностная диффузия воды с образованием водно-молекулярных ассоциатов из нескольких молекул воды. Экспериментальные оценки энергетического барьера поверхностной диффузии воды для металлов составляют от 5 до 20 кДж/моль. Необходимо подчеркнуть особенность процесса

паровой конверсии СО. Реакцию осуществляют, как правило, с использованием нестехиометрической смеси, и при избытке водяного пара побочные реакции практически не протекают. Вероятно поэтому процесс (II) идет на относительно "свободной от других реакций" поверхности оксида цинка. Молекула СО2, которая десорбируется с ZnO на освободившиеся активные центры Си-поверхности, создает замкнутый цикл обмена с молекулой воды в процессе паровой конверсии СО. Это также дает основание заключить, что бо́льшая часть молекул СО превращается в СО₂ на ZnO-поверхности и, возможно, подтверждает причину неучастия углеродосодержащих промежуточных соединений в паровой конверсии СО. Напрашивается идея рассматривать протекание процесса синтеза метанола из СО, СО2 и Н2 на Cu/ZnO/Al₂O₃-катализаторе по уравнению (I) в две стадии последовательно по CO₂: реакция (II) на ZnO- и Cu-поверхностях и реакция (III) на Cuповерхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РАССМОТРЕННЫХ ВАРИАНТОВ

В результате изложенного представляется необходимым ввести в схему механизма синтеза метанола на Cu/ZnO/Al₂O₃-катализаторе стадии реакции паровой конверсии CO на оксиде цинка:

$$H_2 + [ZnO] \rightleftharpoons H_2[ZnO],$$
 (VI)

$$\operatorname{CO}_2 + [\operatorname{ZnO}] \rightleftharpoons \operatorname{CO}_2[\operatorname{ZnO}],$$
 (VII1)

$$CO[ZnO] + H_2O[ZnO] \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CO_2[ZnO] + H_2[ZnO], \qquad (VIII)$$

$$\operatorname{CO} + [\operatorname{Cu}] \rightleftharpoons \operatorname{CO}[\operatorname{Cu}],$$
 (IX)

$$CO[Cu] + H_2O[Cu] \rightleftharpoons CO_2[Cu] + H_2[Cu].$$
 (X)

Проведенный авторами [10] анализ литературы показывает, что для медьсодержащих катализаторов формиатный механизм синтеза метанола из CO_2 наиболее убедителен. Схема механизма включает следующие стадии: диссоциативную адсорбцию водорода на медной части поверхности катализатора, непосредственное взаимодействие CO_2 с поверхностным H* и образование формиатов (HCOO*) по механизму Или–Ридила. Отметим, что формиат и метоксигруппа являются единственными экспериментально наблюдаемыми интермедиатами в условиях синтеза метанола на коммерческом катализаторе:

$$CO_2[Cu] + H[Cu] \rightleftharpoons HCOO[Cu] + [Cu].$$
 (XI)

Механизм синтеза метанола через последовательное гидрирование формиата в муравьиную кислоту рассмотрен в работе [16, 17]. Полученные данные подтверждают благоприятность протека-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021



Рис. 4. Зависимость степени превращения метанола (об. доли) от температуры процесса синтеза метанола на Cu–Zn-катализаторе. Времена контактирования ключевого реагента 1.2 (*I*), 1.75 (*2*), 5.0 (*3*), 7.0 (*4*), 14.0 (*5*) и 28.0 с (*6*).

ния маршрута реакции через муравьиную кислоту. Монодентантный формиат легко переходит в бидентантный формиат. Молекула водорода затем внедряется по связи Cu–O формиата, в результате чего атом водорода присоединяется к кислороду, преобразуя формиат в муравьиную кислоту, а оставшийся гидрид-ион регенерирует активный центр, образуя H* [10]:

$$\begin{array}{l} \text{HCOO}[\text{Cu}] + \text{H}[\text{Cu}] \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \text{HCOOH}[\text{Cu}] + [\text{Cu}]. \end{array} \tag{XII}$$

Представляется, что гидрирование адсорбированных формиатов является стадией, определяющей скорость синтеза метанола на Cu, т.к. метанол десорбируется при той же температуре, что и адсорбированный формиат разлагается до CO₂ и H₂ [8].

От остальных карбоновых кислот муравьиная кислота отличается тем, что карбоксильная группа в ней связана не с углеводородным радикалом, а с атомом водорода. Муравьиная кислота проявляет свойства как карбоновых кислот, так и альдегидов, т.е. представляет собой альдегидокислоту. Специфические свойства муравьиной кислоты (*HCOOH) создают условия расщепления ее (элиминирует OH), подобно альдегиду, на формил (*HCO) и гидроксил (*OH) на активном центре катализатора. Энергия связи между атомом углерода и гидроксилом в муравьиной кислоте составляет около 360 кДж/моль и является наименьшей между ее атомами.

$$\begin{array}{l} \text{HCOOH}[\text{Cu}] + [\text{Cu}] \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \text{HCO}[\text{Cu}] + \text{OH}[\text{Cu}]. \end{array} \tag{XIII}$$

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

Дальнейшее превращение поверхностного формила (*HCO) в метанол протекает через гидрирование в формальдегид (*H₂CO) и метокси (*H₃CO):

$$HCO[Cu] + H[Cu] + OH[Cu] \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons HCOH[Cu] + OH[Cu] + [Cu],$$
(XIV)

$$\begin{aligned} \text{HCOH}[\text{Cu}] + \text{H}[\text{Cu}] + \text{OH}[\text{Cu}] \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{COH}[\text{Cu}] + \text{OH}[\text{Cu}] + [\text{Cu}], \end{aligned} \tag{XV}$$

$$\begin{array}{l} H_2 \text{COH}[\text{Cu}] + \text{H}[\text{Cu}] + \text{OH}[\text{Cu}] \rightleftarrows \\ \rightleftharpoons H_3 \text{COH}[\text{Cu}] + \text{OH}[\text{Cu}] + [\text{Cu}], \end{array}$$
(XVI)

$$\begin{array}{l} H_{3}COH[Cu] + H[Cu] + OH[Cu] \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons H_{3}COH(ra3) + H_{2}O(ra3). \end{array}$$
(VIII)

Кинетику синтеза метанола оценивали с помощью уравнения (1) при следующих условиях: давление – 5–30 МПа; температура – 220–300°С; время контактирования ключевого реагента – 0.4-10 с; состав исходного газа, об. %: H₂ – 69–79; CO – 9–29; CO₂ – 0–12; параметр A – 0.45–1.97. Часть данных заимствована из работы [18].

Константы *b* и *k* уравнения (1) для медьсодержащего катализатора определяются уравнениями:

$$b = 2.6 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{15000}{RT}\right),$$
 (7)

$$k = 0.54 \times 10^7 \exp\left(-\frac{75\,000}{RT}\right).$$
 (8)

Параметр *A*, учитывающий соотношения между реагентами в исходном газе, рассчитывали по соотношению $A = 0.5 (N_{H_2} - N_{CO_2})/(N_{CO} + 2N_{CO_2})$.

На рис. 4 приведены кривые, рассчитанные по уравнению (1), и точки, характеризующие опытные данные по содержанию метанола в прореагировавшем газе. Между расчетными и экспериментальными результатами наблюдается хорошее согласие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал позволяет по-новому посмотреть на роль водорода в процессах синтеза аммиака и метанола.

1) Энергетическая диаграмма (рис. 1) иллюстрирует диссоциативную адсорбцию молекулы азота, при которой необходимая дополнительная энергия обеспечивается за счет образования гидрида железа. Кинетическое уравнение (1), основанное на закономерностях потенциальной теории адсорбции, хорошо описывает экспериментальные данные в широком диапазоне их изменения.

2) Представляется обоснованным добавить в схему механизма синтеза метанола из CO, CO₂ и H_2 на Cu/ZnO/Al₂O₃-катализаторе реакцию паровой конверсии CO (II) на ZnO-поверхности, которая становится основной по производству молекулы CO₂ – непосредственного предшественника метанола. Появляется замкнутый цикл, в котором молекулы CO₂, полученные по реакции (II), десорбируются с ZnO-поверхности и направляются на освободившиеся активные центры Cuповерхности для гидрогенизации в метанол, а десорбированные с Cu-поверхности молекулы H_2O адсорбируются на поверхность ZnO, смещая равновесную реакцию (II) вправо.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Меньшов В.Н., Тубин Л.А.* // Изв. Акад. наук. Серия хим. 2018. № 6. С. 1104.
- Borso F., Ertl G., Grunze M., Weiss M. // J. Catal. 1977. V. 49. P. 18.
- Эртль Г., Ли С.Б., Вайс М. / Кинетика адсорбции азота на поверхности Fe(111). В: Наука о поверхности, 114, 1982. С. 515.
- Анохин В.Н., Меньшов В.Н., Зуев А.А. // Журн. прикладной химии. 1975. Т. 18. Вып. 3. С. 16.
- 5. Анохин В.Н., Меньшов В.Н., Тарасов Л.А., Шарков А.В., Бабанков В.П. Теоретические основы катализа в технологии связанного азота. Вып. 1. Москва: НИИТЭ-ХИМ, 1978. 33 с.
- 6. *Розовский А.Я., Лин Г.И.* Теоретические основы процесса синтеза метанола. Москва: Химия, 1992. 272 с.
- Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: ИД Интеллект, 2013. 504 с.
- 8. Waugh K.C. / Catal. Lett. 2012. V. 142. P. 1153.
- 9. Chinchen G.C., Mansfied K., Spencer M.S. // Chemtech. 1990. V. 20. P. 692.
- 10. Волнина Э.А., Кипнис М.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 107.
- Norskov J.K. // Rep. Progr. Phys. 1990. V. 53. № 10. P. 1253.
- 12. Woll C. // Prog. Surf. Sci. 2007. V. 82. P. 55.
- Wang Y., Meyer B., Yin X., Kunat M., Lan genberg D., Traeger F., Birkner A., Woll Ch. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 266104.
- Rozovskii A.Ya., Lin G.I. // Top. Catal. 2003. V. 22. P. 137.
- 15. *Кузнецов А.М.* // Соровский образовательный журн. 2000. Т. 6. № 5. С. 45.
- 16. Kattel S., Ramirez P.J., Chen J.G., Rodriguez J.A., Liu P. // Science. 2017. V. 355. P. 1296.
- 17. Grabow L.C., Mavrikakis V. // ACS Catal. 2011. V. 1. P. 365.
- Барковский А.И., Померанцев В.М., Анохин В.Н. / Физ.-хим. основы синтеза метанола. "Метанол-3". Тез. докл. 3-го всесоюзного совещания. Наука, 1986. С. 16.

The Role of Hydrogen in Ammonia and Methanol Synthesis Reactions

V. N. Menshov^{1,} * and L. A. Tubin¹

¹LLC "NIAP", Kirova Str. 11, Novomoskovsk, 301670 Russia *e-mail: vnmenshov@gmail.com

The publications devoted to the mechanisms of the ammonia synthesis on an iron catalyst and methanol synthesis on a copper-zinc-aluminum catalyst are analyzed. Based on the analysis of the energy balance of individual reaction stages, a hypothesis has been proposed, according to which hydrogen is a source of energy required for the chemisorption of other reagents. In the ammonia synthesis, this is realized through the formation of surface iron hydrides, and in the methanol synthesis - surface zinc hydrides. An energy diagram is shown, where at the stage of dissociation, fragments of the adsorbed nitrogen molecule receive additional en-

713

ergy as a result of the iron hydride formation, which ensures the bond break in the nitrogen molecule. A scheme for the methanol synthesis has been proposed, according to which the copper and zinc oxide surfaces of the catalyst are self-dependent phases, the synthesis proceeds on the copper surface, and the intermediate stage of CO oxidation to CO_2 – on the zinc oxide and copper surfaces simultaneously. The mechanism of the CO_2 conversion into methanol is considered, including the stages of CO_2 fixation on hydrogen chemisorbed on a copper surface, formation of formate, hydrogenation of formate to formic acid, decomposition of formic acid into hydroxyl and formyl with further hydrogenation to methanol. In this case, CO_2 molecules move from the zinc oxide surface to the copper one, and H₂O molecules – in the opposite direction. Heterogeneous catalysis is considered from the standpoint of the potential theory of adsorption, within which kinetic equations for the ammonia and methanol synthesis are proposed. The aim of the work is to clarify the mechanism of the considered processes.

Graphic abstract SYNERGY $(E \alpha - Fe + E_1 FeH)$ $(E \alpha - Fe + E_1 FeH)$ NH_3 O H_2 α - Fe 485 kJ/mol N_{2ad} N_{2ad} H_2 α - Fe 485 kJ/mol H_2 α - Fe H_2 β - Fe H_3 β - Fe H_2 β - Fe H_3 β - Fe H_2 β - Fe H_3 β - Fe β -

Keywords: free surface energy, catalyst, formate mechanism, intermediates, dissociation energy

УДК 541.124:542.941.7:546.621'98-31

КИНЕТИКА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПИРОЛИЗНОГО БЕНЗИНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pd/Al₂O₃

© 2021 r. H. Ma^{a, b, *}, M. Chen^b, L. Sun^b, H. Feng^{a, **}, X. Zhan^b, Y. Xie^b

^aCollege of Petrochemical Technology, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, LanZhou 730000, People's Republic of China

^bLanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute of CNPC, LanZhou 730000, People's Republic of China

*e-mail: mahaowen@petrochina.com.cn

**e-mail: fenghx@lut.cn

Поступила в редакцию 13.12.2020 г. После доработки 14.05.2021 г. Принята к публикации 14.06.2021 г.

Изучена макрокинетика селективного гидрирования пиролизного бензина на промышленном катализаторе Pd/Al₂O₃ в адиабатическом интегральном реакторе с неподвижным слоем. Исследовано влияние температуры реакции, давления и объемной скорости на характеристики гидрирования. Предложено уравнение степенной функции, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными. Кинетические параметры оценены с использованием метода Рунге–Кутта четвертого порядка вместе с алгоритмом Левенберга–Марквардта, который позволяет минимизировать остаточную сумму квадратов экспериментальных и расчетных значений концентраций. Рассчитанные диеновые и бромные числа хорошо согласуются с экспериментальными данными по продуктам гидрирования, указывая на то, что установленная кинетическая модель подходит для первой стадии гидрирования пиролизного бензина. Расчетные энергии активации гидрирования диенов и моноенов на катализаторе Pd/Al₂O₃ составляют 29.72 и 41.18 кДж/моль соответственно. **Графический реферат**



Ключевые слова: пиролизный бензин, катализатор Pd/Al₂O₃, селективное гидрирование, макрокинетика

DOI: 10.31857/S0453881121060113

Kinetics of Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline over Pd/Al₂O₃Catalyst

H. Ma^{1, 2, *}, M. Chen², L. Sun², H. Feng^{1, **}, X. Zhan², and Y. Xie²

¹College of Petrochemical Technology, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, LanZhou 730000, People's Republic of China

²Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute of CNPC, LanZhou 730000,

People's Republic of China

*e-mail: mahaowen@petrochina.com.cn

**e-mail: fenghx@lut.cn

The macro kinetics of selective hydrogenation of pyrolysis gasoline (PG) over commercial Pd/Al_2O_3 catalyst is studied in an adiabatic integral fixed-bed reactor. The effects of reaction temperature, pressure and space velocity on the hydrogenation performance are investigated. The power function equation is proposed and successfully fits to the experimental data. The kinetic parameters are estimated by using the fourth-order Runge–Kutta method together with the Levenberg–Marquardt algorithm, which minimized the residual sum of squares between the experimental concentrations and the calculated values. The calculated results of diene value and bromine value are in good agreement with the experimental data in hydrogenation products, indicating that the established kinetic model is appropriate for the first stage hydrogenation of PG. The estimated activation energies of hydrogenation of dienes and monoenes on Pd/Al_2O_3 catalyst are 29.72 and 41.18 kJ/mol, respectively.

Graphic abstract



Keywords: pyrolysis gasoline, Pd/Al₂O₃ catalyst, selective hydrogenation, macro kinetics

УДК 541.128.3:546.655'73'98-31:543.422.8

КАТАЛИЗАТОР Се_{0.90}Со_{0.10}О_{2 – б} БЕЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ В ТРЕХМАРШРУТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

© 2021 г. Bhaskar Devu Mukri*

Independent Researcher, Uttara Kannada, Karnataka, 581327 India *e-mail: bhaskardm@gmail.com

> Поступила в редакцию 16.01.2021 г. После доработки 04.07.2021 г. Принята к публикации 07.07.2021 г.

Оксид церия, легированный ионами кобальта ($Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-\delta}$) или ионами Pd ($Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$), наносили на монолит кордиерита с сотовой структурой методом сжигания раствора. Катализаторное покрытие монолита осуществляли методом погружения—сушки—нагрева. Цвет монолита подтверждает высококристаллическую флюоритовую структуру каталитического покрытия. Исследования методами дифракции рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о наличии единственной фазы CeO₂, легированного ионами Co, с диаметром частиц около 9 нм, который был определен по кривой распределения частиц по размерам. $Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-\delta}$ показал немного более высокую каталитическую активность, чем $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$ в окислении CO и углеводородов и в восстановлении NO с помощью CO. Трехмаршрутные каталитические реакции в присутствии $Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-\delta}$ протекают заметно лучше, чем на $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$. Исследование с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало восстановление некоторой части ионов $Co^{3+}_{2-\delta}$ после проведения трехмаршрутных каталитических реакций на катализаторе $Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-\delta}$ вследствие использования избыточного кислорода решетки для реакции окисления. С экономической точки зрения катализатор $Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-\delta}$ намного предпочтительнее катализатора $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$ из-за более высокой стоимости благородных металлов по сравнению с переходными металлами.

Графический реферат



Ключевые слова: катализатор Ce $_{0.90}$ Co $_{0.10}$ O $_{2-\delta}$, характеризация, окисление CO, окисление УВ, реакция CO + NO

DOI: 10.31857/S0453881121060149

A Noble-Metal-Free $Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-\delta}$ Catalyst with Enhanced Three-Way Catalytic Performance

Bhaskar Devu Mukri*

Independent Researcher, Uttara Kannada, Karnataka, 581327 India *e-mail: bhaskardm@gmail.com

Co ion doped ceria, $Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-\delta}$, and Pd ion doped ceria, $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$, were coated on honeycomb structured cordierite monolith by solution combustion method. The dip–dry–heat procedure was followed for the catalyst coating on the monolith. The color of the monolith confirmed the highly crystalline fluorite structure of the catalytic coating. X-ray diffraction and transmission electron microscopy studies confirmed the single phase of Co ion doped CeO₂, and the particle size of about 9 nm was determined by the particle-size distribution curve. $Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-\delta}$ showed little higher catalytic activities than $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$ in CO oxidation, hydrocarbons oxidation, and NO reduction by CO. Three-way catalytic reactions over $Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-\delta}$ were competitively better than those over $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$. The X-ray photoelectron spectroscopy study confirmed that some of Co³⁺ ions are reduced to Co²⁺ ions after three-way catalytic reactions. Economically, $Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-\delta}$ catalyst is far preferable than $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$ catalyst due to the high expense of noble metals compared to other transition metals.



Keywords: $Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-\delta}$ catalyst, characterization, CO oxidation, HC oxidation, CO + NO reaction

УДК 544.478.01,544.478.02,544.478.1,546.74,546.711,546.302

ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ MnO_x-CeO₂ В ПРОЦЕССЕ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

© 2021 г. М. В. Грабченко^{а,} *, Н. В. Дорофеева^а, И. Н. Лапин^а, V. La Parola^b, L. F. Liotta^b, О. В. Водянкина^a

^аТомский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 63405 Россия ^bIstituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, via Ugo La Malfa, 153, Palermo, 90146 Italy

*e-mail: marygra@mail.ru Поступила в редакцию 18.01.2021 г. После доработки 21.06.2021 г. Принята к публикации 18.07.2021 г.

Ni-содержащие (10 мас. % Ni) нанесенные катализаторы на основе оксидных носителей CeO₂—MnO_x с разным соотношением Ce/Mn (0.25, 1 и 9) были синтезированы и исследованы в процессе углекислотной конверсии метана (VKM). Методами низкотемпературной сорбции N₂, РФА и TПВ-H₂ изучено влияние соотношения Ce/Mn на фазовый состав катализатора, размер и распределение Ni-содержащего оксидного предшественника для определения роли фаз MnO_x и твердого раствора Ce_{1-x}Mn_xO_{2-δ} в формировании активной поверхности катализатора. Добавление оксида марганца способствует внедрению катионов Ni^{*n*+} в структуру поверхности с образованием твердых растворов, что приводит к снижению размеров кристаллитов NiO на поверхности носителей. Приготовленные катализаторы были исследованы в процессе УKM в режиме длительных температурных испытаний в течение 24 ч. Катализатор, полученный на основе носителя с массовым соотношением Ce/Mn = 0.25, продемонстрировал максимальную активность и стабильность в УKM (*X*(CH₄)/*X*(CO₂) = 47/70), что обусловлено наличием развитой границы раздела MnO_x и присутствием на поверхности высокодисперсных частиц Ni и MnNiO_x. **Графический абстракт**



Ключевые слова: никелевые катализаторы, углекислотная конверсия метана, синтез-газ, MnO_x–CeO₂, носитель, твердый раствор, TПВ-H₂

DOI: 10.31857/S045388112106006X

введение

Энергетическая проблема, возникшая на фоне интенсивного потребления минерального сырья,

определила мировые тенденции снижения потребления природных ископаемых и необходимость поиска новых высокоэффективных про-

цессов с использованием альтернативных источников энергии, в том числе синтез-газа. В настоящее время активно изучаются процессы получения синтез-газа с различным соотношением Н₂/СО из возобновляемого сырья - СО₂ и СН₄. Применение углекислого газа в качестве сырья способствует также решению экологических задач сокращения выбросов СО₂ в рамках технологии "улавливания и использования углерода (CUU)" [1]. Основным источником метана являются запасы природного и попутного газа, в качестве перспективных ресурсов СО₂ и СН₄ выступают биогаз и свалочный газ. В связи с этим интерес к исследованию процесса углекислотной конверсии метана (УКМ), который не только позволяет уменьшить выбросы парниковых газов, но и получить промышленно важный синтез-газ - ценный ресурс для производства продуктов с высокой добавленной стоимостью [2] – постоянно растет. Несмотря на очевидные экономические и экологические преимущества, процесс углекислотной конверсии метана имеет большие трудности в практической реализации. Во-первых, углекислотная конверсия метана является высоко эндотермическим процессом ($\Delta H_{25^{\circ}C} = 247 \text{ кДж/моль}$), поэтому для достижения существенной конверсии целесообразно использование температуры >700°С [3-5]. Во-вторых, образование углерода и спекание частиц активного компонента приводит к быстрой дезактивации катализаторов на основе более экономически выгодных неблагородных переходных металлов (Со и/или Ni) [4].

Никелевые катализаторы — наиболее известные материалы в процессе УКМ, что связано с их высокой каталитической активностью и доступностью по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов Rh, Ru, Pt и Pd [6, 7]. В литературе для решения проблемы снижения активности никельсодержащих катализаторов из-за зауглероживания поверхности и спекания Ni-частиц при высоких температурах предлагают различные подходы: использование носителей осно́вной природы [4, 8–10] и мезопористых носителей с развитой поверхностью [11], промотирование благородными металлами [12–15], создание биметаллических активных частиц [15–17].

На процесс дезактивации никелевых катализаторов вследствие зауглероживания оказывает влияние размер частиц активного компонента. Увеличение размера частиц Ni⁰ способствует

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

формированию разных типов углерода и кокса, которые различаются по морфологии, структуре и реакционной способности [18]. Насыщение углеродом малых частиц никеля с образованием небольших углеродных кластеров происходит быстрее, однако данные кластеры менее стабильны, чем углеродные кластеры на больших никелевых частицах [19], и легче взаимодействуют с CO_2 . Таким образом, большинство современных исследований направлено на получение катализаторов с высокодисперсными частицами никеля. Однако количество и природа углеродных отложений зависят не только от активного металла и температуры реакции, но во многих случаях и от используемого носителя [4, 6, 20].

Среди перспективных носителей можно выделить CeO₂, MnO₂ и ZrO₂ [21, 22]. CeO₂ широко применяется в качестве промотора, а также индивидуального носителя для никелевых катализаторов в УКМ по причине его высокой кислородной емкости, окислительно-восстановительных свойств, а также оптимального значения удельной поверхности, что способствует стабилизации металла в высокодисперсном состоянии [23-26]. Помимо этого СеО2 обладает собственной активностью в отношении CH₄ [27] и CO₂ [28]. Таким образом, CeO₂ в качестве промотора и/или носителя для никелевых катализаторов может обеспечивать их стабильность в процессе УКМ за счет диспергирования Ni-частиц, специфичного взаимодействия металла с носителем, собственных окислительновосстановительных свойств.

Использование в качестве носителей двойных церийсодержащих оксидов CeO_2-MnO_x , CeO_2-ZrO_2 , $CeO_2-La_2O_3$ и т.д. позволяет решить проблему стабильности и устойчивости катализаторов к процессам углеотложения в УКМ благодаря комбинированию свойств оксидов (снижение кислотности, увеличение реакционной способности поверхностного/объемного кислорода, повышение термической стабильности и т.д.).

Среди оксидов переходных металлов в качестве модифицирующей добавки особый интерес представляют оксиды марганца, которые, будучи относительно дешевыми, весьма термостабильны и устойчивы. Так, внедрение MnO_x в структуру СеО2 приводит к образованию твердого раствора Се_хМn_{1-х}O₂ с большим количеством поверхностных дефектов [22]. По сравнению с образцами на основе индивидуального CeO₂ введение Mnⁿ⁺ в состав катализатора усиливает взаимодействие Ni-наночастиц с носителем и, следовательно, уменьшает их спекание, в то время как взаимодействие между марганцем и оксидом церия увеличивает концентрацию кислородных вакансий и поверхностно-активных форм кислорода, что ведет к повышению скорости окисления оса-

Сокращения и обозначения: УКМ — углекислотная конверсия метана; ТПВ-Н₂ — термопрограммированное восстановление водородом; РФлА — рентгенофлюоресцентного анализа; S_{уд} — удельная поверхность; БЭТ — метод Брунауэра—Эммета—Теллера; ВЈН — метод Баррета—Джойнера— Халенды; РФА — рентгенофазовый анализ; КР — комбинационное рассеяние; ТПО — температурно-программированное окисление; ТГА — термогравиметрический анализ; ОКР — области когерентного рассеяния; НЧ — наночастицы.

жденного углерода [29]. Более того, MnO, обладает основными свойствами, которые способствуют росту количества адсорбированного СО₂, что также позволяет исключить образование углеродсодержаших отложений на поверхности катализатора [30]. Очевидно, что изменение структуры и свойств поверхности смешанных оксидов СеО₂-MnO_x благодаря синергетическому эффекту между MnO₂ и CeO₂ будет иметь решающее значение для углекислотной конверсии метана. В связи вышесказанным целью настоящей работы является изучение влияния массового соотношения Mn/Се в составе катализаторов Ni/CeO₂-MnO_x на их фазовый состав. распределение Ni-содержащего активного компонента, а также на каталитическую активность и стабильность в реакции углекислотной конверсии метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез носителей и катализаторов

Носители CeO₂-MnO_x с различным массовым соотношением Ce/Mn (0.25, 1 и 9) были синтезированы золь-гель-методом с применением лимонной кислоты ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) как хелатирующего агента. В качестве прекурсоров Се и Мп использовали $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х. ч.). Соли растворяли в минимальном объеме воды при интенсивном перемешивании. В круглодонной колбе отдельно в воде растворяли лимонную кислоту. Раствор нитратов Се и Мп быстро добавляли к раствору лимонной кислоты в мольном соотношении $C_6H_8O_7 \cdot H_2O/(Ce + Mn) =$ = 1.2. Вышеуказанную смесь выдерживали на масляной бане при температуре 90°С при постоянном перемешивании в течение 3 ч, затем сушили в термошкафу при 120°С в течение 14 ч. Полученный порошок извлекали и прокаливали в статических условиях при 350°С 1 ч (5°С/мин) и затем при 700°С 4 ч (5°С/мин).

Ni наносили на поверхность приготовленных носителей методом пропитки по влагоемкости из водного раствора Ni(NO₃)₂ · 6H₂O с номинальным содержанием 10 мас. %. Образцы были высушены при температуре 120°С и прокалены в изотермических условиях при 350°С в течение 1 ч (5°С/мин) и затем при 600°С (5°С/мин) в течение 4 ч. Синтезированные носители и катализаторы обозначены как CeMnO_x (9 : 1), Ni/CeMnO_x (9 : 1), CeMnO_x (1 : 1), Ni/CeMnO_x (1 : 1), CeMnO_x (1 : 4), Ni/CeMnO_x (1 : 4).

Исследование физико-химических свойств носителей и катализаторов

Элементный анализ катализаторов проводили методом рентгенофлюоресцентного анализа (РФлА) с помощью рентгеновского флуоресцентно-волнового дисперсионного спектрометра XRF-1800 ("Shimadzu", Япония). Источник представлял собой рентгеновскую трубку с Rh-анодом, напряжением 40 кВ, током 95 мА и диафрагмой 10 мм.

Удельную поверхность и пористость образцов измеряли с помощью газо-адсорбционного анализатора Tristar 3020 ("Micromeritics", США) с использованием азота в качестве газа-адсорбата. Навески образцов для анализа составляли ~0.1 г. Измерения выполняли после предварительной дегазации, которую осуществляли в условиях вакуума при температуре 200°С в течение 2 ч. Определение удельной поверхности (S_{yg}) производили многоточечным методом БЭТ. Распределение пор по размерам рассчитывали методом ВЈН по данным десорбционной ветви изотермы адсорбции—десорбции азота.

Исследование приготовленных образцов методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили с помошью дифрактометра Shimadzu-6000 ("Shimadzu", Япония) с применением Cu K_{α} -источника в диапазоне углов 20 от 10° до 80°. Состав кристаллической фазы был установлен с использованием баз данных PCPDFWIN и ICSD и программного обеспечения POWDER CELL 2.4 для полного анализа профиля и расчета структурных параметров. Средние размеры кристаллитов обнаруживаемых фаз рассчитывали с помощью уравнения Шеррера. Для изучения устойчивости частиц Ni⁰ к спеканию были проведены исследования $P\Phi A$ in situ на дифрактометре Shimadzu-7000 ("Shimadzu", Япония), оснащенном печью HTK-1200N ("Anton Paar", Австрия). Перед экспериментом катализаторы восстанавливали в потоке 10% H₂/Ar при 750°C. Дифрактограммы регистрировали в вакууме (1.5 × 10⁻⁶ атм) в диапазоне от 42° до 59° (2 θ) при 25 (перед нагреванием и после охлаждения камеры), 400, 650 и 800°С. Скорость нагрева печи от 25 до 650°С составляла 10°С/мин, с 650 до 800°С – 2°С/мин.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) для уточнения состава образцов получали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре InVia ("Renishaw", Великобритания). Возбуждение осуществляли лазером при длине волны 785 нм. Спектры записывали в диапазоне 190–1000 см⁻¹ со спектральным разрешением 2 см^{-1} .

Особенности восстановления образцов изучали методом температурно-программированного восстановления (ТПВ-Н₂). Эксперименты проводили на хемосорбционном анализаторе Chemisorb 2750 ("Micromeritics", США) с детектором по теплопроводности, используя газовую смесь H₂/Ar (10 об. % H₂). Для удаления воды из

No	Образец	Co	Соотношение		
J N≌	Образец	Mn	Ce	Ni	Ce/Mn
1	$\operatorname{CeMnO}_{x}(1:1)$	36.9	30.2	—	0.8
2	$\operatorname{CeMnO}_{x}(9:1)$	6.7	60.2	—	8.9
3	$\operatorname{CeMnO}_{x}(1:4)$	76.7	21.5	—	0.28
4	$Ni/CeMnO_x(1:1)$	29.7	30.8	9.2	1.03
5	Ni/CeMnO _x (9:1)	6.5	61.0	10.1	9.3
6	Ni/CeMnO _x $(1:4)$	68.6	20.6	8.6	0.3

Таблица 1. Результаты элементного анализа

Прочерки означают, что Ni в составе образца отсутствует.

газовой смеси, образующейся в ходе реакции восстановления, применяли ловушку со смесью жидкого азота с изопропиловым спиртом (температура смеси -86° C). Температурный диапазон при проведении TПВ-H₂ составлял 30–850°C, скорость потока газа – 20 мл/мин, скорость нагрева – 10°C/мин. Перед каждым экспериментом образцы подвергали окислительной предобработке в воздухе (20 мл/мин) в режиме температурно-программированного окисления (TПО) до 400°C, выдержкой при данной температуре в течение 20 мин и последующим охлаждением.

Термогравиметрический анализ (ТГА) осуществляли с использованием системы TGA/DSC1 STAR ("Mettler Toledo", Швейцария) в потоке воздуха при нагревании от 100 до 1000°С для оценки количества частиц углерода, осажденных на Ni-катализаторах после каталитических испытаний. Выделение CO₂, происходящее во время экспериментов ТГА, контролировали с помощью анализатора QM ("Balzers, Quadstar", Лихтенштейн).

Исследование каталитических свойств синтезированных Ni-содержащих катализаторов в реакции УКМ

Реакцию углекислотной конверсии метана (УКМ) проводили в проточном кварцевом реакторе с внутренним диаметром 12 мм. Перед реакцией катализаторы предварительно обрабатывали *in situ* в токе O_2 (5 об. % в He, 50 мл/мин) при 350°С в течение 0.5 ч. После охлаждения до комнатной температуры образцы восстанавливали в потоке Н₂ (5 об. % в Не, 30 мл/мин), повышая температуру до 750°С со скоростью линейного нагрева 10°С/мин и временем выдержки 1 ч. Поток реагентов состава 15 об. % CH₄ + 15 об. % CO₂ в Не пропускали через катализатор (100 мг) со скоростью 100 мл/мин, что эквивалентно объемной скорости газа 60000 мл г⁻¹ ч⁻¹. Испытания на стабильность выполняли при 650°С в течение 24 ч. Состав газа на входе и выходе проанализировали с помощью газового хроматографа Agilent 7890В ("Agilent Technologies", США), оснащенного капиллярной колонкой DB-1 и молекулярным ситом для анализа смеси реагентов/продуктов, включая CH₄, CO, CO₂, H₂, O₂, с использованием пламенно-ионизационного детектора и детектора по теплопроводности. На выходе из реактора конденсировали воду. Конверсии метана и CO₂ и выход водорода рассчитывали по формулам:

$$X(CH_4) = 100 \times (CH_{4 BX} - CH_{4 BMX})/CH_{4 BX},$$

$$X(CO_2) = 100 \times (CO_{2BX} - CO_{2BMX})/CO_{2BX},$$

$$B(H_2) = 100 \times H_{2BMX}/2CH_{4BX}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и текстурные характеристики носителей и катализаторов

Данные о массовом соотношении Ce/Mn в смешанные оксидных носителях CeMnO_x, а также массовом содержании Ni в катализаторах, приготовленных на их основе, представлены в табл. 1. Установлено, что экспериментально определенные составы носителей и катализаторов близки к расчетным.

На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных носителей и полученных на их основе катализаторов. Для всех образцов наблюдаются интенсивные дифракционные пики, типичные для флюоритной кубической структуры CeO₂. По сравнению со стандартной рентгенограммой CeO₂ (JCPDS #34–0394) отмечается небольшое смещение в сторону бо́льших углов Брэгга. Данный факт может быть связан с образованием твердого раствора CeO₂ и MnO_x за счет частичного замещения ионов Ce⁴⁺ на Mnⁿ⁺ в кубической структуре флюорита [31–33]. Также следует сказать, что интенсивность и ширина основных дифракционных пиков CeO₂ значительно меняются при варьировании содержания марганца вслед-



Рис. 1. а – Рентгенограммы для прокаленных носителей CeMnO_x: $1 - CeMnO_x$ (9:1), $2 - CeMnO_x$ (1:1), $3 - CeMnO_x$ (1:4); 6 -рентгенограммы для катализаторов Ni/CeMnO_x: 1 -Ni/CeMnO_x (9:1), 2 -Ni/CeMnO_x (1:1), 3 -Ni/CeMnO_x (1:4).

ствие разницы в коэффициентах рассеяния электронов Mn (f_{Mn}) и Ce (f_{Ce}) [34]. Параметры кристаллической решетки для полученных образцов рассчитаны с помощью программы POWDER CELL 2.5 и представлены в табл. 2. Так, при низком содержании Mn в образце CeMnO_x (9 : 1) Mn⁴⁺ легко входит в кубическую структуру флюорита CeO₂, образуя гомогенный твердый раствор Ce_{1 – x}Mn_xO_{2 – δ} состава Ce_{0.973}Mn_{0.027}O₂ (ICSD #

16-5683), о чем свидетельствует отсутствие рефлексов, относящихся к фазам оксида марганца [34]. Параметр решетки *а* для образца CeMnO_r (9:1) составляет 5.4101 нм. Образец CeMnO_x (1:4) с наибольшим содержанием марганца характеризуется наименьшим параметром решетки (а = = 5.4047 нм) в ряду синтезированных носителей и самыми широкими дифракционными пиками. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов фазы $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$, рассчитанные по уравнению Шеррера, закономерно уменьшаются с увеличением содержания Mn и для CeMnO_x (9:1), CeMnO_x (1:1) и CeMnO_x (1:4) составляют 14, 11 и 9 нм соответственно. В дополнение к рефлексам флюоритной структуры СеО2 для образцов $CeMnO_x$ (1:4) и $CeMnO_x$ (1:1) наблюдается появление рефлексов Mn₂O₃ (JCPDS #41-1442) и Mn₃O₄ (ICSD #68174). Из рентгенограмм на рис. 1а видно, что частицы Mn₃O₄ лучше окристаллизованы в образце $CeMnO_x$ (1 : 1), однако с повышением содержания марганца в CeMnO_v (1:4) в качестве основной марганецсодержащей фазы кристаллизуется кубический Mn₂O₃.

Низкий предел растворимости Мп в решетке оксида церия, отмечаемый для носителей CeMnO_r (1:1) и CeMnO_x (1:4), согласуется с относительно большой разницей между ионными радиусами Се⁴⁺ (0.094 нм) и Мп²⁺ (0.083 нм), Мп³⁺ (0.064 нм) или Mn⁴⁺ (0.053 нм). По данным [35, 36] замещение Ce⁴⁺ катионами марганца меньшего размера приводит к более значительному снижению величины параметра кристаллической решетки СеО₂ и уширению дифракционных пиков. Таким образом, сдвиг рефлексов, соответствующих флюоритоподобной фазе CeO₂, в сторону более высоких углов Брэгга хорошо коррелирует с включением небольших катионов Mn в решетку CeO₂, вызывающим сжатие ее элементарной ячейки в ряду $CeMnO_x (9:1) > CeMnO_x (1:1) > CeMnO_x (1:4).$

На рис. 16 представлены рентгенограммы прокаленных никельсодержащих катализаторов. С учетом состава носителей можно ожидать образование различных предшественников частиц Ni. Для всех катализаторов Ni/CeMnO_x наблюдается формирование фазы NiO, которой соответствуют рефлексы при 20 = 37°, 43° и 62° (JCPDS #04-0835). Кроме того, наблюдается небольшой сдвиг рефлексов флюоритоподобной фазы в область бо́льших углов (от $2\theta = 28.4^{\circ}$ до $2\theta = 28.6^{\circ}$). Это может свидетельствовать, что часть катионов никеля внедряется в приповерхностные слои носителя CeMnO_x с образованием совместных структур $Ce_{1-(x+y)}Mn_xNi_yO_{2-\delta}$ и/или $Ce_{1-y}Ni_yO_{2-\delta}$ в случае малого содержания оксида марганца, или $Ce_{1-(x+v)}Mn_xNi_vO_{2-\delta}$ и/или $Mn_{1-v}Ni_vO_x$ для образцов на основе $CeMnO_x$ (1 : 1) и $CeMnO_x$ (1 : 4).

Nº	Образец	$S_{yz},$	Объем пор. см ³ /г	Размер пор,	a Ce ₁ Mn. O ₂ s. Å	$\frac{\text{OKP}}{\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}}$	OKP Mn ₂ O ₃	OKP Mn ₃ O ₄	OKP Mn ₃ O ₄
_		WI / I	nop, em /1	HM	$1-x$ $x^2 = 0^{3}$		НМ		
1	$CeMnO_x(1:1)$	20.4	0.12	12.7	5.4061	11	30	16	-
2	$CeMnO_x(9:1)$	18.3	0.095	8.2	5.4101	14	—	_	_
3	$CeMnO_x(1:4)$	17.3	0.13	27.4	5.4047	9	31	12	_
4	Ni/CeMnO _x (1:1)	15.6	0.10	9.9	5.4027	11	32	9	13
5	Ni/CeMnO _x (9:1)	14.0	0.096	6.7	5.4060	14	—	_	22
6	Ni/CeMnO _x (1:4)	15.9	0.056	20.5	5.3996	10	29	12	11

Таблица 2. Текстурные и структурные характеристики образцов носителей и приготовленных на их основе катализаторов

Прочерки означают, что данные ОКР невозможно оценить.

О появлении твердых растворов условного состава $Ce_{1-(x+y)}Mn_xNi_yO_{2-\delta}$ также говорит уменьшение параметра решетки (табл. 2).

Добавление марганца в CeO₂ оказывает влияние на размер кристаллов NiO. Так, OKP частиц NiO для катализаторов на основе оксидных носителей с разным массовым соотношением Ce/Mn варьируется от 22 до 11 нм (табл. 2). С ростом количества введенного оксида марганца наблюдается снижение размеров OKP для нанесенного предшественника NiO. Это может быть связано с образованием поверхностных структур между предшественником активного компонента и оксидным носителем.

Согласно данным КР-спектроскопии (рис. 2) для образцов носителей наличие узких полос при ~462 и 459 см⁻¹ соответствует смещению F_{2g} -моды CeO₂ при образовании твердого раствора Ce_{1 – x}Mn_xO_{2 – δ} [37]. Оксиды марганца представлены в составе носителей двумя фазами: Mn₃O₄ и Mn₂O₃. Группа полос с максимумами при 651– 654, 300–312 и 366–400 см⁻¹ свидетельствует о наличии в носителях Mn₃O₄, максимальное содержание которого обнаружено в CeMnO_x (1 : 1) [38].



Рис. 2. Спектры КР носителей CeMnO_x и катализаторов Ni/CeMnO_x: $1 - CeMnO_x$ (9 : 1), $2 - Ni/CeMnO_x$ (9 : 1), $3 - CeMnO_x$ (1 : 1), $4 - Ni/CeMnO_x$ (1 : 1), $5 - CeMnO_x$ (1 : 4), $6 - Ni/CeMnO_x$ (1 : 4).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021



Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для синтезированных катализаторов.

Полоса при 692 см⁻¹ для $CeMnO_x$ (1 : 4) и плечо около 680–690 см⁻¹ для $CeMnO_x$ (1 : 1) соответствуют поглощению Mn_2O_3 .

Введение никеля в носитель, обогащенный оксидом церия (образец Ni/CeMnO_x (9 : 1)), приводит к появлению в спектре широкой полосы около 575 см⁻¹, которая включает поглощение, обусловленное наличием кислородных вакансий (~560 см⁻¹) и замещением катионов Ce⁴⁺ катионами никеля с образованием твердого раствора $Ce_{1-y}Ni_yO_{2-\delta}$ (~600 см⁻¹) [37, 39]. В КР-спектрах образцов Ni/CeMnO_x (1 : 1) и Ni/CeMnO_x (1 : 4) появление новой полосы при 512–516 см⁻¹ может быть связано с валентными колебаниями Ni–O в образовавшихся частицах NiMn₂O₄ после пропитки [40]. Вероятно, смещение основной полосы колебаний Mn–O в КР-спектрах никелевых образцов в сравнении со спектрами носителей от 651–654 до 640 см⁻¹ также вызвано образованием смешанного оксида никеля и марганца.

Исследование текстурных характеристик синтезированных носителей и нанесенных никелевых катализаторов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота. Основные текстурные характеристики (площадь удельной поверхности, объем пор, размер частиц) приведены в табл. 2. Нанесение никеля на поверхность носителей CeMnO_x с разным соотношением Ce/Mn приводит к незначительному уменьшению величины площади удельной поверхности и объема пор, что может свидетельствовать о равномерном распределении никеля на поверхности носителей без блокировки его пор. Следует заметить, что для всех катализаторов значения S_{ya} близки и составляют от 14.0 до 15.9 м²/г.

Изотермы адсорбции—десорбции азота и кривые распределения пор по размерам по данным десорбционной ветви изотермы для носителей и соответствующих Ni-содержащих катализаторов имеют схожий характер, что говорит о близкой природе их поверхностей. В связи с этим на рис. 3 представлены результаты только для никелевых катализаторов.

Изотермы адсорбции-десорбции азота для всех образцов характеризуются наличием петли гистерезиса при относительных давлениях 0.45-0.9, что указывает на их мезопористую структуру. Состав двойного оксида СеМпО_х оказывает значительное влияние на форму петли гистерезиса [29]. Так, при возрастании содержания Мп в ряду катализаторов Ni/CeMnO_x (9 : 1) – Ni/CeMnO_x $(1:1) - Ni/CeMnO_x$ (1:4) формирование петли гистерезиса наблюдается при более высоких значениях относительного давления Р/Р₀: 0.45–0.9; 0.5-0.9 и 0.6-0.9 соответственно, что указывает на увеличение вклада крупных мезопор в представленном ряду образцов. Об этом также свидетельствует распределение пор по размерам. Видно, что с ростом доли марганца происходит смещение распределения пор в сторону больших размеров. Для образца Ni/CeMnO_x (1:4) с самым высоким содержанием марганца наблюдается широкое распределение пор с максимумом около 20.5 нм, что связано со структурой носителя, включающего крупные кристаллиты Mn₂O₃ (OKP равна 29 нм) и более мелкие кристаллиты $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ и



Рис. 4. Профили ТПВ-H₂ носителей CeMnO_x и катализаторов Ni/CeMnO_x: $1 - CeMnO_x$ (9 : 1), $2 - Ni/CeMnO_x$ (9 : 1), $3 - CeMnO_x$ (1 : 1), $4 - Ni/CeMnO_x$ (1 : 1), $5 - CeMnO_x$ (1 : 4), $6 - Ni/CeMnO_x$ (1 : 4).

 Mn_3O_4 (ОКР составляют 10 и 12 нм соответственно). Кристаллизация индивидуальных оксидов марганца Mn_2O_3 и Mn_3O_4 с бо́льшими размерами ОКР, чем для флюоритоподобной фазы в Ni/CeMnO_x (1 : 1), также приводит к увеличению среднего размера мезопор и вкладу пор размером >10 нм по сравнению с Ni/CeMnO_x (9 : 1).

Формирование активной поверхности/активных центров катализаторов

Профили $T\Pi B-H_2$ для синтезированных оксидных носителей и катализаторов на их основе представлены на рис. 4. Вид профилей $T\Pi B$ носителей свидетельствует, что поглощение водорода происходит в несколько стадий в диапазоне температур 160—490°С.

Восстановление CeO₂ обычно протекает в области температур 350–650°С с появлением 2-х пиков поглощения H₂, обусловленных восстановлением поверхности наночастиц CeO₂ и высокотемпературным восстановлением CeO₂ до Ce₂O₃ при T > 700°С, как было показано ранее в [41]. Введение малого количества оксида марганца (образец CeMnO_x (9:1)) приводит к сдвигу пиков поглощения H₂ в сторону низких температур, на профиле TПВ-H₂ обнаружены два пика с максимумами при 212 и 336°С, что связано с образованием твердого раствора состава Ce_{0.973}Mn_{0.027}O₂ и, вероятно, присутствием на поверхности рентге-

ноаморфных наночастиц MnO_x . Высокотемпературный пик восстановления CeO_2 в Ce_2O_3 различной интенсивности наблюдается при $T > 700^{\circ}C$ для всех образцов синтезированных носителей и катализаторов на их основе.

С увеличением содержания Mn^{n+} в составе носителя максимумы ТПВ-пиков поглощения Н₂ смещаются в область более высоких температур (рис. 4, кривые *1*, *3*, *5*). Важно отметить, что начало пика поглощения Н₂ в ТПВ-профилях для всех образцов лежит при одинаковых температурах. Это свидетельствует о присутствии на поверхности всех синтезированных носителей фазы Се_{0.973}Мп_{0.027}О₂, восстановление которой протекает в области температур 160-300°С. Появление в профилях ТПВ-H₂ образцов с повышенным содержанием оксида марганца (CeMnO_x (1 : 1) и $CeMnO_{r}$ (1 : 4)) широких неразрешенных пиков или пиков с несколькими максимумами в области температур 300-480°С обусловлено восстановлением $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ [42]. Положение температур максимумов восстановления зависит от размеров наночастиц фаз MnO_x. Ступенчатый процесс восстановления Mn₂O₃ явно выражен для образца CeMnO_x (1:4) с наибольшим содержанием марганца (пики при 320 и 417°С), что указывает на большое количество хорошо окристаллизованных частиц оксида марганца в составе носителя. Низкотемпературные пики с максимумами при 212-250°С могут быть отнесены к восстановлению по-

Nº	Образец	$n(H_2)_{Teop}^*$, ммоль/г	<i>n</i> (H ₂) _{эксп} , ммоль/г	$\Delta n({ m H_2})^{**},$ ммоль/г
1	$CeMnO_x (9:1)$	—	1.53	2.28
2	$Ni/CeMnO_x$ (9:1)	1.73	3.81	
3	$CeMnO_x(1:1)$	—	3.01	1.58
4	$Ni/CeMnO_x(1:1)$	1.30	4.59	
5	$CeMnO_x$ (1:4)	_	4.25	0.98
6	$Ni/CeMnO_x$ (1:4)	1.38	5.23	

Таблица 3. Количество поглощенного H₂ для носителей CeMnO_x и катализаторов Ni/CeMnO_x

* Теоретическое количество H₂, необходимое для восстановления NiO.

** Разница в количестве H₂, поглощенного носителем и катализатором.

верхностных малых кластеров MnO_x [43] либо ионов Mn^{n+} из твердого раствора $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$. Широкий пик выше 750°C для $CeMnO_x$ (9:1), а также катализатора на его основе Ni/CeMnO_x (9:1), связан с восстановлением объемной фазы CeO_2 до Ce_2O_3 (Ce^{4+} до Ce^{3+}) [29]. Количество H₂, поглощаемого при восстановлении носителей, увеличивается в ряду $CeMnO_x$ (9:1) < $CeMnO_x$ (1:1) < < $CeMnO_x$ (1:4) и составляет 1.53, 3.01 и 4.25 ммоль/г соответственно (табл. 3).

Широкий пик в температурной области 300– 550°С в профиле ТПВ катализатора Ni/CeMnO_x (9:1) (рис. 4, кривая 2) обусловлен восстановлением наночастиц NiO [44], а также ионов марганца. Поглощение H₂ в области 250–350°С можно объяснить восстановлением кислорода, адсорбированного с участием кислородных вакансий, появление которых вызвано внедрением Ni²⁺ в приповерхностные слои CeO₂ [45] и/или CeMnO_x.

Согласно данным [46] восстановление ионов Ni²⁺ из структуры твердого раствора Ni_{0.1}Ce_{0.9}O_{2 - y} протекает при более высоких температурах – 400–700°С. Снижение температуры поглощения H₂ для исследуемого катализатора Ni/CeMnO_x (9:1) может быть связано с тем, что в этом случае катионы Ni²⁺ внедряются в приповерхностную область твердого раствора состава Ce_{0.973}Mn_{0.027}O₂, а не индивидуального CeO₂, как это было показано авторами [46]. Образование твердого раствора Ce_{0.973}Mn_{0.027}O₂ в образце Ni/CeMnO_x (9:1) подтверждено результатами РФА.

Количество поглощенного водорода после введения предшественника активного компонента на CeMnO_x (9 : 1) составляет 2.28 ммоль/г, что превышает количество H₂, необходимого для восстановления Ni²⁺. Это может быть обусловлено частичным восстановлением поверхности носителя, а также образованием высокоокисленных состояний типа Ni³⁺ в составе твердого раствора [47]. Таким образом, пропитка носителя CeMnO_x (9 : 1) раствором активного компонента приводит

к появлению на его поверхности твердых растворов $Ce_{1-(x+y)}Mn_xNi_yO_{2-\delta}$ различного состава, что подтверждается снижением температуры поглощения водорода на профиле $T\Pi B-H_2$.

никельсодержащего катализатора Для Ni/CeMnO_x (1:1) профиль ТПВ-H₂ характеризуется наличием низкотемпературного плеча при 238°С, что, как и для Ni/CeMnO_x (9:1), свидетельствует об образовании общего твердого раствора CeMnNiO_r. Интенсивный пик поглощения водорода при 312°C соответствует совместному восстановлению Ni^{n+} и Mn^{n+} , скорее всего, из общего твердого раствора, поскольку восстановление MnO_{y} в составе носителя $CeMnO_{y}$ (1 : 1) протекает в области более высоких температур (кривые 3, 4 на рис. 3). Плечо при 450°C связано с восстановлением наночастиц (НЧ) NiO. слабо взаимодействующих с носителем, а плечо при ~550°С можно отнести к восстановлению НЧ NiO, сильно взаимодействующих с поверхностью носителя [16]. Количество поглощенного водорода для Ni/CeMnO_x (1 : 1) составляет 1.58 ммоль/г, что превышает количество Н2, необходимое для восстановления Ni²⁺. Из этого можно заключить, что на стадиях пропитки и последующей термообработки образуются Ni³⁺-центры.

Восстановление частиц NiO в катализаторе Ni/CeMnO_x (1:4) в режиме TПВ-H₂ происходит совместно с восстановлением Mn₂O₃ и Mn₃O₄ до MnO в диапазоне температур 300–460°С. Пик поглощения H₂ с максимумом при 513°С связан с восстановлением дисперсных частиц NiO, сильно взаимодействующих с поверхностью носителя. Для этого катализатора количество поглощенного H₂ (0.98 ммоль/г) за счет восстановления NiO ниже теоретического (в расчете на Ni²⁺). Увеличение доли трудно восстанавливаемых Ni-содержащих центров вызвано их стабилизацией оксидом марганца с образованием общих соединений [48].

Обработка катализаторов в токе восстановительной среды при 750°С в течение часа приводит
ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Nº	Образец	OKP* Ni ⁰ , нм	ОКР ²⁵ Ni ⁰ , нм	ОКР ⁸⁰⁰ Ni ⁰ , нм	+d, %
1	$Ni/CeMnO_x(1:1)$	13	19	26	46
2	$Ni/CeMnO_x$ (9:1)	17	29	30	3.4
3	$Ni/CeMnO_x(1:4)$	23	22	23	4.5

Таблица 4. Размеры ОКР частиц Ni⁰ после каталитических испытаний и по результатам РФА in situ

*OKP Ni⁰ после каталитических испытаний на стабильность.

к формированию частиц Ni⁰, размер которых зависит от состава носителя, природы и размеров частиц фаз-предшественников (NiO, CeMnNiO_x, MnNiO,). Размеры ОКР Ni⁰ по данным РФА приведены в табл. 4 и составляют от 19 до 29 нм, при этом частицы меньшего размера наблюдаются для Ni/CeMnO_x (1 : 1) и Ni/CeMnO_y (1 : 4). Для высокотемпературных каталитических процессов большое значение имеет не только первичный размер частиц активного компонента, но и их устойчивость к спеканию в процессе эксплуатации. Так, под воздействием реакционной среды и высоких температур дисперсность исходных частиц Ni^0 со временем снижается [49, 50], что может быть вызвано миграцией мелких кристаллитов с последующей их коалесценцией или миграцией атомов к более крупным кристаллитам. С этой точки зрения на стабильность работы катализатора влияет не только размер Ni⁰ в предвосстановленных катализаторах, но и прочность связи частин активного компонента с носителем. Результаты исследования влияния состава носителя на устойчивость частиц Ni⁰ к спеканию методом РФА in situ показали, что размер ОКР Ni⁰ на носителях CeMnO_x (1:4) и CeMnO_x (9:1) почти не изменяется при нагреве образцов до 800°С в вакууме (табл. 4) и составляет 23 и 30 нм соответственно. Для образца Ni/CeMnO_x (1 : 1) размер OKP Ni⁰ увеличивается с 19 до 26 нм. Таким образом, носитель CeMnO_x (1:4) обеспечивает максимальную устойчивость частиц активного компонента при высоких температурах в изученной серии катализаторов. Вероятно, предшественниками частиц Ni⁰ в образце Ni/CeMnO_x (1:4) являются частицы NiO, прочно связанные с поверхностью носителя за счет образования твердых растворов MnNiO_x, что согласуется с результатами ТПВ-H₂.

Каталитические свойства образцов в реакции УКМ

На рис. 5 и в табл. 5 представлены результаты исследования стабильности работы катализаторов Ni/CeMnO_x в реакции УКМ при 650°C в течение 24 ч. Наибольшие значения конверсии $X(CO_2)$ и $X(CH_4)$ наблюдаются для катализатора Ni/CeMnO_x (1 : 4), составляя 72 и 53% соответственно. Величины конверсии реагентов в при-

сутствии Ni/CeMnO_x (9 : 1) и Ni/CeMnO_x (1 : 1) близки между собой (рис. 5а). Для этих двух катализаторов отмечается падение $X(CO_2)$ во времени. Выход Н₂ снижается в исследуемой серии катализаторов в той же последовательности, что и конверсия метана (рис. 5а и 5б): Ni/CeMnO_x (1:4) > > Ni/CeMnO_x (1 : 1) > Ni/CeMnO_x (9 : 1), и повышается с уменьшением размеров частиц Ni⁰ (табл. 4, ОКР⁸⁰⁰). Соотношение H₂/СО при 650°С (рис. 5б и табл. 5) в течение 24 ч для всех образцов было ниже единицы -0.74 для Ni/CeMnO_x (1 : 1) и 0.71 для Ni/CeMnO_x (1 : 4) и Ni/CeMnO_x (9 : 1). Повышенное содержание СО в продуктах реакции может быть связано с реализацией побочных реакций, таких как обратная конверсия водяного пара (CO₂ + H₂ \rightarrow CO + H₂O), окисление поверхностного углерода в обратной реакции Будуара $(C + CO_2 \rightarrow 2CO)$. Накопление углерода на поверхности катализаторов в процессе УКМ при температуре > 600°С в основном обусловлено разложением метана ($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$). Следует отметить, что образующийся в этом процессе углерод более реакционноспособен, чем тот, что формируется в результате реакции Будуара, поэтому он может легко окисляться в присутствии СО₂ до СО [51]. Кроме того, снижение Н₂/СО может быть вызвано участием H₂ в реакции с поверхностным MnCO₃ с выделением СО и H₂O [52].

Анализ данных о конверсии реагентов и соотношении H_2/CO показывает, что наиболее стабильным среди изученных образцов является катализатор Ni/CeMnO_x (1:4).

Для оценки накопления углеродсодержащих продуктов на поверхности катализаторов после проведения экспериментов на стабильность были выполнены исследования методом ТГА (рис. 6). ТГ-кривые для всех катализаторов показывают небольшой прирост массы от 1.4% для Ni/CeMnO_x (9:1) до 5.2% для Ni/CeMnO_x (1:4) в диапазоне 200–450°C. Увеличение массы отработанных катализаторов может быть связано с окислением наночастиц Ni⁰ и частиц MnO [53] (рис. 7). При температуре выше 400–450°C происходит окисление продуктов углеотложения, накопленных в ходе реакции в основном в результате реакции разложения метана. По ТГ-кривым потеря веса



Рис. 5. Результаты тестирования синтезированных катализаторов на стабильность в течение 24 ч при 650° C: а – конверсия метана (закрытые символы) и конверсия CO₂ (открытые символы); б – мольное соотношение H₂/CO (открытые символы) и выход H₂ (закрытые символы).

для образцов Ni/CeMnO_x (1 : 1) и Ni/CeMnO_x (9 : 1), составляет 29.1 и 24.8% соответственно. Незначительная потеря массы (5.6%) за счет выгорания углерода наблюдается для Ni/CeMnO_x (1 : 4). Разное содержание углерода на поверхности отработанных катализаторов подтверждается различной интенсивностью рефлекса при 20 = 26.18° (С, графит #3-401) по данным РФА (рис. 7). Малое количество углерода в образце Ni/CeMnO_x (1:4) обусловлено стабилизацией частиц активного компонента оксидом марганца MnO, который взаимодействует с CO₂ в процессе УКМ с образованием максимального количества поверхностных адсорбированных карбонатных центров, способных вступать в реакцию с углеродом [52]. Таким образом, MnO, обладая умеренной основ-

Катализатор	<i>X</i> (CH ₄)/ <i>X</i> (CO ₂) после 2 ч, %	<i>X</i> (CH ₄)/ <i>X</i> (CO ₂) после 24 ч, %	Соотношение H ₂ /CO после 2 ч	Соотношение H ₂ /CO после 24 ч	Потеря массы, %*
Ni/CeMnO _x (1:1)	46/60	42/55	0.74	0.73	29.1
Ni/CeMnO _x (9:1)	44/64	39/57	0.71	0.72	24.8
Ni/CeMnO _x (1:4)	52/73	47/70	0.71	0.71	5.6

Таблица 5. Каталитические свойства синтезированных Ni-содержащих материалов в реакции углекислотной конверсии метана

* По данным ТГА.

ностью, снабжает поверхность НЧ Ni⁰ адсорбированным CO₂. Активные карбонатные центры способствуют быстрому удалению углеродсодержащих форм, образующихся на поверхности катализатора, прежде чем они переходят в инертный углерод.

Размер ОКР Ni⁰ для образцов после катализа (табл. 4) и составляет 13, 17 и 23 нм для Ni/CeMnO_x $(1:1), Ni/CeMnO_x (9:1)$ и Ni/CeMnO_x (1:4) соответственно. Следует обратить внимание, что только для катализатора Ni/CeMnO_x (1:4) размер ОКР Ni⁰ не меняется в условиях теста на стабильность. Наблюдаемое уменьшение размера частиц никеля для Ni/CeMnO_x (1 : 1) и Ni/CeMnO_x (9 : 1) по сравнению с предвосстановлеными образцами (табл. 4, OKP²⁵ и OKP⁸⁰⁰), а также значительное количество продуктов углеотложения для этих образцов, указывают на редиспергирование наночастиц активного компонента под действием реакционной смеси в результате формирования углеродных нитей. Поскольку для никельсодержащих катализаторов характерно образование нитевидного или вермикулярного углерода [47,



Рис. 6. Результаты ТГ-анализа образцов катализаторов Ni/CeMnO_x после испытания на стабильность при 650°C: $1 - \text{Ni/CeMnO}_x(1:1), 2 - \text{Ni/CeMnO}_x(9:1), 3 - \text{Ni/CeMnO}_x(1:4).$

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

54, 55], можно предположить, что в процессе УКМ более мелкие частицы металлического никеля выносятся углеродными нитями без инкапсуляции, так как активность всех катализаторов в течение 24 ч меняется незначительно.

Взаимодействие катионов никеля с оксидами церия и марганца, а также твердого раствора Се_{0.973}Мп_{0.027}О₂ приводит к изменению взаимодействия наночастиц активного компонента -Ni - с носителем. Часть катионов никеля внедряется в приповерхностные слои носителей с образованием твердых растворов Ce_{1 - (x + y)}Mn_xNi_yO_{2 - б} или $Mn_{1-\nu}Ni_{\nu}O_{\nu}$, что способствует снижению размеров ОКР NiO от 22 до 11-13 нм. С увеличением содержания MnO_x растет доля частиц оксида никеля, прочно связанных с поверхностью носителя и восстанавливающихся при более высоких температурах (>500°С). Кроме того, количество катионов активного компонента в составе твердого раствора $Mn_{1-\nu}Ni_{\nu}O_{x}$ повышается с ростом содержания оксида марганца в составе образца Ni/CeMnO_x (1:4), в результате чего наблюдается самое низкое поглощение Н₂ при восстановлении катионов никеля на поверхности этого катализатора (табл. 3). Формирование частиц активного компонента в контакте с оксидными фазами Mn_{1 – v}Ni_vO_x и оксида марганца способствует стабилизации наночастиц активного компонента (что подтверждается результатами РФА, полученными для образцов после их прокаливания в вакууме), а также благоприятствует активации СО₂ и снижению содержания углеродистых отложений.

Изменение каталитических свойств синтезированных Ni-катализаторов, нанесенных на $CeMnO_x$ с разным соотношением Ce/Mn, обусловлено отличиями в составе активной поверхности катализаторов (размеры кристаллитов, окружение наночастиц Ni и прочность их взаимодействия с носителем), что приводит к различной способности поверхности к активации CH₄ и CO_2 . Результаты тестов на стабильность в процессе УКМ показывают, что соотношение Ce/Mn в составе образцов не определяет их активность, так как, в отличие от ранее изученных систем



Рис. 7. Рентгенограммы катализаторов Ni/CeMnO_x после испытания на стабильность при 650°C: $1 - \text{Ni/CeMnO}_x(1:1)$, $2 - \text{Ni/CeMnO}_x(9:1)$, $3 - \text{Ni/CeMnO}_x(1:4)$.

[29], в полученных в настоящей работе катализаторах не образуется непрерывный ряд твердых растворов $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$, а распределение активного компонента зависит от природы и соотношения фаз индивидуальных или двойных оксидов в носителе. Так, наиболее стабильным и активным среди исследованных в настоящей работе образцов является Ni/CeMnO_x (1:4), для которого значения конверсии СН₄ и СО₂ в начале каталитического теста составляют 52 и 73% соответственно, и за 24 ч работы эти показатели снижаются на 4.1 и 9.6 отн. %. Для двух других катализаторов с меньшим содержанием марганца, Ni/CeMnO_x (1:1) и Ni/CeMnO_x (9:1), конверсия обоих реагентов в течение 24 ч снижается пропорционально на 8.7-8.3 и 11 отн. % соответственно. Максимальная каталитическая активность и стабильность Ni/CeMnO_x (1 : 4) обусловлена наличием более развитой границы раздела MnO_x и присутствием на поверхности высокодисперсных частиц Ni и MnNiO_x.

Часть поверхности НЧ Ni⁰ может быть декорирована частицами восстановленного оксида марганца MnO_x, особенно в случае образца Ni/CeMnO_x (1 : 4). Такое декорирование препятствует выносу Ni-наночастиц нитевидными продуктами углеотложения и обеспечивает близкий контакт между активным компонентом и носителем. Частичное покрытие металла оксидом обычно наблюдается при использовании в качестве промоторов или носителей оксидов переходных металлов, таких как MnO_x, La₂O₃ и CeO₂, частично восстанавливающихся при высоких температурах [56, 57]. Одним из эффектов декорирования Ni-частиц с по-

мощью MnO_x является контроль размера доменов на поверхности никелевых частиц, доступных для активации молекул реагентов [57]. Так, высокая скорость активации молекул CO_2 на осно́вных центрах восстановленных наночастиц MnO_x и высокая скорость диссоциации CH_4 на дисперсных Ni-наночастицах делают образец Ni/CeMnO_x (1:4) наиболее активным.

Таким образом, по результатам исследования свойств Ni-содержащих нанесенных катализаторов, приготовленных на основе носителей CeO_2 — MnO_x , было выявлено оптимальное соотношение Ce/Mn = 1:4 в составе носителя, которое приводит к увеличению активности катализаторов Ni/CeMnO_x без значительного снижения стабильности в реакции углекислотной конверсии метана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам проведенной работы предложены каталитические материалы на основе Ni-наночастиц, нанесенных на бинарные оксиды CeO_2-MnO_x с различным соотношением Ce/Mn. Установлено, что увеличение содержания Mn в серии образцов Ni/CeMnO_x (9 : 1), Ni/CeMnO_x (1 : 1) и Ni/CeMnO_x (1 : 4) приводит к уменьшению размеров OKP Niсодержащего оксидного предшественника за счет частичного внедрения катионов никеля в приповерхностные слои носителей с образованием совместных структур Ce_{1-(x + y)}Mn_xNi_yO_{2 - δ} и/или Mn_{1-y}Ni_yO_x. Как следствие на поверхности предвосстановленного катализатора Ni/CeMnO_x (1 : 4) формируются частицы металлического никеля, стабилизированные оксидом марганца(II), устойчивые к спеканию.

Каталитические испытания в реакции углекислотной конверсии метана при 650°С в течение 24 ч выявили высокую активность и стабильность образца Ni/CeMnO_x (1 : 4), обусловленные свойствами межфазной границы Ni/MnO, на которой формирование поверхностных карбонатных частиц способствует быстрому удалению углерода с поверхности катализатора. Катализатор Ni/CeMnO_x (1 : 4) показал высокую устойчивость к спеканию Niчастиц, что было подтверждено методом РФА *in situ* (OKP₂₅Ni⁰ = 22 нм и OKP₈₀₀Ni⁰ = 23 нм). Также для этого образца было характерно малое содержание продуктов углеотложения после проведения каталитического эксперимента: потеря массы в режиме TГА составила ~5.6 мас. %.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ (соглашение № 19-73-30026).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kuckshinrichs W., Leitner W., Linssen J., Zapp P., Bongartz R., Schreibera A., Müller T.E. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 7281.
- Yabe T., Sekine Y. // Process. Technol. 2018. V. 181. P. 187.
- Nikoo M.K., Amin N.A.S. // Fuel Processing Technology. 2011. V. 92. P. 678.
- Aramouni N.A.K., Touma J.G., Tarboush B.A., Zeaiter J., Ahmad M.N. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 82. P. 2570.
- 5. Lavoie J.M. // Front. Chem. 2014. V. 2. P. 1.
- Pakhare D., Spivey J. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7813.
- Muraleedharan Nair M., Kaliaguine S. // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 4049.
- Tsipouriari V.A., Verykios X.E. // J. Catal. 1999. V. 187. P. 85.
- Sokolov S., Kondratenko E.V., Pohl M.M., Barkschat A., Rodemerck U. // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 113– 114. P. 19.
- Singha R.K., Yadav A., Agrawal A., Shukla A., Adak S. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 191. P. 165.
- 11. Amin M.H. // Catalysts. 2020. V. 10. Article number 51.
- Cheng H., Feng S., Tao W., Lu X., Yao W., Li G. // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. V. 39. P. 12604.
- Hou Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T. // Int. J. Hydrogen Energy. 2006. V. 31. P. 555.
- Yu M., Zhu Y.-A., Lu Y., Tong G., Zhu K., Zhou X. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 165. P. 43.
 Theofanidisa S.A., Galvita V.V., Sabbe M., Poelman H.,
- Theofanidisa S.A., Galvita V.V., Sabbe M., Poelman H., Detavernier C., Marin G.B. // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 209. P. 405.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

- 16. *Gao X., Tan Z., Hidajat K., Kawi S. //* Catal. Today. 2017. V. 281. P. 250.
- Luisetto I., Tuti S., Di Bartolomeo E. // Int. J. Hydrogen Energ. 2012. V. 37. P. 15992.
- Argyle M.D., Bartholomew C.H. // Catalysts. 2015. V. 5. P. 145.
- 19. *Papadopoulou C., Matralis H., Verykios X. //* Catalysis for Alternative Energy Generation. 2012. P. 57.
- 20. Seo H.O. // Catalysts. 2018. V. 8. Article number 110.
- 21. Roh H-S., Potdar H., Jun K-W. // Catal. Today. 2004. V. 93. P. 39.
- 22. *Tatiparthi V., Pintar S.A.* // Appl. Catal. A: General. 2020. V. 599. P. 117603.
- 23. Aghamohammadi S., Haghighi M., Maleki M., Rahemi N. // Mol. Catal. 2017. V. 431. P. 39.
- 24. Zhang S., Muratsugu S., Ishiguro N., Tada M. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 1855.
- Yan X., Hu T., Liu P., Li S., Zhao B., Zhang Q., Jiao W., Chen S., Wang P., Lu J., Fan L., Deng X., Pan Y.-X. // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 246. P. 221.
- 26. Wang N., Qian W., Chu W., Wei F. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 3594.
- 27. *Laosiripojana N., Assabumrungrat S. //* Appl. Catal. B: Environ. 2005. V. 60. P. 107.
- 28. Chang K., Zhang H., Cheng M., Lu Q. // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 613.
- Mousavi S.M., Meshkani F., Rezaei M. // Int. J. Hydrogen Energ. 2017. V. 42. P. 24776.
- Littlewood P., Xie X., Bernicke M., Thomas A., Schomacker R. // Catal. Today. 2015. V. 242. P. 111.
- Jampaiah D., Venkataswamy P., Tur K.M., Ippolito S.J., Bhargava S.K., Reddy B.M. // Anorg. Allg. Chem. 2015. P. 1141.
- 32. *Machida M., Uto M., Kurogi D., Kijima T. //* Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 3158.
- Mousavi S.M., Niaei A., Illan Gomez M.J., Salari D., Panahi P.N., Abaladejo-Fuentes V. // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 143. P. 921.
- 34. *He H., Junheng L., Ping S., Song Y., Bingxia L. //* RSC Advances. 2017. V. 7. P. 7406.
- Huang C., Liu J., Sun P., Liang X., Tang C., Wu H. // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2019. V. 1. P. 11.
- 36. *Lin X., Li S., He H., Wu Z., Wu J., Chen L., Fu M.* // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 223. P. 91.
- Матус Е.В., Шляхтина А.С., Сухова О.Б., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Яшник С.А., Никитин А.П., Bharali P., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 245.
- Buciuman F., Patcas F., Craciun R., Zahn D.R.T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 185.
- Atzori L., Cutrufello M.G., Meloni D., Cannas C., Gazzoli D., Monaci R., Sini M.F., Rombi E. // Catal. Today. 2018. V. 299. P. 183.
- 40. *Karmakar S., Behera D.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 13052.
- Grabchenko M.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., La Parola V., Liotta L.F., Vodyankina O.V. // Appl. Catal. B: Environ. 2020. V. 260. P. 118148(1).
- 42. Andreoli S., Deorsola F.A., Pirone R. // Catal. Today. 2015. V. 253. P. 199.
- 43. *Tang X., Li Y., Huang X., Xu Y., Zhu H., Wang J., Shen W.*// Appl. Catal. B: Environ. 2006. V. 62. P. 265.
- 44. Yu M., Zhu Y.-A., Lu Y., Tong G., Zhua K., Zhou X. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 165. P. 43.
- 45. *Nematollahi B., Rezaei M., Lay E.N. //* Int. J. Hydrogen Energ. 2015. V. 40. P. 8539.

- Barrio L., Kubacka A., Zhou G., Estrella M., Martinez-Arias A., Hanson J.C., Fernandez-Garcia M., Rodriguez J.A. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 12689.
- 47. Grabchenko M., Pantaleo G., Puleo F., Vodyankina O., Liotta L.F. // Int. J. Hydrogen Energ. 2021. In press.
- Lu B., Zhuang J., Du J., Gu F., Xu G., Zhong Z., Liu Q., Su F. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 282.
- Tamagawa H., Oyama K., Yamaguchi T., Tanaka H., Tsuiki H., Ueno A. // J. Chern. Soc., Faraday Trans. 1987. V. 83(10). P. 3189.
- 50. *Bai X., Wang S., Sun T., Wang S. //* Reac. Kinet. Mech. Catal. 2014. V. 122. P. 437.
- 51. Wang S., Lu G., Millar G.J. // Energy Fuels. 1996. V. 10. P. 896.

- 52. Krylov O.V., Mamedov A.Kh., Mirzabekova S.R. // Catal. Today. 1998. V. 42. P. 211.
- Pike J., Hanson J., Zhang L., Chan S.-W. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 5609.
- Yao L., Zhu J., Peng X., Tong D., Hu C. // Int. J. Hydrogen Energ. 2013. V. 38. P. 7268.
- Touahra F., Sehailia M., Halliche D., Bachari K., Saadi A., Cherifi O. // Int. J. Hydrogen Energ. 2016. V. 41. P. 21140.
- 56. Lu G.Q., Wang S. // CHEMTECH. 1999. P. 37.
- Seok S.-Ho, Han S.H., Lee J.S. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 215. P. 31.

Study of Ni-Based Catalysts Supported over MnO_x-CeO₂ Mixed Oxides in Dry Reforming of Methane

M. V. Grabchenko^{1,*}, N. V. Dorofeeva¹, I. N. Lapin¹, V. La Parola², L. F. Liotta², and O. V. Vodyankina¹

¹Tomsk State University, ave. Lenin, 36, Tomsk, 634050 Russia

²Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, via Ugo La Malfa, 153, Palermo, 90146 Italy

*e-mail: marygra@mail.ru

Ni-containing (10 wt % Ni) catalysts supported on Ce–MnO_x mixed oxides with different Ce/Mn ratios (0.25, 1, and 9) were synthesized and evaluated in dry reforming of methane reaction (DRM). The influence of Ce/Mn ratio on phase composition of the catalysts, the size and distribution of the Ni-containing oxide precursor to determine the role of the MnO_x phases and the Ce_{1-x}Mn_xO_{2-δ} solid solution in the formation of the active surface was investigated by low-temperature sorption of N₂, XRD, and TPR-H₂ techniques. The addition of manganese oxide promotes the incorporation of Niⁿ⁺ cations into the surface structure with the formation of solid solutions, which leads to decrease in size of NiO crystallites on the support surface. The synthesized catalysts were studied in DRM reaction in long-run stability test at 650°C during 24 h. The catalyst based on a support with mass ratio of Ce/Mn = 0.25 provides maximum activity and stability in DRM ($X(CH_4)/X(CO_2) = 47/70$) due to the presence of enhanced MnO_x interface and the presence of highly dispersed Ni and MnNiO_x particles on the support surface.



Keywords: nickel catalysts, dry reforming of methane, synthesis gas, MnO_x -CeO₂ support, solid solution, TPR-H₂

УДК 542.943.7:546.73

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КОБАЛЬТА, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. В. Ю. Бычков^{а, *}, Ю. П. Тюленин^а, А. Я. Горенберг^а, А. А. Гулин^а, В. Н. Корчак^а

^аФГБУН ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

**e-mail: bychkov@chph.ras.ru* Поступила в редакцию 29.03.2021 г. После доработки 26.05.2021 г. Принята к публикации 19.06.2021 г.

В результате протекания реакции окисления этана (I) или CO (II) на Co-фольге в автоколебательных режимах при температурах 620 и 660°С соответственно в течение 1 ч на поверхности фольги образуется микропористый слой, состоящий из кристаллов CoO размером 0.2–0.4 мкм. В случае (I) эти кристаллы формируют агломераты размером ~1 мкм, между которыми существуют поры такого же размера. Толщина микропористого слоя после обработки I типа составляет ~0.7 мкм. После обработки II типа агломераты и поры практически отсутствуют. Измерена каталитическая активность образцов фольги с такими слоями в реакциях глубокого окисления этилена, окисления CO, метанирования CO. Показано, что максимальный прирост активности происходит после обработки I типа. Изучена устойчивость полученных пористых слоев в инертной (He), восстановительной (H₂) или окислительной (O₂) атмосфере при нагреве до 750°С. В первом случае происходит значительная перекристаллизация слоя и его растрескивание. После нагрева в водороде образуется слой, прочно связанный с подложкой и имеющий стабильную каталитическую активность. Наконец, в результате нагрева в окислительной среде толщина поверхностного слоя увеличивается до 6–8 мкм, в составе преобладает оксид Co₃O₄, и его каталитическая активность минимальна по сравнению с первыми двумя образцами.

100 90 % 80 Конверсия С₂Н₄, 70 60 50 40 30 Обработка І 20 --∎-- Обработка II 10 0 20 40 60 120 140 0 80 100 Время, мин

Графический реферат

Конверсия этилена при его окислении на исходной Со-фольге (интервал времени 0-60 мин) и фольге после автоколебательной обработки (интервал 60-120 мин) I или II типа.

Ключевые слова: кобальт, автоколебания, окисление этилена, окисление этана, окисление CO DOI: 10.31857/S0453881121060046

ВВЕДЕНИЕ

Кобальт является катализатором различных реакций, включая глубокое или парциальное

окисление углеводородов [1–3], углекислотную или паровую конверсию [4, 5], синтез Фишера– Тропша [6–8], разложение закиси азота [9], окисление СО [10] и избирательное окисление СО [11, 12], разложение метанола [13] и др. Приготовление образцов металлического кобальта с развитой поверхностью может представлять интерес с точки зрения получения катализаторов, сочетающих в себе высокую каталитическую активность благодаря большой площади доступной поверхности, относительно быстрый теплообмен через металлическую основу массивных систем и низкое сопротивление газовому потоку образцов, изготовленных на основе фольги или проволоки.

Известно, что каталитическое окисление низших углеводородов [14-17] и СО [18] на металлическом кобальте в форме фольги или проволоки может протекать в автоколебательном режиме. Также было показано, что поверхность кобальта существенно разрыхляется в результате этих реакций [14, 18]. В этом отношении металлический кобальт похож на никель, свойства которого в автоколебательных реакциях изучены более подробно [15, 19-21]. В работах [22, 23] мы изучили влияние автоколебательного режима процесса окисления метана на Ni-фольге на формирование развитого поверхностного слоя и его каталитическую активность в реакциях углекислотной конверсии метана (УКМ) и гидрирования этилена. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было обнаружено, что такая обработка Ni-фольги в условиях автоколебательного окисления метана (далее, для краткости, автоколебательная обработка) действительно приводит к формированию рыхлого поверхностного слоя, каталитическая активность которого на порядок превышает активность исходной Ni-фольги.

В случае кобальта влияние автоколебательной обработки на каталитические свойства и морфологию поверхности ранее подробно не изучалось. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача провести подобные исследования. Автоколебательные режимы мы наблюдали в интервале 860-950°С для реакции окисления метана [16], 600-650°С для окисления этана [17] и 450-800°С для окисления СО [18]. Две последние реакции мы посчитали более перспективными с точки зрения развития поверхности кобальта, так как автоколебания в окислении метана происходят при температурах, когда можно ожидать снижение удельной поверхности катализаторов из-за спекания поверхностных кристаллитов. Исходя из вышесказанного, в представленной работе были выбраны два типа автоколебательной обработки:

I) каталитическое окисление этана в смеси 75% C_2H_6 -25% O_2 (20 мл/мин) при 620°С в течение 1 ч;

II) каталитическое окисление СО в смеси 40% CO–10% O₂–He (20 мл/мин) при 660–680°С в течение 1 ч.

Изменение каталитической активности кобальта после автоколебательной обработки тестировали в реакциях углекислотной конверсии метана (УКМ), глубокого окисления этилена, избирательного окисления СО в избытке водорода, метанирования СО. Кроме того, морфологию поверхности кобальта в разных состояниях изучили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили с образцами Со-фольги размером 5.5 × 8 × 0.1 мм. Анализ газообразных реагентов и продуктов выполняли с помощью масс-спектрометра Omnistar ("Pfeiffer", Германия) или хроматографа Кристалл-2000 (Хроматэк, Россия). Каталитические эксперименты осуществляли в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр – 6 мм) при атмосферном давлении. Образец фольги помещали в вертикально расположенный реактор параллельно направлению течения газа, не деформируя образец. Температуру реактора измеряли снаружи, температуру фольги отдельно не измеряли.

Автоколебательные режимы каталитической реакции получали при пуске на образцы смеси $75\% \text{ C}_2\text{H}_6-25\% \text{ O}_2$ (20 мл/мин) при 620°C (обработка I типа в течение 1 ч) или в смеси $40\% \text{ CO}-10\% \text{ O}_2$ —Не (20 мл/мин) при $660-680^\circ\text{C}$ (обработ-ка II типа в течение 1 ч). Автоколебания скорости реакции фиксировали по колебаниям состава газовой смеси на выходе из реактора с помощью масс-спектрометра OmniStar GSD 301 или по колебаниям температуры катализатора с помощью термопары. Кроме того, о наличии автоколебаний можно было судить по периодическому изменению цвета поверхности Со-фольги между светлым металлическим и черным.

Каталитическую активность тестировали в реакциях углекислотной конверсии метана (смеси 50% CH₄-50% CO₂, 15 мл/мин, 750°C), глубокого окисления этилена (2% C₂H₄-15% O₂-He, 20 мл/мин, 650°C), избирательного окисления CO в избытке водорода (2% CO-2% O₂-96% H₂, 20 мл/мин, 200-350°C), метанирования CO (6.45% CO-93.55% H₂, 20 мл/мин, 200-400°C). Концентрации газовых реагентов и продуктов находили с помощью газового хроматографа "Кристалл 2000м". Интервал времени перед первым измерением в каждом опыте составлял 5 мин.

Морфологию исходной Со-фольги и образцов фольги после различной обработки изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа

Сокращения и обозначения: УКМ – углекислотной конверсии метана; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.



Рис. 1. Колебания концентраций компонентов реакционной смеси при окислении этана на Со при 600°С (C₂H₆: O₂: : Ar = 17.5: 7.5: 1, 30 мл/мин). Цифры рядом с формулами соединений означают смещения кривых относительно оси *Y*.

JSM-7001F ("JEOL", Япония) или Thermo Scientific Prisma E ("Thermo Fisher Scientific", США).

Фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Smartlab SE ("Rigaku", Япония) с излучением Cu K_{α} . При измерениях шаг сканирования был 0.005°, скорость сканирования — 5°/мин. Для нахождения фазового состава образцов полученные дифрактограммы сравнивали с дифрактограммами контрольных образцов, содержащих только фазы Co, CoO или Co₃O₄. Образец Co₃O₄ готовили прокаливанием нитрата кобальта на воздухе при 500°C, образец CoO – прокаливанием Co₃O₄ в потоке инертного газа при 900°C. Достоверность фаз подтверждали табличными данными из базы данных Rigaku для Co, CoO, Co₃O₄.

Величину площади доступной поверхности оценивали с помощью метода, позволяющего измерить количество кислорода, хемосорбированного на поверхности металла. Для этого использовали термовесы SETSYS Evolution ("Setaram Instrumentation", Франция). Образец фольги Со после автоколебательной обработки помещали в термовесы, восстанавливали в потоке водорода до температуры 350°С, охлаждали до 100°С и окисляли в потоке смеси 4% О2-Не в течение 30 мин. Затем окисленный образец восстанавливали в потоке H₂ в режиме программированного нагрева (10°/мин, 30 мл/мин) и определяли снижение веса образца за счет восстановления оксида кобальта. Применимость такого метода описана нами ранее [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры автоколебаний

Типичные колебания концентраций реагентов и продуктов в автоколебательной реакции окисления этана показаны на рис. 1. Цикл колебаний состоит из фазы с относительно высокой скоростью окисления этана и последующей фазы с относительно низкой скоростью реакции. В первой фазе основными продуктами являются CO и H₂, а во второй – CO₂ и H₂O. Период колебаний составляет от долей минуты до нескольких минут в зависимости от температуры реакции. В ходе автоколебаний химический состав поверхности катализатора меняется от восстановленного металлического состояния (фаза с высокой скоростью реакции) до окисленного состояния, при котором поверхность фольги покрыта темным слоем оксида кобальта (фаза с низкой скоростью реакции). Более подробно автоколебания в данной реакции были изучены в работе [17].

На рис. 2 показаны типичные колебания концентраций при окислении СО на Со-фольге при температуре 700°С. Также можно наблюдать периодическую смену интервалов с относительно высокой и низкой скоростью окисления СО, обусловленную периодическим окисления и восстановлением поверхности металла. Колебания в этой реакции менее регулярные и частые по сравнению с колебаниями в реакции окисления этана. Более детально свойства таких колебаний рассмотрены в статье [18].



Рис. 2. Колебания концентраций компонентов реакционной смеси при окислении СО на Со при 700°С (40% CO–10% О₂–Не, 30 мл/мин. Цифры рядом с формулами соединений означают смещения кривых относительно оси *Y*.

Влияние автоколебательной обработки на каталитическую активность

Как было указано выше, в качестве тестовых каталитических реакции пробовали реакции углекислотной конверсии метана (УКМ), глубокого окисления этилена, избирательного окисления СО в избытке водорода, метанирования СО. Каталитическая активность наших образцов в реакции УКМ оказалась мала, и подробно ее не изучали. Каталитическую активность в окислении этилена измеряли в смеси 2% C₂H₄–15% O₂–Не при температуре 650°С. На рис. 3 показано, как изменяется величина конверсии этилена от времени в эксперименте, в котором сначала тестировали исходную Со-фольгу (0–60 мин на шкале времени), затем образец фольги подвергали автоколе-



Рис. 3. Конверсия этилена при его окислении на исходной Со-фольге (интервал времени 0–60 мин) и фольге после автоколебательной обработки (интервал 60–120 мин) I или II типа.

бательной обработке I типа в течение 1 ч и далее снова тестировали окисление этилена (интервал времени 60—120 мин). Начальная конверсия этилена составляет 11.3%, постепенно растет в течение 1 ч и стабилизируется при значении ~22.9%. После автоколебательной обработки конверсия этилена повышается на порядок и затем постепенно снижается.

Проведено сравнение конверсии этилена на кобальте после автоколебательной обработки I или II типа в течение 1 ч (рис. 3). Видно, что обработка II (реакция окисления СО) приводит к гораздо меньшему приросту конверсии этилена (до 32–34%) по сравнению с обработкой I (реакция окисления этана). Однако активность кобальта после II практически не меняется со временем в течение 1 ч.

В табл. 1 показаны результаты тестирования исходной Со-фольги и Со-фольги после автоколебательной обработки I типа в течение 1 ч в реакции избирательного окисления СО. Образцы катализаторов продували потоком смеси 2% СО– 2% О₂–96% H₂ в условиях ступенчатого повышения температуры в интервале 200–350°С. Исходная фольга имеет нулевую каталитическую активность, тогда как образец после автоколебательной обработки демонстрирует заметную активность при температуре \geq 300°С. Однако в этом температурном интервале происходит также существенное окисление H₂ и метанирование СО, т.е. окисление СО не является избирательным.

В табл. 2 приведены концентрации метана, образующегося при реакции смеси 6.45% CO– 93.55% H₂ с исходной Со-фольгой и образцом Со-фольги после автоколебательной обработки I типа в течение 1 ч. Исходная фольга имеет нулевую

736

активность в интервале температур 200–400°С. В присутствии образца после автоколебательной обработки CH₄ образуется в заметных количествах при 350–400°С, причем концентрация его при 400°С ниже, чем при 350°С. Концентрация метана довольно быстро уменьшается со временем при обеих температурах (рис. 4), падая в 2–3 раза через 10 мин после достижения температуры реакции. Повторная автоколебательная обработка полностью восстанавливает начальную каталитическую активность.

Исследование морфологии поверхности

Морфологию поверхности Со-фольги изучали с помощью СЭМ. На рис. 5а-5в представлены СЭМ-изображения Со-фольги до и после автоколебательной обработки І или ІІ типа в течение 1 ч. Видно, что относительно гладкая поверхность исходной фольги после автоколебательной обработки преврашается в микропористую поверхность, состоящую из кристаллитов размером 0.2-0.4 мкм. В случае автоколебательной обработки I типа (рис. 5б) эти кристаллиты компонуются в более крупные агломераты ~1 мкм, между которыми наблюдаются поры, уходящие в глубину образца. Очевидно, именно такое развитие поверхности кобальта вызывает увеличение его каталитической активности. Причиной образования описанной микропористой структуры являются многочисленные периодические процессы восстановления/окисления поверхности в ходе автоколебательных режимов каталитических реакций. В случае автоколебательной обработки II типа (рис. 5в), кристаллиты имеют такой же размер, но образуют гораздо более ровный слой без крупных агломератов и пор между ними. Это объясняет тот факт, что автоколебательная обработка I типа дает гораздо больший рост каталитической активности кобальта, чем обработка II типа (рис. 3). Причиной может быть сильное различие между периодами автоколебаний в ходе окисления этилена при 620°С (обработка І типа) и окисления СО при 660°С (обработка II типа): ~0.1 мин и ~1 мин соответственно. Вероятно, больший период колебаний говорит о более медленных процессах окисления/восстановления поверхностного слоя, что может давать более "упорядоченную" структуру рекристаллизованного слоя.

На рис. ба приведено СЭМ-изображение поперечного излома фольги Со после автоколебательной обработки I типа (образец на рис. 56). Видно, что толщина пористого слоя на поверхности составляет ~0.7 мкм. Данный пористый слой не очень прочно удерживается на поверхности металлического кобальта и может отслаиваться при поперечном изломе/разрезе фольги (рис. 66). Это отличает поверхностный слой на Со-фольге от аналогичного слоя, возникающего на Ni-фоль-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

Таблица 1. Концентрация CO_2 при реакции смеси 2% CO-2% $O_2-96\%$ H_2 с исходным образцом Со-фольги и образцом Со-фольги после автоколебательной обработки (AO) I типа*

Температура °С	Концентрация СО ₂ , %			
Temnepatypa, C	исходная фольга	после АО		
200	0	0		
300	0	0.14		
350	0	0.15		

* Концентрации измерены через 5 мин после выхода на заданную температуру.

Таблица 2. Концентрация CH₄ при реакции смеси 6.45% CO–93.55% H₂ с исходным образцом Со-фольги и образцом Со-фольги после автоколебательной обработки (AO) I типа

Температура °С	Концентрация CH_4 , %			
Teliniepurypu, C	исходная фольга	после АО		
200	0	0		
300	0	0.29		
350	0	20.7		
400	0	16.8		

 Концентрации измерены через 5 мин после выхода на заданную температуру.

ге при автоколебательной обработке (рис. 6в), который гораздо прочнее связан с металлом и практически не трескается при изломе образца.

Исследование фазового состава поверхностного слоя

На рис. 7 показаны дифрактограммы исходной Со-фольги, а также образцов после автоколебательной обработки I и II типа в течение 1 ч. Ис-



Рис. 4. Концентрация CH_4 , образующегося при реакции смеси 6.45% CO-93.55% H_2 в присутствии Со после автоколебательной обработки I типа.





(в) <u>1 мкм</u>
 Рис. 5. СЭМ-изображения фольги Со: исходной (а) и после автоколебательной обработки I (б) или II (в)

типа в течение 1 ч.

ходная фольга представляет собой смесь гексагольной и кубической фаз кобальта. После автоколебательной обработки обнаружено небольшое количество оксида кобальта CoO. Другие оксиды кобальта найдены не были. Таким образом, можно заключить, что пористый поверхностный слой образцов на рис. 56, 5в и ба состоит из кристаллов CoO.





Рис. 6. СЭМ-изображения поперечных изломов образца Со-фольги после автоколебательной обработки I, показанного на рис. 56 (а, б), и образца Ni-фольги после аналогичной обработки (в) из работы [23].

(B)

10 мкм

Определение площади доступной поверхности

Величину площади доступной поверхности пористого слоя оценивали путем измерения количества кислорода, хемосорбированного на предварительно восстановленной поверхности кобальта при температуре 100°С. Принято счи-



Рис. 7. Дифрактограммы Со-фольги: исходной (1) и после автоколебательной обработки I (2) и II (3) типа.



Рис. 8. Конверсия этилена при его окислении в смеси $2\% C_2H_4-15\% O_2$ -Не ($650^{\circ}C$, 20 мл/мин) на Со-фольге: исходной (5), после автоколебательной обработки I типа (1) и после автоколебательной обработки и последующего ее выдерживания в потоке водорода (2), гелия (3) или смеси $4\% O_2$ -Не (4) при 750° С в течение 1 ч.

тать [24], что в этих условиях на поверхности металла образуется примерно монослойное покрытие из оксида металла. Образовавшийся поверхностный оксид восстанавливали в термовесах водородом и измеряли уменьшение веса за счет удаления кислорода из образца. Для Со-фольги после автоколебательной обработки I типа в течение 1 ч полученная величина составляет 7.4 мкг. Оценка количества хемосорбированного кислорода, исходя из площади геометрической поверхности образца фольги Со (~1 см²), дает величину 0.027 мкг. Таким образом, площадь доступной поверхности микропористого слоя (~270 см²), сформировавшегося на Со-фольге в результате

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

автоколебательной обработки I типа, на два порядка превышает площадь геометрической поверхности фольги. Эксперименты показали также, что площадь поверхности этого слоя снижается после прогрева образца в потоке H_2 1 ч при 500, 700 или 900°С до величин 50, 30 и 20% соответственно от начального значения, что позволяет оценить термостабильность пористого слоя.

Исследование влияния различных газовых сред

Было изучено, как влияют различные газовые среды на каталитические свойства и морфологию поверхностного слоя Со, образовавшегося при



Рис. 9. СЭМ-изображения Со-фольги после автоколебательной обработки I типа и ее последующего отжига при 750°С в потоке гелия (а, б).

автоколебательной обработке. Для этого образцы Со после автоколебательной обработки І типа выдерживали при температуре 750°С в потоке гелия, Н₂ или смеси 4% О₂-Не в течение 1 ч. Затем образцы охлаждали до 650°С и тестировали каталитическую активность в реакции окисления этилена. Результаты тестирования показаны на рис. 8. Видно, что во всех случаях нахождение фольги при температуре 750°С в потоке газов приводит к снижению начальной величины конверсии этилена на 34% (поток инертного газа), 26% (поток водорода) или 54% (поток смеси О₂-Не). Образцы, обработанные в гелии и кислороде, продолжали терять каталитическую активность во времени, тогда как образец, обработанный в водороде, демонстрировал практическую постоянную активность в течение 1 ч.

Микроснимки на рис. 9—11 показывают изменение морфологии поверхностного слоя после различных обработок. После выдерживания в потоке гелия поверхностный слой растрескивается





Рис. 10. СЭМ-изображения Со-фольги после автоколебательной обработки I типа и ее последующего отжига при 750°С в потоке водорода (а, б).

и рекристаллизуется (рис. 9). При большом увеличении видно, что он состоит из хорошо ограненных кристаллов размером 0.1–0.2 мкм, плотно прилегающих друг к другу. Дифрактограмма на рис. 12 указывает на присутствие оксида кобальта СоО в данном образце. Интенсивности пиков, соответствующих Со, значительно превышают интенсивности аналогичных пиков для образца сразу после автоколебательной обработки (рис. 7).

Напротив, после обработки в водороде формируется пористый слой, прочно удерживающийся на массивном кобальте (рис. 10). Его толщина составляет ~1 мкм, а по своей структуре он напоминает "пенометалл", имеющий поры размером 0.2–1 мкм. Именно такой слой демонстрирует стабильную высокую каталитическую активность в окислении этилена (рис. 8).

Наконец, после выдерживания в кислородсодержащей смеси на поверхности фольги образуется плотный слой толщиной 6—8 мкм (рис. 11), состоящий из хорошо ограненных кристаллов





Рис. 11. СЭМ-изображения Со-фольги после автоколебательной обработки I типа и ее последующего отжига при 750°С в потоке смеси 4% O₂-He (a, б).

размером 0.3–0.6 мкм, между которыми остаются поры таких же размеров. Данный слой не очень прочно соединяется с металлической основой и при изломе образца может отслаиваться. По результатам рентгеновского анализа (рис. 12) образец содержит значительное количество Co₃O₄ и относительно небольшое количество CoO и обладает наименьшей каталитической активностью в окислении этилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения реакций окисления этилена (I) или CO (II) на кобальтовой фольге в автоколебательном режиме на поверхности фольги формируется микропористый слой, состоящий из кристаллов СоО размером 0.2-0.4 мкм. В первом случае эти кристаллы компонуются в агломераты размером ~1 мкм, между которыми существуют поры такого же размера. Толщина микропористого слоя после обработки I типа составляла ~0.7 мкм. После обработки II типа агломераты и поры практически отсутствуют. Показано, что возникновение такого пористого слоя приводит к росту каталитической активности кобальта в реакциях глубокого окисления этилена, окисления СО и метанирования СО, причем максимальный прирост активности наблюдался после обработки I типа. Изучена устойчивость полученных пористых слоев при их нагреве до 750°С в инертной (He), восстановительной (H₂) или окислительной (О₂) атмосфере. В первом случае происходит значительная перекристаллизация слоя и его растрескивание. После нагрева в водороде образуется слой, прочно связанный с подложкой и



Рис. 12. Дифрактограммы Со-фольги: исходной (1) и после автоколебательной обработки I типа с последующим выдерживанием при 750°С в He (2) и смеси 4% O₂—He (3).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

имеющий стабильную каталитическую активность. Наконец, после нагрева в окислительной среде толщина поверхностного слоя увеличивается до 6-8 мкм, в его составе преобладает оксид Co_3O_4 , а каталитическая активность минимальна по сравнению с первыми двумя образцами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00096) и госзадания № АААА-А18-11802089010503. СЭМ-измерения выполнены в ЦКП МФТИ и ЦКП № 506694 ФИЦ ХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Choya A., de Rivas B., Gonzalez-Velasco J.R., Gutierrez-Ortiz J.I., Lopez-Fonseca R. // Appl. Catal. A: General. 2019. V. 582. P. 117099.
- Moral A., Reyero I., Llorca J., Bimbela F., Gandia L.M. // Catal. Today. 2019. V. 333. P. 259.
- Исупова Л.А., Куликовская Н.А., Сапутина Н.Ф., Герасимов Е.Ю. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 4. С. 474.
- 4. Tuti S., Pepe F. // Catal. Lett. 2008. V. 122. P. 196.
- 5. *Osaki T.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 797.
- 6. Маркова М.Е., Гавриленко А.В., Степачева А.А., Молчанов В.П., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 624.
- 7. Суслова Е.В., Савилов С.В., Егоров А.В., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 108.
- 8. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Папета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 278.

- 9. *Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А. //* Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 577.
- 10. Bae J., Shin D., Jeong H., Kim B.-S., Han J.W., Lee H. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 10093.
- Grzybek G., Ciura K., Gryboś J., Indyka P., Davó-Quiñonero A., Lozano-Castelló D., Bueno-Lopez A., Kotarba A., Sojka Z. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 20221.
- Zhong L., Kropp T., Baaziz W., Ersen O., Teschner D., Schlögl R., Mavrikakis M., Zafeiratos S. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 8325.
- Chen J., Guo Q., Wu J., Yang W., Dai D., Chen M., Yang X. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 9139.
- 14. Zhang X.L., Lee C.S.-M., Mingos D.M.P., Hayward D.O. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 248. P. 129.
- Zhang X.L., Lee C.S.-M., Mingos D.M.P., Hayward D.O. // Catal. Today. 2005. V. 105. P. 283.
- Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Korchak V.N. // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 321. P. 180.
- 17. Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2007. V. 119. P. 339.
- Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Gorenberg A.Ya., Shashkin D.P., Korchak V.N. // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. V. 128. P. 587.
- 19. Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Korchak V.N., Aptekar E.L. // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 304. P. 21.
- Kaichev V.V., Teschner D., Saraev A.A., Kosolobov S.S., Gladky A.Yu., Prosvirin I.P., Rudina N.A., Ayupov A.B., Blume R., Hovecker M., Knop-Gericke A., Schlogl R., Latyshev A.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2016. V. 334. P. 23.
- 21. Сараев А.А., Косолобов С.С., Каичев В.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. С. 606.
- 22. Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Sokolov S., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 1019.
- Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Горенбере А.Я., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 120.
- 24. Benson J.E., Boudart M. // J. Catal. 1965. V. 4. № 6. P. 704.

Catalytic and Structural Properties of Cobalt Surface Layers Formed during Self-Oscillatory Reactions

V. Yu. Bychkov^{1,} *, Yu. P. Tulenin¹, A. Ya. Gorenberg¹, A. A. Gulin¹, and V. N. Korchak¹

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Kosygina str. 4, Moscow, 119991 Russia *e-mail: bychkov@chph.ras.ru

Self-oscillatory reactions of ethane oxidation (I) or CO oxidation (II) over Co foil at temperatures of 620 or 660°C respectively for 1 h cause a formation of surface microporous layer composed of CoO crystals with sizes of $0.2-0.4 \,\mu\text{m}$. In a case (I), the crystals form agglomerates of ~1 μm . Thickness of the microporous layer after I type treatment is ~0.7 μm . On the contrary, after II type treatment the agglomerates and pores are practically absent. Catalytic activities of Co foils with the microporous surface layers are measured in the reactions of total ethylene oxidation, CO oxidation, CO methanation. It is found that maximal increase of catalytic activity takes place after I type treatment. Effects of post-treatment of the microporous surface layers under inert (He), reducing (H₂) or oxidative (O₂) atmospheres at 750°C on the layer stability and reactivity are studied. In a case of inert post-treatment, a significant recrystallization and cracking of the layer are ob-

served. On the contrary, strongly fixed surface layer with stable catalytic activity is obtained after the reducing posttreatment. After the oxidative post-treatment thickness of the surface layer is increased up to $6-8 \,\mu\text{m}$, Co_3O_4 is the main component, and its catalytic activity is lowest among the three cases.



Ethylene conversion during its oxidation over initial Co foil (time range 0-60 min) and Co foil after I or II type self-oscillatory treatment (time range 60-120 min)

Keywords: cobalt, self-oscillations, ethylene oxidation, ethane oxidation, CO oxidation

УДК 542.943.7:546.262.3-31:546.732`831-31:543.42.8

ПРИРОДА АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ СоО/ZrO₂ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО КИСЛОРОДОМ В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА

© 2021 г. А. Н. Ильичев^{а,} *, М. Я. Быховский^а, З. Т. Фаттахова^а, Д. П. Шашкин^а, В. Н. Корчак^а

аФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия *e-mail: Ilichev-alix@yandex.ru Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 23.07.2021 г. Принята к публикации 31.07.2021 г.

Методами РФА и ТПВ-H₂ изучены катализаторы (5-15)%CoO/ZrO₂(T + M). Установлено, что в окисленных образцах 80–90% оксида кобальта присутствует в виде высокодисперсного Co₃O₄, вза-

имодействующего с носителем (кластеров $\operatorname{Co}_x^{3+}\operatorname{Co}_y^{2+}\operatorname{O}_z^{2-}$), а остальная его часть (10–20%) находится в фазе $\operatorname{Co}_3\operatorname{O}_4$ и дисперсном оксиде CoO. Наиболее активны в реакции окисления CO в CO₂ были образцы CoO/ZrO₂(T + M), содержащие 10 и 15% кобальта при $T_{50} = 120^{\circ}$ С. Конверсия CO в CO₂, близкая к 100%, наблюдается на 10%CoO/ZrO₂(T + M) при 160–200°С. Этот показатель при 220–260°С снижается в результате конкуренции за кислород в реакциях окисления CO и H₂, а при 280–360°С – из-за увеличения расхода CO в реакции метанирования. Окисление CO в области 50–200°С протекает на кластерах, локализованных на частицах ZrO₂(T). В этих условиях фаза Co₃O₄ в чистом оксиде и в катализаторах 5%CoO/(SiO₂, ZrO₂(M)) обладает низкой активностью. Обсуждается зависимость конверсии CO от температуры на основе данных о свойствах адсорбционных комплексов, образующихся с участием кислорода кластеров и газовой фазы.



Активность образцов 10%CoO/ZrO₂ с дисперсным Co₃O₄ (*1*), Co₃O₄ фазой (*2*) и образца 5%CoO/SiO₂, содержащего фазу Co₃O₄ (*3*)

Ключевые слова: оксиды, CoO/ZrO₂-катализаторы, низкотемпературное окисление CO в смеси CO + O_2 + H_2

DOI: 10.31857/S0453881121060071

ВВЕДЕНИЕ

Экологически чистые топливные элементы, созданные на основе протонных обменных мембран, вырабатывают электроэнергию при 80°С с высокой эффективностью при окислении водорода кислородом воздуха [1]. В будущем они могут применяться при разработке стационарных и автомобильных энергетических установок. Водород получают из органического сырья. Он содержит около 2% оксида углерода, который понижает генерацию электроэнергии в топливных элементах из-за ингибирования реакции окисления

Сокращения и обозначения: РФА – рентгенофазовый анализ; ТПВ-Н₂ – термопрограммированное восстановление водородом; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

водорода, протекающей на Pt-анодах. Очистка водорода от CO до 10 м. д. обеспечивает надежную работу элементов. Для этого можно использовать водородные селективные мембраны, реакцию метанирования CO и реакцию селективного окисления CO кислородом в избытке водорода, протекающую при низких температурах [2]. Большое внимание уделяется поиску оксидных систем для реакции селективного окисления CO. Перспективными являются системы, содержащие оксиды меди и кобальта, которыми можно будет заменить дорогие катализаторы с благородными металлами Pt, Pd, Ir, Ru, Rh и Au [3–7].

Интерес к оксиду Со₃О₄ обусловлен его способностью окислять СО при низкой температуре (температура 50%-ного превращения составляет $T_{50} = -63^{\circ}$ C). Однако Co₃O₄ быстро теряет активность в результате изменения своей структуры и перхода в другое окисленного состояния [8, 9]. В работе [10] полагают, что свойства оксида Co₃O₄ в катализаторах можно оптимизировать увеличением его удельной поверхности, так как уменьшение размера частиц оксида кобальта способствует росту доли частиц с более активными плоскостями решетки. Высокая поверхность носителя обеспечивает также достаточно однородное распределение частиц активной фазы и предотвращает их рост как при термоактивации катализатора, так и в условиях реакции. Активность кобальтсодержащих оксидных систем в селективном окислении СО при низких температурах зависит также от силы взаимодействия оксида кобальта с носителем. Эта зависимость остается предметом исследований [11].

Нанесенный оксид кобальта исследован в реакции окисления CO в смеси CO + H_2 + O_2 . Так, среди катализаторов 10%CoO_x/(SiO₂, Al₂O₃, NiO, ZrO_2 и CeO₂) самым активным является 10%CoO/ZrO₂ ($T_{50} = 125 - 130^{\circ}$ C) [12]. Его активность остается высокой в течение длительного времени, предположительно, из-за сохранения адсорбции СО на окисленных формах высокодисперсного оксида кобальта, стабилизированного на поверхности носителя [13] Для проверки этого предположения в работе [14] мы исследовали адсорбцию СО на (0.5-15)%CoO/ZrO₂ при 20°С и установили, что количество хемосорбированного СО растет с увеличением содержания оксида кобальта. Карбонильные и карбонатные комплексы эффективно формируются на кластерах оксида кобальта в образцах $CoO/ZrO_2(T + M)$, T), содержащих тетрагональную модификацию (T) оксида циркония и не образуются в образцах CoO/ZrO₂(M), в которых оксид циркония имеет моноклинную модификацию (М).

Полагая, что вышеперечисленные свойства CoO/ZrO₂, ответственные за хемосорбцию CO,

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

могут способствовать возрастанию активности образцов в окислении СО при низких температурах, в настоящей работе были исследованы кобальтсодержащие образцы в реакции окисления СО кислородом в избытке H₂. Изучено влияние структуры носителя, содержания и форм оксида кобальта на протекание реакции. Об активности образцов судили по зависимости конверсии СО в СО₂ от температуры. Структурный состав катализаторов и формы нанесенного оксида кобальта исследовали методами РФА и ТПВ H₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид циркония был синтезирован в разных модификациях. Так, ZrO₂(T) готовили из гидроксида. Используя методику [15], его получали осаждением при смешивании растворов аммиака и соли ZrOCl₄ ("Aldrich") в определенных концентрациях при pH 10 и $T = 100^{\circ}$ C. Осадок отмывали от ионов Cl⁻, сушили на воздухе при 100°C и разлагали до оксида циркония при нагревании образца со скоростью $\beta = 10^{\circ}$ С/мин до 500°С. $ZrO_2(M)$ готовили пиролизом соли $ZrO(NO_3)_2$ · · 6H₂O (марка "ЧДА") на воздухе при нагревании ее до 500°С со скоростью В и последующем выдерживании образца при 500°С в течение 1 ч. При быстром разложении соли $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ на воздухе при 500°С в течение 10 мин формировался оксид $ZrO_2(T + M)$.

Образцы CoO/ZrO₂ получали пропиткой оксида циркония раствором азотнокислого кобальта Co(NO₃)₂ · 6H₂O из расчета содержания в готовом катализаторе 1–15 мас. % CoO. После пропитки их сушили и прогревали на воздухе, повышая температуру до 500°C со скоростью β , а затем при 500°C в течение 1 ч. Аналогично были приготовлены образцы 5%CoO/SiO₂ на основе аэросила ("Aldrich") для сравнения их свойств со свойствами CoO/ZrO₂.

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Их дифрактограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-3М ("Буревестник", Россия) в диапазоне углов 20 от 8° до 50°. Фазовый состав образцов и параметры решетки определяли, сопоставляя полученные дифрактограммы с дифракционными данными из международной картотеки JCPDS [16]. Средний размер кристаллитов оценивали по формуле Дебая—Шерера по линии с максимальной интенсивностью.

Реакцию окисления СО кислородом в избытке водорода проводили на установке проточного типа. Образец (смесь, содержащую 50 мг порошка катализатора и 70 мг кварца фракции 0.10–0.25 мм) помещали в кварцевый реактор (трубка с внутренним диаметром 3 мм) и прокаливали в токе кис-

лорода при 500°С в течение 20 мин. Затем реактор охлаждали до 4°С и заменяли поток кислорода на реакционную смесь с объемным составом 98% H_2 , 1% СО и 1% O_2 . Смесь подавали в реактор со скоростью 20 мл/мин. Активность катализатора оценивали по конверсии СО в С O_2 при разных температурах. Температуру повышали ступенчато с шагом 20°С. Продукты реакции разделяли на колонках с молекулярными ситами 13X и силикагелем и регистрировали с помощью детектора по теплопроводности на хроматографе Кристалл 2000 М ("Хроматек", Россия). Конверсии СО (γ , %) и O_2 (δ , %) определяли из отношений

$$\gamma = ([CO]_{Hay} - [CO]_{KOH}) / [CO]_{Hay} \times 100\%,$$

$$\delta = ([O_2]_{Hay} - [O_2]_{KOH}) / [O]_{Hay} \times 100\%,$$

а выходы продуктов $CO_2(\epsilon)$ и $CH_4(\eta)$ рассчитывали из соотношений

$$\varepsilon = [CO_2]_{\text{кон}} / [CO]_{\text{нач}} \times 100\%,$$
$$\eta = [CH_4]_{\text{кон}} / [CO]_{\text{нач}} \times 100\%,$$

исходя из концентраций $[CO]_{\text{нач}}$, $[CO]_{\text{кон}}$, $[O_2]_{\text{нач}}$, $[O_2]_{\text{кон}}$ и $[CO_2]_{\text{кон}}$, $[CH_4]_{\text{кон}}$ на входе и на выходе из реактора.

Взаимодействие образцов с водородом изучили методом ТПВ- H_2 в потоке смеси 6% H_2 с Ar (30 мл/мин) при нагревании образца со скоростью 5°С/мин от 30 до 700°С. Навеску образца 100 мг помещали в U-образный реактор, прокаливали в потоке кислорода при 500°С в течение 10 мин, охлаждали до 30°С, заменяли поток кислорода на водородную смесь и записывали профиль ТПВ- H_2 , используя детектор по теплопроводности. Образующуюся при восстановлении оксидов воду удаляли с помощью поглотителя $Mg(Cl_4)_2$. Ловушку с поглотителем устанавливали между реактором и детектором. Перед опытом поглотитель обезвоживали в вакууме при P = 0.1 Па и T = 150°C в течение 1 ч. Количество поглощенного водорода определяли по площади пика ТПВ, сопоставляя ее с соответствующей величиной, полученной для стандарта (NiO). Количество, положение и площади пиков в профилях анализировали с помощью программы Origin Pro 2016.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образцов

На рис. 1 приведены дифрактограммы оксида ZrO₂, приготовленного разными методами. Образец, синтезированный из гидроксида, имеет тетрагональную структуру (спектр 1). При разложении соли $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ формируется образец в моноклинной модификации (спектр 2), а в случае разложения соли ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O образуются кристаллиты тетрагональной и моноклинной фазы (спектр 3). На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов (5-15)%CoO/ZrO₂(T + M). Они содержат рефлексы носителей. В дифрактограммах катализаторов (10–15)%CoO/ZrO₂(T + M) также присутствуют рефлексы фазы Со₃О₄ в кубической модификации (К). В табл. 1 указаны межплоскостные расстояния (d, Å), рассчитанные на основании наиболее интенсивных рефлексов (I, %) соответствующих фаз, размер кристаллитов в этих фазах и данные об удельной поверхности образцов (S_{уд}, м²/г). Видно, что в кобальтсодержащих катализаторах структурные параметры носителей и фазы Со₃О₄ близки к та-



Рис. 1. Дифрактограммы образцов ZrO_2 , полученных пиролизом гидроксида (1), солей $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2) и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (3).

2021

Nº 6



Рис. 2. Дифрактограммы оксида Co_3O_4 (*1*) и катализаторов $CoO/ZrO_2(T + M)$ с содержанием оксида кобальта 5 (*2*), 10 (*3*) и 15% (*4*).

ковым для индивидуальных оксидов. Параметры Co_3O_4 несколько отличаются, но находятся в пределах значений 2.43—2.47 Å, характерных для чистого Co_3O_4 по данным [16]. Это свидетельствует о слабом влиянии фаз оксидов друг на друга и локализации оксида кобальта на поверхности носителей. Кристаллиты наибольшего размера (L = 19 нм) присутствуют в оксиде $ZrO_2(M)$. Он обладает наименьшей удельной поверхностью ($S_{ya} = 5 \text{ M}^2/\text{г}$) по сравнению с оксидами ZrO(T) и ZrO(T + M) ($S_{ya} = 130$ и 80 м²/г соответственно),

Образец	$S_{\rm yd,}$	Фазовый состав	Параметры рентгенограмм		Размер кристал-
	м /1		<i>d,</i> Å	I, %	литов, нм
$ZrO_2(T)$	130	Тетрагональная фаза	2.959	100	7.5
$ZrO_2(M)$	5	Моноклинная фаза	3.168	100	19
$ZrO_2(M+T)$	80	Моноклинная и	3.171	97	6
		тетрагональная фаза	2.961	100	8
Co ₃ O ₄	6	Кубическая фаза (шпинель)	2.437	100	20
5%CoO/ZrO ₂ (T)	130	ZrO ₂ (тетрагональная фаза)	2.958	100	8
5%CoO/ZrO ₂ (M)	5	ZrO ₂ (моноклинная фаза)	3.171	100	18
		Со ₃ О ₄ (кубическая фаза)	2.445	13	_
5%CoO/ZrO ₂ (T + M)	70	ZrO ₂ (моноклинная и тетрагональная фазы)	3.171	97	6
			2.9497	100	8
10%CoO/ZrO ₂ (T + M)	69	ZrO ₂ (моклинная и тетрагональная фазы)	3.171	100	6
		Со ₃ О ₄ (кубическая фаза)	2.961	97	9
			2.441	40	_
15%CoO/ZrO ₂ (T + M)	64	ZrO ₂ (моклинная и тетгональная фаза)	3.170	100	6
		Со ₃ О ₄ (кубическая фаза)	2.961	88	7
			2.442	52	6
5%CoO/SiO ₂	195	SiO ₂ (аморфная фаза)	4.044	100	—
		Со3О4 ((кубическая фаза)	2.436	80	10
5%CoO/SiO ₂	46	SiO ₂ (аморфная фаза)	4.044	100	—
		Со3О4 (кубическая фаза)	2.436	67	15

Таблица	1.	Характеристики	образцов
---------	----	----------------	----------

Прочерки означают, что размер кристаллитов не определяли.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

для которых размер кристаллитов составляет 7.5 и 6-8 нм. Изменение содержания оксида кобальта от 0 до 15% в образцах CoO/ZrO(T + M) сопровождается сокращением их удельной поверхности от 80 до 64 м²/г.

Формирование фазы Со₃О₄ в катализаторах зависит от количества катионов кобальта на поверхности и силы взаимодействия между оксидаобразцах 5%CoO/ZrO₂(M) и ми. В (10 -15)%CoO/ZrO₂(T + M) образование фазы Co₃O₄ ожилаемо, так как в них количество катионов кобальта превышает количество ионов на поверхности носителя. В образцах (10 -15)%CoO/ZrO₂(T+M) с $S_{y_{II}} = 64-69 \text{ м}^2/\Gamma$ размер кристаллитов Со₃О₄ (6 нм) меньше, чем у чистого оксида Со₃О₄ (20 нм) и фазы Со₃О₄ в катализаторе 5%CoO/SiO₂ ($S_{\rm vr} = (5-10 \text{ m}^2/\Gamma)$).

Фаза Co_3O_4 легко образуется на инертном носителе SiO₂ с высокой поверхностью (46 и 195 м²/г) даже при содержании 5%CoO. Из-за низкой прочности связи между оксидами скорость агрегации частиц CoO в модификацию Co_3O_4 при 500°С может быть высокой. С другой стороны, фаза Co_3O_4 не наблюдается в образцах 5%CoO/ZrO₂(T + M, T). Вероятно, на указанных носителях агрегация протекает медленнее благодаря сильному взаимодействию между оксидами. В таком случае количество сформировавшихся частиц этой фазы в образцах может быть ниже чувствительности метода РФА.

Таким образом, отсутствие рефлексов фазы Co_3O_4 в дифрактограммах образцов 5%CoO/ZrO₂(T + M, T), небольшой размер кристаллитов фазы Co_3O_4 в (10–15)%CoO/ZrO₂(T + M), по сравнению с таковым для Co_3O_4 и 5%CoO/SiO₂, и сохранение структурных параметров носителей при взаимодействии с оксидом кобальта свидетель-

ствуют о высокой дисперсности оксида кобальта и его стабилизации на поверхности $ZrO_2(T + M, T)$ в результате достаточно сильного взаимодействия между оксидами.

Термопрограммированное восстановление водородом образцов (2.5–15)%CoO/ZrO₂

На рис. 3 приведены профили ТПВ-Н₂ для об-(2.5-15)%CoO/ZrO₂(T разцов +**M**). 5%CoO/SiO₂(46 м²/г) и Co₃O₄. В случае оксида кобальта профиль имеет плечо при 330°С и максимум при $T_{\text{макс}} = 385^{\circ}$ С (кривая δ), что соответствует последовательному восстановлению Со₃О₄ в реакциях: $Co_3O_4 + H_2 = 3CoO + H_2O$ и $CoO + H_2 =$ = Co + H₂O. В первой реакции катионы Co³⁺ в октаэдрической координации восстанавливаются до Co²⁺, а во второй катионы Co²⁺ в тетраэдрической координации восстанавливаются до металлического Со. Водород в этих процессах расходуется в отношении 1 : 3 [17, 18].

В зависимости от метода приготовления, состава катализатора и дисперсности частиц процесс восстановления Co_3O_4 может протекать в одну стадию ($Co^{3+} \rightarrow Co$). Крупные частицы восстанавливаться сразу до металла, а восстановление дисперсного оксида протекает в две стадии, что и имеет место в нашем случае. Пошаговое восстановление также характерно для дисперсного оксида Co_3O_4 , взаимодействующего с носителями $CeO_2 ZrO_2$, TiO₂ [18, 19].

Профиль образца 5%CoO/SiO₂ с плечом при 300° С и максимумом при $T_{\text{маx}} = 330^{\circ}$ С (кривая 5) подобен профилю оксида Co₃O₄ и смещен в область меньших температур на ~40°С. Этот сдвиг объясняется разным размером кристаллитов оксида кобальта в образцах [18]. Кристаллиты Co₃O₄



Рис. 3. Профили ТПВ-H₂ для образцов CoO/ZrO₂(T + M) с содержанием оксида кобальта 2.5 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*), 15% (*4*), образца 5%CoO/SiO₂(46 м²/г) (*5*) и оксида Co₃O₄ (*6*).

Образец	[H ₂] × 10 ³ , моль/г	[H ₂] _p × 10 ³ , моль/г	$T_{\text{макс}}, ^{\circ}\text{C}$	Формы оксида кобальта	[H ₂] × 10 ³ , моль/г	R
5%CoO/ZrO ₂	0.78	0.88	110 283 513	$CoO \rightarrow Co$ $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ $CoO \rightarrow Co$	0.055 0.183* 0.552**	3
10%CoO/ZrO ₂	1.79	1.76	125 288 370 490	$CoO \rightarrow Co$ $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ $Co_3O_4 \rightarrow Co$ $CoO \rightarrow Co$	0.08 0.320* 0.239 1.16**	3.6
15%CoO/ZrO ₂	2.8	2.64	130 220 294 370 473	$CoO \rightarrow Co$ $-***$ $Co_{3}O_{4} \rightarrow CoO$ $Co_{3}O_{4} \rightarrow Co$ $CoO \rightarrow Co$	0.083 0.119 0.62* 0.184 1.80**	2.9

Таблица 2. Общее количество поглощенного H₂ и количества H₂, поглощенного разными формами оксида кобальта, в образцах (5–15)%CoOZrO₂(T + M) в экспериментах TПВ-H₂

Примечание. Звездочками (*) и (**) помечены количества водорода, потраченного при последовательном восстановлении дисперсного оксида Co_3O_4 , протекающем в первой и второй температурной областях соответственно. Их отношение $R = [H_2]^{**}/[H_2]^*$. ***Неидентифицированная форма оксида кобальта.

меньшего размера (10–15 нм) восстанавливаются легче, чем крупные кристаллиты оксида (20 нм). Количество окисленного образцом водорода $[H_2] = 0.82$ моль/г практически совпадает с рассчитанным количеством $[H_2]_p = 0.88$ моль/г, необходимым для полного восстановления нанесенного оксида кобальта до металлического Со при условии, что он весь находится в модификации Co₃O₄. Так как в профиле не зарегистрированы другие пики, то весь нанесенный оксид кобальта присутствует в образце в виде фазы Co₃O₄. Это подтверждает эффективность ее формирования на поверхности инертного SiO₂.

Профили поглощения водорода для образцов (2.5-15)%CoO/ZrO₂(T + M) представлены на рис. 3 кривыми *1*-4. В табл. 2 приведены общие количества поглощенного водорода [H₂] (моль/г) катализаторами (5–15)%CoO/ZrO₂(T + M). Этого достаточно для полного восстановления нанесенного оксида кобальта в модификации Co₃O₄, так как величины [H₂] практически совпадают с рассчитанными затратами [H₂]_р на его восстановление.

Анализ профилей ТПВ-H₂ с помощью программы Origin Pro 2016 свидетельствует о наличии разных форм оксида кобальта в образах (5– 15)%CoO/ZrO₂(T + M). На рис. 4 приведен профиль для катализатора 10%CoO/ZrO₂(T + M) (кривая *I*). В профиле присутствует пик низкой интенсивности при 120°С. В работе [20] его приписали к восстановлению высокодисперсного CoO, сильно взаимодействующего с носителем. Два интенсивных пика поглощения водорода при $T_{\text{мах}} = 280$ и 484°С обусловлены восстановлением оксида Со₃О₄, сильно взаимодействующим с носителем, согласно [19]. На достаточно прочную связь этой формы оксида с носителем указывает температурный интервал ~200°С между стадиями реакции $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+} \rightarrow Co^0$, так как при двухстадийном восстановлении чистого оксида Co₃O₄ он не превышает 100°С, а при его восстановлении в одну стадию интервал уменьшается до нуля. Пик при 370°C характеризует восстановление небольшого количества частиц фазы Co₃O₄, слабо взаимодействующей с носителем. Эта форма оксида соответствует фазе Со₃О₄ в образце, идентифицированной методом РФА. Аналогичные формы оксида кобальта присутствуют и в других образцах. Их количество и активность в реакции окисления водорода зависят от содержания нанесенного оксида. Это видно из данных табл. 2 при сопоставлении количеств поглощенного водорода разными формами оксида кобальта в образцах (5-15)%CoOZrO₂(T + M), которые были определены при интегрировании отдельных пиков в темпера-Так, образец турных областях при $T_{\rm max}$. 5%CoO/ZrO₂(T + M) не содержит фазы Co₃O₄, поскольку в его профиле отсутствует пик при $T_{\text{мах}} =$ = 370°С. Эта фаза присутствует в катализаторах CoO/ZrO₂(T + M), содержащих 10 и 15%CoO. В профилях образцов (5–15)%CoO/ZrO₂(T + M) пики поглошения водорода в областях 250-320 и 300-600°С обусловлены восстановлением дисперсного оксида кобальта, сильно взаимодействующего с носителем. Отношения количеств поглощенного водорода во втором и первом пиках близко к 3, что характерно для восстановления Со₃О₄. Следовательно, дисперсный оксид ко-



Рис. 4. Профили ТПВ-H₂ для образца 10%CoO/ZrO₂(T + M): окисленного (*1*); восстановленного в опыте ТПВ-H₂, а затем окисленного в потоке кислорода при 500°C в течение 20 мин (*2*).



Рис. 5. Зависимости конверсии CO в CO₂ от температуры для окисленных образцов: $ZrO_2(T + M)$ (*1*), $1\%CoO/ZrO_2(T + M)$ (*2*), $5\%CoO/ZrO_2(T + M)$ (*3*), $10\%CoO/ZrO_2(T + M)$ (*4*), 15% CoO/ZrO₂(T + M) (*5*), Co_3O_4 (*6*), $5\%CoO/ZrO_2$ (T) (*7*), $5\%CoO/ZrO_2$ (M) (*8*).

бальта в образцах находится в форме Со₃О₄, что согласуется с результатами работы [19]. На восстановление дисперсного Со₃О₄ расходуется 80-90% поглощенного катализаторами водорода. Остальной Н₂ участвует в восстановлении СоО (110-130°С), фазы Со₃О₄ (370°С) и неидентифицированной формы оксида кобальта (220°С), которая присутствует в образце 15%CoO/ZrO₂(T + M). Пик при ~200°С в профиле ТПВ-Н₂ для аналогичных катализаторов наблюдали в [19]. Он был обусловлен десорбцией оксида азота при разложении следовых количеств соли азотнокислого кобальта в CoO/ZrO₂ из-за неполного превращения этой соли в оксид кобальта при 300°С и исчезал после термообработки образца при 500°С. Поэтому в случае 15%CoO/ZrO₂(T + M), подвергнутого термообработке при 500°С, пик при 220°С следует

отнести к оксиду кобальта. Для выяснения его структуры нужны дополнительные исследования.

На образцах (5–15)%CoO/ZrO₂(T + M) водород окисляется кислородом нанесенного оксида кобальта. В пользу этого утверждения свидетельствует соответствие общего количества кислорода катализаторов, потраченного на окисление водорода, количеству кислорода в нанесенном оксиде кобальта, в составе которого присутствует дисперсный оксид Co₃O₄, сильно взаимодействующий с носителем (80–90%), и высокодисперсный CoO и фаза Co₃O₄ (10–20%). Участие кислорода носителя в окислении водорода маловероятно, так как оксид ZrO₂(T + M) неактивен в этой реакции [21].



Рис. 6. Зависимости конверсии CO (1) и O_2 (2) и выхода продуктов CO₂ (3) и CH₄ (4) от температуры в присутствии катализатора 10%CoO/ZrO₂(T + M) в потоке смеси CO + O_2 + H_2 .

Окисление СО кислородом в избытке водорода на образцах (1–15)%CoO/ZrO₂

На рис. 5 приведены зависимости конверсии CO в CO₂ от температуры $\gamma(T)$, полученные в реакции окисления CO + O₂ в избытке водорода на образцах (1-15)%CoO/ZrO₂(T + M) и оксидах Co_3O_4 и ZrO₂. Видно, что с ростом содержания оксида кобальта в образцах от 0 до 15% конверсия СО увеличивается и смещается в область низких температур (кривые 1-5). Максимальная величина конверсии умах, близкая 100% при 160°C, достигается в присутствии катализаторов (10-15)%CoO/ZrO₂(T + M). При T > 160°С конверсия CO на образце 10%CoO/ZrO₂(T + M) выше, чем на 15%CoO/ZrO₂(T + M). Это может быть связано с уменьшением адсорбции СО при повышении содержания нанесенного СоО в образце [14]. Для оксида Co_3O_4 наблюдается $\gamma_{\text{мах}} = 83\%$ при T == 220°С (кривая 6), а для $ZrO_2(T + M) - \gamma_{Max} = 15-$ 20% при 300-320°С (кривая 1).

Рост конверсии СО в низкотемпературной области (50–200°С), отмечаемый для образцов $(1-15)\%CoO/ZrO_2(T+M)$ по сравнению с чистыми оксидами Co₃O₄ и ZrO₂(T + M), позволяет полагать, что реакция протекает на дисперсном Co₃O₄, взаимодействующем с носителем.

На рис. 5 также сопоставлены зависимости конверсии CO от температуры для образцов 5%CoO/ZrO₂(T), 5%CoO/ZrO₂(M) и 5%CoO/ZrO₂(T + M). Видно, что активность 5%CoO/ZrO₂(T) и 5%CoO/ZrO₂(T + M) высока. Для них значения конверсии близкие к 100% получены в области 160–200°С (кривые *3* и *7*), в то время как в аналогичных условиях конверсия CO на образце 5%CoO/ZrO₂(M) невелика (кривая *8*). Этот показатель достигает максимальной величины 20% при 370°С.

Следовательно, низкотемпературное окисление СО эффективно протекает на дисперсном Co_3O_4 , взаимодействующем с частицами тетрагональной фазы оксида циркония в образцах $CoO/ZrO_2(T + M)$.

Влияние реакций окисления водорода и метанирования на конверсию СО в СО₂

На рис. 6 сопоставлены зависимости конверсий CO и O₂ и выхода продуктов CO₂ и CH₄ от температуры в присутствии самого активного катализатора 10%CoO/ZrO₂(T + M) в потоке смеси $CO + O_2 + H_2$. Так, оксид углерода окисляется кислородом до CO₂ интервале 50-360°С (кривые 1 и 2). Эта реакция протекает со 100% селективностью при температуре 60 до 120°С, поскольку количества расходуемого оксида углерода и кислорода соответствуют стехиометрическим коэффициентам уравнения CO + $0.5O_2 \rightarrow CO_2$. При $T > 120^{\circ}C$ расход кислорода увеличивается и превосходит величину, необходимую для окисления СО, из-за его окислении участия в водорода. В соответствии с данными ТПВ-Н₂ при этих температурах водород окисляется кислородом на дисперсном СоО. При протекании реакции окисления Н2 конверсия СО достигает максимальной величины $\gamma_{\text{мак}} \sim 100\%$ при 160°С и практически не изменяется при повышении температуры до 200°С. В интервале 160−200°С при δ = 100% кислород расходуется полностью в реакциях. Сохранение высоких значений үмак в этих условиях свидетельствует о несущественном влиянии реакции окисления Н₂ на окисление СО, что может быть связано с протеканием реакций на разных центрах. Конверсия СО в СО₂ при 220-260°С снижается (рис. 6, кривые 1, 3) из-за увеличения скорости расходования кислорода на окисление водоро-



Рис. 7. Зависимости выхода продуктов CO₂ (1, 3) и CH₄ (2, 4) от температуры в реакциях окисления CO в CO₂ и метанирования в смеси CO + O₂ + H₂ в присутствии образцов 10%CoO/ZrO₂(T + M) (1, 2) и Co₃O₄ (3, 4).

да по сравнению со скоростью его расходования на окисление СО.

На рис. 7 сопоставлены зависимости выхода продуктов CO₂ и CH₄ от температуры для образцов 10%CoO/ZrO₂(T + M) и Co₃O₄. Видно, что в области температур T > 200°C, когда выход CO₂ становится ниже ~50% (кривые 1 и 3), в газовой фазе появляется метан (кривые 2 и 4). Скорость метанирования на Co₃O₄ выше, чем на 10%CoO/ZrO₂. В присутствии оксида кобальта реакция начинается при ~230°C, при 280°C выход CH₄ достигает 100%. На катализаторе 10%CoO/ZrO₂(T + M) она характеризуется температурами 260 и 360°C соответственно.

Отметим, что метанирование идет при T ниже температур полного восстановления водородом оксида Co_3O_4 и дисперсного Co_3O_4 в катализаторе до металлического кобальта (рис. 3). Известно, что на металлическом Со реакция начинается с диссоциативной адсорбции реагентов СО и H₂ [11]. В нашем случае на частично восстановленных катализаторах процесс, вероятно, протекает при адсорбции СО на катионах Co^{3+} и диссоциации молекул СО и H₂ на катионах Co^{2+} , расположенных рядом с кислородными вакансиями в соответствии с механизмом, предложенным для Co_3O_4 в [22].

Таким образом, в области $220-260^{\circ}$ С конверсия СО в СО₂ на образце 10%CoO/ZrO₂(T + M) понижается в результате конкуренции за кислород в реакциях окисления СО и H₂, а в области $280-360^{\circ}$ С – из-за увеличения расхода СО в реакции метанирования.

Для выяснения природы оксида кобальта, участвующего в реакции окисления СО при низких температурах, была сопоставлена активность окисленного катализатора с активностью образца, подвергнутого восстановительно-окислительной обработке, изменяющей соотношение форм оксида кобальта.

Природа оксида кобальта, участвующего в низкотемпературном окислении CO на катализаторе 10%CoO/ZrO₂(T + M)

На рис. 4 сопоставлены профили ТПВ-Н₂ образца 10%CoO/ZrO₂(T + M): окисленного (кривая 1) и восстановленного в опыте $T\Pi B-H_2$, а затем окисленного в потоке кислорода при 500°С в течение 20 мин (кривая 2). Видно, что в профиле 2 пик восстановления СоО смещается от 120 до 140°С, и практически отсутствует пик при 280°С, соответствующей восстановлению высокодисперсного Со₃О₄ в СоО. Увеличивается интенсивность пика при 370°С, связанного с восстановлением фазы Co₃O₄. Наблюдаемое плечо 310-320°C может быть обусловлено двухстадиным восстановлением частиц фазы Со₃О₄. Количество поглошенного водорода в пике при 370°С возрастает от 0.24×10^{-3} до 0.8×10^{-3} моль/г. Понижается интенсивность пика при 480°С, характеризующего восстановление CoO (0.88×10^{-3} моль/г). Общее количество водорода, потраченного на восстановление оксида кобальта до металла в окисленном образце (1.8×10^{-3} моль/г), выше, чем для образца, подвергнутого восстановительно-окислительной обработке (1.68 \times 10⁻³ моль/г). Это различие можно объяснить образованием при ТПВ небольшого количества цирконата кобальта, восстановление которого происходит при высоких температурах, как было отмечено в [20].

Таким образом, в результате восстановительно-окислительной обработки дисперсный оксид



Рис. 8. Зависимость конверсии CO в CO₂ от температуры на окисленном образце 10%CoO/ZrO₂(T + M) (*1*), на образце 10%CoO/ZrO₂(T + M), подвергнутом восстановительно-окислительной обработке (*2*), и на окисленном образце 5%CoO/SiO₂(46 m²/r) (*3*).

 Co_3O_4 в образце трансформируется в фазу $Co_3O_4(370^{\circ}C)$ и оксид CoO(484°C).

На рис. 8 приведены зависимости конверсии СО в СО₂ от температуры в реакции окисления СО + О₂ в избытке водорода для окисленного 10%CoO/ZrO₂(T + M) (кривая *1*), окисленного в кислороде 10%CoO/ZrO₂(T + M) после его восстановления в опыте ТПВ-Н₂ (кривая 2) и окисленного 5%CoO/SiO₂(46 м²/г) (кривая 3). Видно, что наибольшая конверсия СО в СО₂, близкая 100% (160-200°С), достигается на окисленном катализаторе, содержащем дисперсный Со₃О₄. Конверсия понижается до 69% (220°С) на образце. подвергнутом восстановительно-окислительной обработке, в результате трансформации дисперсного оксида Со₃О₄ в менее активные, согласно данным ТПВ-Н₂, фазы Со₃О₄ и СоО. Следовательно, дисперсный Со₃О₄ ответственен за активность катализатора при низких температурах.

Окисление СО при 220°С на образце 10%СоО/ZrO₂, подвергнутом восстановительноокислительной обработке, вероятно, протекает на фазе Co₃O₄, в которой прочность связи кислорода меньше, чем в оксиде CoO. Зависимость конверсии СО в CO₂ от температуры на фазе Co₃O₄ в окисленном образе 5%CoO/SiO₂(46 м²/г) (кривая *3*) имеет тот же вид, что и кривая *2*. Кривые 2 и 3 характеризуются одинаковыми температурами $T_{50} = 190$ °С и $T_{3кc} = 220$ °С, при которых значения конверсии достигают 50% и экстремальных величин – 69 и 80% соответственно. Это также свидетельствует в пользу активности частиц фазы Co₃O₄ в образце 10%CoO/ZrO₂(T + M) в окислении СО при 190–220°С. Таким образом, окисление CO в CO₂ в потоке смеси CO + O₂ + H₂ при низких температурах (50–200°C) на катализаторе 10%CoO/ZrO₂(T + M) протекает на дисперсном оксиде Co₃O₄, взаимодействующим с кристаллитами тетрагональной модификации носителя. В низкотемпературной области активность фазы Co₃O₄ в чистом оксиде и образце 5%CoO/SiO₂ невысока. Она достигает значений $\gamma_{max} = 69$ и 80% только при 220°C.

О механизме реакции окисления СО при низких температурах в смеси СО + O₂ + H₂ на кобальтсодержащих катализаторах

Среди исследованных образцов (1 -15)%CoO/ZrO₂(T + M), Co₃O₄, ZrO₂(T + M) и 5%CoO/ZrO₂(M), в реакции окисления CO в CO₂ в смеси CO + O₂ + H₂ самой высокой активностью обладает образец 10%CoO/ZrO₂(T + M). В его присутствии $T_{50} = 120^{\circ}$ С при 100% селективности (рис. 5 и 6). Конверсия СО в СО₂, близкая к 100%, достигается при 160-200°С, содержание СО на выходе составляет ~10 м. д. Выход СО₂ в области 220-260°С понижается в результате конкуренции за кислород в реакциях окисления СО и H₂, а выше 260°С – из-за увеличения расхода СО в реакции метанирования.

На образце 10%CoO/ZrO₂(T+M) CO окисляется в температурном окне 50-360°C, которое значительно шире того, что наблюдается для фазы оксида Co₃O₄ (120–260°C). Такое расширение температурного окна обусловлено тем, что дисперсный оксид Co₃O₄ на частицах ZrO₂(T) обладает высокой активностью при низких температурах, а также демонстрирует низкую активностью при высоких температурах в реакциях окисления водорода и метанирования по сравнению с активностью в окислении СО (рис. 5 и 6).

Мы полагаем, что на поверхности кристаллитов $ZrO_2(T)$ присутствуют кластеры ($Co_x^{3+}Co_y^{2+}O_z^{2-}$) с активным кислородом. Они имеют искаженную структуру Со₃О₄ в результате их сильного взаимодействия с носителем. Энергия связи такого кислорода меньше, чем у кислорода в фазе Co_3O_4 [23, 24]. С этим связана высокая активность кластеров в окислении СО по сравнению с таковой фазы Со₃О₄ в чистом оксиде и в катализаторе 5%CoO/SiO₂. В пользу этого свидетельствует уменьшение активности образца 10%CoO/ZrO₂, после его восстановительно-окислительной обработки, в результате которой кластеры превращаются в менее активные частицы фазы Со₃О₄, слабо взаимодействующие с носителем. Присутствующие в образце частицы СоО, вероятно, неактивны в окислении СО, так как обладают высокой прочностью связи кислорода, обусловленной сильным взаимодействием с носителем (рис. 4 и 8).

Активность образцов (1-15)%CoO/ZrO₂(T + M) в реакции окисления CO в CO₂ в смеси CO + O_2 + H_2 коррелирует с их активностью в хемосорбции СО, изученной в [14]. Так, активность в хемосорбции и окислении СО повышается с увеличением содержания оксида кобальта в образцах $CoOZrO_2(T, T + M)$, в то время как активность образцов CoO/ZrO₂(M) в этих реакциях низкая. Следовательно, хемосорбция и окисление СО протекают на одних и тех же кластерах Со₃О₄. В этом случае зависимость конверсии СО в СО₂ от температуры можно объяснить температурной зависимостью разложения карбонатов, образующихся с участием кислорода кластеров и газовой среды. Вклад в реакцию карбонатов, формирующихся на поверхности носителя, будет незначительным из-за их низкой концентрации и высокой температуры разложения согласно [14] и данным рис. 5.

Так, в начале хемосорбции СО окисляется кислородом центров окисления в кластерах Со₃О₄ с формированием монодентатных карбонатов. Увеличение содержания оксида кобальта в кластерах понижает температуру разложения карбонатов от 400 до 300°С вследствие уменьшения энергии связи кислорода, участвующего в окислении СО. Образование карбонатов сопровождается восстановлением катионов оксида кобальта. При взаимодействии СО с центрами адсорбции – Co^{2+} , Co^+ и Co^0 – формируются карбонильные комплексы. Прочно связанные молекулы СО в карбонильных комплексах окисляются кислородом газовой фазы при 20°C, образуя монодентатные карбонаты с низкой температурой разложения — 100 и 180°С. Параллельно с окислением карбонилов окисляется катализатор: атомами кислорода залечиваются вакансии в кластерах, появившиеся при формировании карбонатов с участием кислорода кластеров. Это приводит к уменьшению энергии связи кислорода в карбонатах на центрах окисления и снижению их температуры разложения от 300 до 260°С. Отметим, что окисление кислородом при 20°С кластеров и карбонилов протекает более эффективно, чем только окисление кластеров, восстановленных под действием СО.

Таким образом, зависимость конверсии СО в CO_2 от температуры в области 50–200°С обусловлена маршрутом образования карбонатов при окислении карбонилов кислородом газовой фазы. При T > 200°С в условиях конкуренции за кислород в реакциях окисления СО и H_2 процесс окисления СО протекает по маршруту, в котором карбонаты формируются с участием кислорода кластеров. Стадии разложения карбонатов с десорбцией CO_2 являются лимитирующими, поскольку стадии их возникновения при адсорбции СО и O_2 следует считать быстрыми — они протекает при 20°С.

По адсорбционным данным можно оценить количество катионов кобальта в кластере. Если все нанесенные катионы кобальта образуют на поверхности кластеры одного химического и количественного состава, и на каждом из них окисляется три молекулы СО и формируется три карбонильных комплекса на Co^{2+} , Co^+ и Co^0 , то отношение количества нанесенных катионов к количеству адсорбированных молекул СО дает число катионов в кластере. Так, в образце 10%CoO/ZrO₂(T + M) содержатся катионы кобальта в концентрации $1.2 \times 10^{19} \,\mathrm{m}^{-2}$, и на нем адсорбируется $0.19 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$ молекул СО согласно [14]. Значит, в среднем на одно адсорбционное место приходится ~6 катионов кобальта, а в шести центрах адсорбции их число должно составлять не меньше 36.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РФА и ТПВ-H₂ изучены образцы (5-15)%CoO/ZrO₂(T + M). 80–90% содержащегося в них оксида кобальта находится в виде частиц дисперсного Co₃O₄, взаимодействующего с носителем (кластеров Co_x³⁺Co_y²⁺O_z²⁻), а остальная его часть (10–20%) образует частицы фазы Co₃O₄ и высокодисперсного CoO.

Наибольшей активностью в реакции окисления CO в CO₂ в присутствии водорода обладают образцы (10 и 15)%CoO/ZrO₂(T+M) при $T_{50} = 120^{\circ}$ C. Величина конверсии CO в CO₂ близкая к 100% наблюдается на катализаторе 10%CoO/ZrO₂(T + M) в области 160–200°C. При 220–260°C конверсия

понижается в результате конкуренции за кислород в реакциях окисления СО и H_2 , а при 280—360°С — из-за увеличения расхода СО в реакции метанирования.

Окисление СО в области 50–200°С протекает на кластерах $Co_x^{3+}Co_y^{2+}O_z^{2-}$, локализованных на частицах фазы $ZrO_2(T)$. В этих условиях фаза Co_3O_4 в чистом оксиде и в катализаторах $CoO/(SiO_2, ZrO_2(M))$ обладает низкой активностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема V.46. 13, 0082-2014-0007, №АААА-А18-118020890105-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ола Д., Гепперт А., Прокаш С.* Метанол и энергетика будущего, когда закончатся нефть и газ. Москва: Бином, 2009. 237 с.
- 2. *Mishra A., Prasad R.* // Bull. Chem. React. Eng. & Catal. 2011. V. 6. № 1. P. 1.
- 3. Royer S., Duprez D. // ChemCatCem. 2011. V. 3. P. 24.
- Lu J., Wang J., Zou Q., Zhao Y., Fang J., He S., He D., Luo Y. // J. Alloys Comp. 2019. V. 784. P. 1248.
- Kim H.J., Lee G., Jang M.G., Noh K.J., Han L.W. // J. ChemCatChem. 2019. V. 11. № 9. P. 2288.
- Malwadkar S., Bera P., Satyanarayana C.V.V. // J. Rare Earth. 2020. V. 38. P. 941.
- Gomez L.E., Tiscornia I.S., Boix A.V., Miro E.E. // Appl. Catal. A: General. 2011. V. 401. P. 124.
- 8. Jansson J. // J. Catal. 2000. V. 194. P. 55.

- Jansson J., Palmqvist A.E.C., Fridell E., Skoglundh M., Osterlund L., Thornahlend P., Langer V. // J. Catal. 2002. V. 2011. P. 387.
- Feng Y., Li L., Niu S., Qu Y., Zhang Q., Li Y., Zhao W., Li H., Shi J. // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 111– 112. P. 461.
- Nyathi T.M., Ficher N., York A.P.E., Morgan D.G., Hutchings G.J., Gibson E.K., Wells P.P., Catlow C.R.A., Caeys M. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 7166.
- 12. Zhao Z., Yung M.M., Ozkan U.S. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 1465.
- Yung M.M., Zhao Z., Wood M.P., Ozkan U.S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. V. 279. P. 1.
- Ильичев А.Н., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 315.
- 15. *Jung K.T., Bell A.T.* // Top. Catal. 2002. V. 20. № 1–4. C. 97.
- Powder Diffraction Fale. Alphabetical Indoxos. Inorganic phases, JCPDS, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1983.
- 17. Liotta L.F., Carlo G.D., Pantaleo G., Venezia A.M., Deganelo G. // Appl. Catal. B: Environ. 2006. V. 66. P. 217.
- Arango-Diaz A., Cecilia J.A., Marrero-Jerez. J., Nunez P., Jimenez-Jimenez J., Rodriguez-Castellon E. // Ceramic Int. 2016. V. 42. P. 7462.
- Yung M.M., Holmgreen E.M., Ozkan U.S. // J. Catal. 2007. V. 247. P. 356.
- Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Сильченкова О.Н., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 317.
- 21. Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Федорова Ю.Е., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 654.
- 22. . *Zhu H., Razzag R., Jiang L., Li C. //* Catal. Commun. 2008. V. 23. P. 43.
- 23. Yu K., Lou L. Liu S., Zhou W. // Adv. Sci. 2020. V. 7. P. 1
- 24. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва: Академкнига, 2004. 679 с.

The Nature of the Activity of CoO/ZrO₂ Catalysts in the Oxidation Reaction with Oxygen in Excess of Hydrogen

A. N. Il'ichev^{1,} *, M. Ya. Bykhovsky¹, Z. T. Fattakhova¹, D. P. Shashkin¹, and V. N. Korchak¹ ¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia *e-mail: Ilichev-alix@yandex.ru

The catalysts of (5-15)%CoO/ZrO₂(T + M) were studied by the methods of XRD and TPR-H₂. It was found that in the oxidized samples, 80–90% of cobalt oxide is present in the form of highly dispersed Co₃O₄ inter-

acting with the carrier $(Co_x^{3+}Co_y^{2+}O_z^{2-}$ clusters), and the rest of it (10-20%) is in the Co_3O_4 phase and dispersed CoO. The most active in the CO-to-CO₂ oxidation reaction were CoO/ZrO₂(T + M) samples containing 10 and 15\% cobalt at $T_{50} = 120$ °C. The conversion of CO to CO₂ close to 100% is observed at 10%CoO/ZrO₂ (T + M) at 160-200°C. This indicator decreases at 220-260°C as a result of competition for

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

ИЛЬИЧЕВ и др.

oxygen in the oxidation reactions of CO and H_2 , and at $280-360^{\circ}C$ – due to an increase in the consumption of CO in the methanation reaction. CO oxidation in the region of $50-200^{\circ}C$ occurs on clusters localized on $ZrO_2(T)$ particles. Under these conditions, the Co_3O_4 phase in pure oxide and in catalysts of $5\%CoO/(SiO_2, ZrO_2(M))$ has low activity. The dependence of the CO conversion on temperature is discussed on the basis of data on the properties of adsorption complexes formed with the participation of oxygen clusters and the gas phase. **Graphical abstract**



Keywords: oxides, CoO/ZrO_2 catalysts, low-temperature oxidation of CO in a mixture of $CO + O_2 + H_2$

УДК 542.943.7:546.11:546.655:546.73

СИНЕРГИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ КОБАЛЬТА И ЦЕРИЯ В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ СО НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ Со/Ce/ZSM-5

© 2021 г. И.А. Иванин^{а, *}, И. Н. Кротова^а, О. В. Удалова^b, К. Л. Занавескин^с, М. И. Шилина^{а, **}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия ^bФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, просп. Косыгина, 4, к. 1, Москва, 119991 Россия ^cИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, ГСП-1, 119991 Россия *e-mail: ivanin.post@gmail.com **e-mail: mish@kinet.chem.msu.ru Поступила в редакцию 04.06.2021 г. После доработки 28.07.2021 г.

Серия моно- и биметаллических кобальт-цериевых катализаторов на основе цеолита ZSM-5 с различным силикатным модулем (SiO₂/Al₂O₃ = 30, 55, 80) синтезирована методом пропитки по влагоемкости. Атомное отношение металлов (Co + Ce)/Al в биметаллических образцах находилось в пределах 0.5–1.5. В полном и селективном окислении CO в избытке водорода (CO-PROX) проявляется синергизм каталитического действия кобальта и церия в полученных композитах. Наибольшей активностью обладают катализаторы, в которых атомное соотношение Co и Ce близко к 3. Конверсия CO в реакции CO-PROX достигает в этих случаях 95% при 190–200°С. С использованием методов ПЭМ, СЭМ, а также ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного CO, включая исследования *in situ* процессов восстановления под действием CO, показано, что ключевую роль в реакциях окисления играют оксокатионы кобальта и смешанные оксокатионы кобальта и церия, расположенные в обменных позициях цеолита. Достижению оптимального баланса между высокой активностью Co/Ce-катализаторов в окислении CO и селективностью образования CO₂ в присутствии водорода способствует использование цеолита с SiO₂/Al₂O₃ = 55.

Графический реферат



Ключевые слова: катализ, ZSM-5, кобальт, церий, CO-PROX, ИК-спектроскопия ДО адсорбированного СО

DOI: 10.31857/S0453881121060083

1. ВВЕДЕНИЕ

Процесс селективного окисления СО в присутствии водорода (CO-PROX) на сегодняшний день рассматривается с практической и экономической точек зрения как наиболее простой и эффективный подход для удаления СО из потока водорода, что позволяет получать высокочистый водород для работы топливных элементов с протонообменными мембранами [1]. В этом процессе возможно параллельное протекание окисления CO и водорода, чему способствует конкурентная адсорбция CO и H_2 на поверхности катализатора и близкие значения энтальпий реакций:

$$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$$
, $\Delta H_{298} = -283$ кДж/моль, (I)

 $H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O, \Delta H_{298} = -242$ кДж/моль. (II)

Таким образом, необходимо достичь высокой скорости окисления СО при умеренной температуре и с высокой селективностью, избегая побочных реакций окисления водорода и метанирования [1, 2].

Часто для селективного окисления СО используют катализаторы, содержащие нанесенные благородные металлы (Pt [3, 4], Rh, Ru, Ir [3], Au [5], Pd [6]). В последнее время внимание исследователей привлекают более доступные и дешевые альтернативы – системы на основе оксидов переходных металлов, особенно – Со [2, 7–12] и Си [1, 13-17]. По данным [18] наночастицы чистого Со₃О₄, подвергнутого восстановительной предобработке, демонстрируют высокую эффективность в реакции CO-PROX. На активность и селективность систем на основе оксидов переходных металлов большое влияние оказывает взаимодействие между нанесенными частицами и носителем, например, Al₂O₃ [12]. Значительный интерес представляют каталитические системы, в которых осуществляется взаимодействие частиц Co_3O_4 или CuO с оксидом церия CeO₂, который в отличие от Al₂O₃ способен к обратимому восстановлению-окислению в условиях протекания каталитической реакции. Так, системы CuO/CeO2 почти не уступают, а в некоторых случаях и превосходят благородные металлы по каталитическим характеристикам в процессе PROX [19, 20]. Это объясняется высокой кислородной емкостью таких систем, легкостью восстановления $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$, а также синергическим взаимодействием Cu-Ce. В системах Со₃О₄-СеО₂, также как и в системах CuO-CeO₂, наблюдается эффект синергизма: так, по данным [2] температура 90% конверсии СО составила 170°С на Со₃О₄ и 142°С на 10% CeO_2 -Co₃O₄, а скорость реакции при 70°C в присутствии СеО2-Со3О4 оказалась более чем в 2.5 раза выше по сравнению с Со₃О₄. Синергическое взаимодействие Со-Се на поверхности приводит к увеличению количества ионов Со³⁺, которые, как считается, ответственны за каталитическую активность в окислении СО [7]. К недостаткам систем на основе оксидов кобальта относят их относительно низкую стабильность, а также невысокую селективность в процессах PROX [2, 7, 8]. Одной из причин нестабильной работы считают сильную адсорбцию молекул CO_2 на ионах Co^{2+} , препятствующую их обратному окислению в Co^{3+} кислородом газовой фазы или решеточным кислородом CeO_2 , что приводит к разрыву каталитического цикла и дезактивации катализатора [21].

Известно, что цеолиты могут способствовать стабилизации нетипичных степеней окисления переходных металлов и созданию активных центров, не характерных для оксидных систем [22-24]. В ряде работ сообщается о высокой активности катализаторов на основе цеолитов, модифицированных переходными металлами, в окислении СО кислородом при отсутствие водорода [25, 26]. Недавно мы показали [27], что катализатор на основе Со-модифицированного цеолита ZSM-5 оказывается более активным и стабильным в окислении СО по сравнению с нанесенным Со₃О₄. Ключевую роль в адсорбции и окислении СО на таком катализаторе играют оксокатионы кобальта $[Co_{x}O_{y}]^{n+}$ (*n* = 1, 2), содержащие Co(III). Биметаллические системы на основе Си-Ce/ZSM-5 [26] и Co-Ce/ZSM-5 [28] обладают высокой активностью в окислении СО в отсутствие водорода, значительно превосходя монометаллические аналоги. С применением различных физико-химических методов мы продемонстрировали [28], что синергизм в каталитическом действии кобальта и церия в модифицированных цеолитах обусловлен взаимодействием между оксокатионами двух металлов в каналах цеолита или даже с образованием новых Со-Се-содержащих структур.

Цель настоящей работы — выяснить возможность использования каталитических систем на основе цеолитов ZSM-5, модифицированных кобальтом и церием, в процессе селективного окисления CO-PROX в избытке H_2 и установить роль оксокатионных комплексов в этой реакции. Состав приготовленных катализаторов был выбран так, чтобы атомное отношение (Co + Ce)/Al не превышало 1. В этом случае формирование и возможное участие в катализе оксидных частиц на поверхности цеолита минимизируется. В то же время количество оксокатионных структур в катализаторах близкого состава можно варьировать путем изменения силикатного модуля исходного носителя.

С применением метода ИК-спектроскопии адсорбированных молекул, включая термо-восстановление *in situ* под действием СО, мы показали, что оксокатионные Со и Се структуры проявляют высокую каталитическую активность не только по отношению к СО, но и к H₂. Соблюде-

Сокращения и обозначения: CO-PROX – процесс селективного окисления CO в избытке водорода; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; АЭС – атомно-эмиссионной спектроскопия; ЭДА – энергодисперсионный анализ; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ДО – диффузное отражение.

Οδηγορι	Содержание мет	аллов, ммоль/г ^а	M/AL or ⁶		
Oopasei	Co Ce				
2Ce/Z-30	0	0.14	0.14	1	
2Co/Z-30	0.34	0	0.33	0	
2Co/2Ce/Z-30	0.34	0.14	0.5	0.3	
2Ce/Z-55	0	0.14	0.25	1	
2Co/Z-55	0.34	0	0.6	0	
4Ce/1.7Co/Z-55	0.29	0.29	1	0.5	
1.7Co/4Ce/Z-55	0.29	0.29	1	0.5	
1.7Co/2Ce/Z-55	0.29	0.14	0.75	0.33	
2.5Co/2Ce/Z-55	0.42	0.14	1	0.25	
4Co/2Ce/Z-55	0.68	0.14	1.4	0.17	
2Co/1.6Ce/Z-80	0.34	0.11	1.1	0.25	
2.7Co/2.1Ce/Z-80	0.46	0.15	1.5	0.25	

Таблица 1. Состав приготовленных катализаторов

^а По данным АЭС. ⁶ M/Al = (Co + Ce)/Al.

ние баланса между активностью катализатора и селективностью окисления СО возможно за счет использования Со–Се-цеолита ZSM-5 с отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 55$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты

Цеолиты NH₄ZSM-5 ("Zeolyst") с разным силикатным модулем (SiO₂/Al₂O₃ = 0; 55; 30) и удельными поверхностями (425, 425 и 405 м²/г соответственно) прессовали в таблетки, которые затем измельчали. Использовали гранулы диаметром 0.4–0.8 мм. Для получения водородной формы исходный цеолит прокаливали при 550°C в токе воздуха в течение 8 ч. Тетрагидрат ацетата кобальта(II) Co(CH₃COO)₂ · 4H₂O (х. ч., "Иреа 2000") и гексагидрат нитрата церия(III) Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (99%, "Aldrich") применяли без дополнительной очистки.

2.2. Приготовление катализаторов

Синтез монометаллических образцов Co/ZSM-5 осуществляли методом пропитки по влагоемкости. Навеску ацетата кобальта растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, полученным раствором пропитывали гранулы прокаленного цеолита. Сушили при комнатной температуре в течение суток, затем в печи при 120°C в течение 8 ч. После этого образцы прокаливали в токе воздуха при 450°C в течение 3 ч.

Синтез монометаллических образцов Ce/ZSM-5 проводили аналогично, но вместо ацетата кобальта использовали нитрат церия. Для приготовления биметаллических катализаторов Co/Ce/ZSM-5 гранулы прокаленного HZSM-5 вначале пропитывали раствором нитрата церия, сушили при комнатной температуре в течение суток, затем в печи при 120°C в течение 8 ч. После этого выполняли пропитку раствором ацетата кобальта и термообработку как описано выше для получения Co/ZSM-5.

Образец 4Ce/1.7Co/Z-55 готовили по аналогичной методике, однако порядок введения металлов был обратным описанному выше: вначале пропитывали раствором ацетата кобальта, а затем раствором нитрата церия.

2.3. Анализ образцов

2.3.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Состав катализаторов определяли методом атомноэмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС) на спектрометре iCAP 6300 Duo ("Thermo Fisher Scientific", США); результаты представлены в табл. 1. Удельную поверхность образцов измеряли на приборе Autosorb 1-C/TCD/MS ("Quantachrome", США) по адсорбции азота при –196°С по методу БЭТ. Перед измерением образцы дегазировали в течение 3 ч при 250°С. Для измерения объема микропор использовали метод t-plot.

2.3.2. Сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия. Исследование поверхности катализаторов методом СЭМ проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6000 NeoScope ("JEOL", Япония) со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Изображения регистрировали в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 10-15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах).

Микроструктуру образцов методом ПЭМ исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F/UHR ("JEOL", Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы диспергировали в этаноле ультразвуковой обработкой и наносили на медную сетку с углеродным покрытием. ЭДА и элементное картирование проводили с помошью рентгеновского спектрометра JED-2300 ("JEOL", Япония). Межплоскостные расстояния измеряли путем Фурье-преобразования ПЭМ-изображений высокого разрешения, содержащих видимые области упорядоченных атомов. Данную процедуру осуществляли с использованием программы ImageJ [29].

2.3.3. ИК-спектроскопические исследования. Исследования методом Фурье ИК-спектроскопии лиффузного отражения (ДО) выполняли на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 ("Люмэкс-Сибирь", Россия), снабженном приставкой ДО, в диапазоне 6000-900 см⁻¹. ИК-спектры ДО образцов с величиной гранул 0.4-0.8 мм регистрировали в кварцевых кюветах, оснащенных отростком с оптическим окошком из фторида кальция, при комнатной температуре. Образцы подвергали предварительной термовакуумной обработке: нагревали при вакуумировании до остаточного давления 1×10^{-3} кПа до 200° С и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин, затем поднимали температуру до 400°С и выдерживали при ней в течение 100 мин. После охлажления закрытую кювету отсоединяли от вакуумной установки и регистрировали опорный спектр. Далее образцы снова подсоединяли к вакуумной установке и подавали в кювету определенный объем СО при измеренном давлении (для адсорбции малых количеств СО, 5-25 мкмоль/г), либо отбирали газ при равновесном давлении (0.2-0.67 кПа). Отбор СО проводили с использованием низкотемпературной ловушки из жидкого N₂ для предотвращения возможного попадания примесей воды и СО₂. После регистрации спектра образец вакуумировали и повторяли адсорбцию СО, переходя от меньших количеств СО к бо́льшим.

2.4. Каталитические испытания

Реакцию каталитического окисления монооксида углерода осуществляли в проточном режиме в кварцевом реакторе при температурах 50-250°C и атмосферном давлении циклами нагреванияохлаждения (2-4 цикла). Порцию катализатора 250 мг (гранулы 0.4-0.8 мм) смешивали с 250 мг кварцевого песка и помещали на сетку реактора с внутренним диаметром 6 мм. Карман с термопа-

рой располагался в слое катализатора, температуру измеряли с помощью измерителя температур "Овен" (Россия). Температуру регулировали с помощью программатора Ursamar-RK42 (Германия). Образцы предварительно прогревали в потоке Не при 450°С в течение 60 мин. Изменение температуры проводили с шагом 20°С и выдерживали при каждом значении в течение 20 мин. Точность поддержания заданной температуры составляла 1°С.

Окисление СО исследовали как в отсутствие водорода (состав исходной смеси: 1 об. % СО, 1 об. % O₂, 98 об. % Не), так и в его присутствии (1 об. % CO, 1 об. % О2, 98 об. % H2). Анализ состава газовой смеси на выходе реактора осушествляли с помошью хроматографа Кристалл 2000 ("Хроматек", Россия) с детектором по теплопроводности. Для оценки каталитической активности образцов использовали две характеристики: температуру достижения 50% конверсии СО $(T_{50}, °C)$ и кажущуюся скорость реакции r (моль $\Gamma_{\kappa a \tau}^{-1}$ c⁻¹) при определенной температуре. Ка-

жущуюся скорость реакции вычисляли по формуле:

$$r = \frac{N_{\rm CO} \times X_{\rm CO}}{m_{\rm kar}}$$

где $N_{\rm CO}$ – скорость потока CO на входе реактора (моль/с), $X_{\rm CO}$ – конверсия CO, $m_{\rm kar}$ – масса катализатора в реакторе. В свою очередь, конверсию СО находили по формуле:

$$X_{\rm CO} = \frac{\left[\mathrm{CO}\right]_{_{\rm BX}} - \left[\mathrm{CO}\right]_{_{\rm BMX}}}{\left[\mathrm{CO}\right]_{_{\rm BX}}} \times 100\%,$$

где [CO]_{вх} и [CO]_{вых} – концентрации CO (об. %) на входе и выходе реактора соответственно.

Селективность окисления СО в СО2 рассчитывали по формуле:

$$S_{\rm CO} = \frac{X_{\rm CO}}{2X_{\rm O_2}} \times 100\%$$

где X_{CO} – конверсия CO, X_{O_2} – конверсия O₂.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Серию катализаторов приготовили согласно методике, описанной в Экспериментальной части. Состав полученных образцов указан в табл. 1. Содержание кобальта и церия, силикатный модуль использованного цеолита и порядок введения компонентов отражены в обозначении образца: например, образец 1.7Со/4Се/Z-55 содержит 1.7 мас. % Со и 4 мас. % Се, для приготовления применяли цеолит с отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 55$; сначала вводили церий, а затем кобальт. Образец 4Ce/1.7Co/Z-55 отличается обратным порядком введения компонентов.

760

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ Nº 6 2021 том 62

3.1. Анализ катализаторов

3.1.1. Текстурные характеристики и морфология. На рис. 1 приведены микрофотографии ПЭМ биметаллического образца 2.5Co/2Ce/Z-55. На изображениях наблюдаются небольшие темные пятна, соответствующие оксидным частицам размером в несколько нанометров, расположенным на поверхности кристаллов цеолита (рис. 1а). Измеренные на изображениях высокого разрешения (рис. 16 и 1в) межплоскостные расстояния 3.2 ± 0.1 Å соответствуют кристаллографическим плоскостям (111) структуры оксида церия CeO₂, а 2.9 ± 0.1 Å и 4.7 ± 0.1 Å – плоскостям (220) и (111) кристаллов оксида кобальта Co₃O₄. Частицы Co₃O₄ склонны скапливаться в определенных местах поверхности и образовывать агрегаты (рис. 1в).

Элементное картирование поверхности катализаторов выполнено методами СЭМ-ЭДА и ПЭМ-ЭДА. На рис. 2 для примера приведены СЭМ- и ПЭМ-изображения поверхности образца 2.5Co/2Ce/Z-55 и соответствующие им карты распределения элементов. Из рис. 2а–2г видно, что в масштабах одной гранулы катализатора по данным СЭМ-ЭДА кобальт (рис. 2в) и церий (рис. 2г) распределены равномерно по всей поверхности образца.

Аналогичный вывод следует также из данных ПЭМ-ЭДА (рис. 2ж, 2з), где локализацию элементов на отдельных участках поверхности можно увидеть уже на уровне индивидуального кристалла цеолита. Как видно, распределение модифицирующих добавок Со и Се по поверхности катализатора в целом равномерное и совпадает с таковым алюминия (рис. 2е). Таким образом, метод последовательной пропитки по влагоемкости позволяет равномерно нанести металлы на поверхность катализатора и создать условия для их контакта. Небольшие локальные неоднородности, связанные, по-видимому, со скоплением оксидных частиц в некоторых местах поверхности, практически совпадают на картах кобальта и це-





Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ образца 2.5Со/2Се/Z-55.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021



Рис. 2. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ в режиме темного поля (д) образца 2.5Co/2Ce/Z-55 и соответствующие карты распределения элементов: Al (б), Co (в), Ce (СЭМ) (г), Al (е), Co (ж), Ce (ПЭМ) (з).

рия, что также говорит о возможности их тесного контакта.

В табл. 2 приведены текстурные характеристики образцов, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота. Как видно из табл. 2, введение 2–4 мас. % церия в цеолиты Z-30 и Z-55 практически не приводит к изменению внутренней поверхности и объема микропор исходных носителей. Это может быть связано с тем, что только некоторая часть катионов церия занимает ионообменные позиции цеолита; остальная часть откладывается на внешней поверхности в виде оксидных наночастиц, что подтверждается данными ПЭМ. При введении 2–2.5 мас. % кобальта внутренняя поверхность и объем микропор образцов заметно сокращаются, что указывает на
Состав	Поверхность (БЭТ), м ² /г	Поверхность (внешн.), м ² /г	Поверхность (внутр.), м ² /г	Объем микропор, см ³ /г
HZ-30	417	19	398	0.161
2Ce/Z-30	418	23	395	0.160
2Co/Z-30	383	13	371	0.147
2Co/2Ce/Z-30	374	22	352	0.139
HZ-55 ^a	409	45	364	0.153
$4Ce/Z-55^{a}$	398	37	361	0.152
1.7Co/Z-55 ^a	383	38	345	0.146
2.5Co/2Ce/Z-55 ^a	371	44	327	0.138
HZ-80	457	37	419	0.174
2.7Co/2.1Ce/Z-80	475	29	446	0.178

Таблица 2	. Текстурные	характеристики	катализаторов по данным	низкотемпературной адсорбции азота
-----------	--------------	----------------	-------------------------	------------------------------------

^а Данные работы [28].

протекание при синтезе Co/Z обменных процессов с формированием катионов и оксокатионов кобальта в каналах цеолита. В случае биметаллических образцов, содержащих Со и Се, уменьшение внутренней поверхности и объема микропор происходит в еще большей степени. Например, для цеолита Z-30 величина внутренней поверхности снижается в образце 2Co/2Ce/Z-30 на 46 м²/г, в то время как при введении такого же количества Со – только на 27 м²/г, что в ~1.5 раза меньше. Аналогичный эффект наблюдался ранее и для цеолита Z-55 для образцов близкого состава [28]. По всей видимости, кобальт и церий совместно находятся в каналах цеолита, формируя смешанные структуры.

Таким образом, в биметаллических образцах кобальт и церий равномерно распределены и могут находиться в тесном контакте не только на внешней поверхности, но и в каналах цеолита.

3.2. Исследование адсорбционных центров методом ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО

3.2.1. Сравнение моно- и биметаллических образцов на основе цеолита Z-30. На рис. 3 приведены ИК-спектры ДО образцов 2Co/Z-30 и 2Co/2Ce/Z-30 в области валентных колебаний СО после адсорбции разных количеств монооксида углерода. После адсорбции малых порций СО (до 25 мкмоль CO/г) в спектрах обоих образцов наблюдается одна интенсивная полоса в области $2208-2206 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к комплексам СО с наиболее сильными адсорбционными центрами, представленными преимущественно катионами Co²⁺, находящимися в ионообменных позициях цеолита [27, 28, 30, 31]. Адсорбция CO на исходном HZSM-5 и церийсодержащем цеолите не проявляется в ИК-спектрах при этих

условиях [22, 28]. Повышение давления приводит к увеличению интенсивностей и уширению полос в спектрах СО, что свидетельствует о присутствии и других, более слабых, адсорбционных центров в образцах. Несмотря на кажущуюся близость спектров двух образцов на рис. 3, детальный анализ свидетельствует об изменении электронного состояния кобальта в присутствии церия. В этом можно убедиться, сравнивая разностные спектры, полученные путем вычитания спектров, записанных при адсорбции малого количества СО (25 мкмоль СО/г) из спектров, измеренных при более высоком давлении газа (рис. 3в, 3г).

Из рис. Зв видно, что при повышении давления CO в спектре образца 2Co/Z-30 наблюдается прирост интенсивности полосы поглощения в области 2200 см⁻¹. Смещение максимума полосы в область более низких частот обусловлено вкладом адсорбционных центров оксокатионов кобальта [Co–O–Co]²⁺, которым соответствуют более низкие частоты v_{CO} колебаний (2188–2195 см⁻¹) [27, 28, 30, 31].

В случае церийсодержащего образца 2Co/2Ce/Z-30 (рис. 3г) максимум прироста полосы поглощения еще сильнее сдвинут в область низких частот (2192 см⁻¹). По всей видимости, присутствие церия влияет на состав формирующихся адсорбционных центров, и наряду с оксокатионами кобальта в Со/Се-модифицированном цеолите 2Co/2Ce/Z-30 также образуются смешанные кобальт-цериевые оксокатионы $[Co_x O_y Ce]^{n+}$, обнаруженные нами ранее в катализаторах на основе цеолита Z-55 [28]. В ИК-спектрах адсорбированного СО они проявляются в области ~2180 см-1. Для лучшего понимания состава формирующихся центров мы провели деление спектров исследованных образцов на составляющие компоненты.



Рис. 3. ИК-спектры ДО образцов 2Co/Z-30 (а, в) и 2Co/2Ce/Z-30 (б, г): после адсорбции разных количеств CO (5, 10, 15 и 25 мкмоль/г) и равновесных давлениях CO 0.2 и 0.67 кПа (а и б) и после адсорбции CO при равновесном давлении 0.67 кПа и 25 мкмоль/г CO, и их разностные спектры (в и г).

3.2.2. Влияние силикатного модуля цеолита на формирование адсорбционных центров. Ранее на примере цеолита Z-55 мы показали, что спектр адсорбированного CO на Co/ZSM-5 и Co/Ce/ZSM-5 можно разложить как минимум на 4 гауссовых компоненты, соответствующие оксокатионам Co(III) (2216–2218 см⁻¹), катионам Co²⁺ (2205–2206 см⁻¹), оксокатионам Co(II) (2188–2194 см⁻¹) и суперпозиции оксида CoO и смешанных Co/Ce-оксокатионам (2175–2180 см⁻¹) [28].

Монометаллические образцы. На рис. 4а показано разложение спектров двух монометаллических образцов 2Co/Z-30 и 2Co/Z-55 после адсорбции СО при давлении 0.67 кПа. Интегральные интенсивности полученных компонентов представлены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что в спектре образца 2Co/Z-30 интегральная интенсивность компоненты 2205–2206 см⁻¹, относящейся к катионам Co²⁺ в ионообменных позициях цеолита, оказалась значительно выше, чем в спектре 2Co/Z-55. Повышенное содержание алюминия в каркасе цеолита с меньшим силикатным модулем обеспечивает больше ионообменных позиций, что благоприятствует стабилизации "голых" катионов Co²⁺ [30]. Действительно, отношение Co/Al в образцах 2Co/Z уменьшается почти в 2 раза при переходе от Z-55 к Z-30 (0.6 и 0.3 соответственно). В то же время доля оксидных частиц, проявляющихся в спектрах адсорбированного CO при 2175–2180 см⁻¹, заметно ниже в цеолите 2Co/Z-30, чем в образце 2Co/Z-55 (рис. 4а).

Кроме того, в образце 2Co/Z-30 с меньшим силикатным модулем интегральная интенсивность полос 2190 и 2217 см⁻¹, отвечающих оксокатионам кобальта(II и III) также значительно выше, чем в цеолите 2Co/Z-55, что свидетельствует о формировании большего количества не только катионов, но также и оксокатионов кобальта в случае Z-30. Этот вывод подтверждают данные по восстановлению образцов под действием CO, полученные методом ИК-спектроскопии ДO *in situ*.



Рис. 4. ИК-спектры ДО адсорбированного СО на образцах 2Со/Z-55 и 2Со/Z-30 до (а) и после (б) восстановительной обработки путем нагревания в атмосфере СО при давлении 0.67 кПа и температуре 280°С в течение 30 мин. Все спектры сняты при комнатной температуре и давлении 0.67 кПа. Приведено разложение исходных спектров (а) на гауссовы компоненты.

На рис. 46 приведены спектры тех же цеолитов 2Co/Z-30 и 2Co/Z-55, записанные после нагревания в атмосфере CO при температуре 280°C в течение 30 мин, вакуумирования и последующей адсорбции CO при том же давлении, что и на исходные образцы. Из рис. 46 видно, что кроме вышеупомянутой широкой полосы в районе 2205 см⁻¹ появляются новые полосы в низкочастотной области спектра, относящиеся к бикарбонилам Co⁺(CO)₂ (2113 и 2043 см⁻¹) и трикарбонилам Co⁺(CO)₃ (2137, 2089, 2080 см⁻¹) [24, 31]. Катионы кобальта в степени окисления +1 являются продуктами восстановления оксокатионов кобальта(III) и (II):

$$[Co-(\mu-O)_2-Co]^{2^+}+CO = [Co-O-Co]^{2^+}+CO_2,$$
$$[Co-O-Co]^{2^+}+CO = 2Co^++CO_2.$$

Видно, что интенсивность полос карбонилов Co^+ в спектре образца 2Co/Z-30 выше, чем в спектре 2Co/Z-55. По всей вероятности, большее количество катионов Co^+ , образовавшихся после восстановления первого образца, связано с боль-

шим исходным содержанием оксокатионных форм кобальта $[Co_x O_y]^{n+}$ в этом катализаторе по сравнению с 2Co/Z-55.

Таким образом, количество катионных и оксокатионных форм кобальта увеличивается в Сосодержащих цеолитах при уменьшении отношения Si/Al.

Биметаллические образиы. На рис. 5 показаны ИК-спектры ЛО лвух образнов Со/Се-неолитов с разным отношением Si/Al и близким содержанием модифицирующих добавок. Здесь же приведено разложение спектров на 4 гауссовых компоненты, соответствующие разным типам адсорбционных центров, по аналогии с тем, как сделано выше для монометаллических систем. Из рис. 5 и данных табл. 3 видно, что в образце 2Co/2Ce/Z-30 с более низким силикатным модулем интенсивность всех четырех компонент спектра выше, чем в более высококремнистом аналоге 1.7Co/2Ce/Z-55. Особенно заметно увеличение вклада полос 2206 и 2191 см $^{-1}$, отвечающих катионам Со $^{2+}$ в ионообменных позициях и оксокатионам [Со-О-Со]²⁺ соответственно, что объясняется, как и в случае

Таблица 3. Результаты разложения на гауссовы компоненты ИК-спектров моно- и биметаллических образцов в области валентных колебаний адсорбированного СО

Образец	Площади компонентов спектров, ед. К.–М. см ⁻¹					
ооризец	2217 см $^{-1}$	$2206 \mathrm{сm}^{-1}$	2191 см ⁻¹	2178 см ⁻¹		
2Co/Z-30	8.4	107.4	45.3	8.6		
2Co/Z-55	12.4	50.5	32.8	16.8		
2Co/2Ce/Z-30	31.0	119.4	50.3	28.6		
1.7Co/2Ce/Z-55	11.6	36.6	14.6	22.8		



Рис. 5. ИК-спектры ДО образцов 1.7Co/2Ce/Z-55 и 2Co/2Ce/Z-30 после адсорбции СО при равновесном давлении 0.67 кПа и комнатной температуре. Показано разложение на гауссовы компоненты.

монометаллических образцов 2Co-Z, бо́льшим числом обменных позиций в цеолите с пониженным силикатным модулем.

В то же время сравнение результатов разложения спектров образцов 2Co/2Ce/Z-30 и 2Co/Z-30 (табл. 3) показывает, что присутствие церия приводит к заметному росту вклада компонент 2217 и 2175—2178 см⁻¹. Первая относится к оксокатионам Co(III) [27], а вторая — к оксиду CoO [27, 28, 30] и смешанным Co–Ce-оксокатионам [28]. Поскольку для катализаторов 2Co/Z-30 и 2Co/2Ce/Z-30 отношение M/Al составляет 0.3 и 0.5, т.е. значительно меньше 1 в обоих случаях, то образование большого количества оксида в них маловероятно, а значит, обе полосы 2217 и 2175—2178 см⁻¹ отвечают оксокатионным центрам. Аналогичная картина наблюдается и в случае Co- и Co/Ce-цеолитов Z-55 (рис. 5).

Ранее [28] мы показали, что формирование смешанных оксокатионных структур $[Co_x O_y Ce]^{n+1}$ сопровождается изменением электронного состояния обоих металлов. По данным РФЭ-спектроскопии в биметаллических образцах увеличивается доля кобальта и церия в степенях окисления 3+. Таким образом, в цеолитах Co/Ce/ZSM-5 при (Co + Ce)/Al < 1 и близком содержании модифицирующих добавок доля стабилизированных в обменных позициях катионных форм металлов. включая изолированные ионы, оксокатионы и смешанные Со-Се-структуры, возрастает при уменьшении силикатного модуля цеолита. Большее содержание оксокатионных композиций в цеолитах Z-30 может способствовать более высокой каталитической активности этих систем в окислении СО.

3.3. Каталитическое окисление моноокида углерода

Ранее [28], на примере моно- и биметаллических цеолитов Co/Ce/Z-55, мы детально исследовали зависимость активности катализаторов в реакции полного окисления CO от соотношения Co : Ce. В настоящей работе мы проверили активность этих систем в реакции CO-PROX в избытке водорода, а также проанализировали влияние силикатного модуля цеолита на активность образцов Co/Ce-Z близкого состава в полном и селективном окислении CO.

3.3.1. Реакция полного окисления СО в отсутствие водорода. В табл. 4 приведены данные тестирования моно- и биметаллсодержащих цеолитов с различным отношением SiO_2/Al_2O_3 . Видно, что активность катализаторов, в состав которых входит кобальт, увеличивается при уменьшении силикатного модуля цеолита. Например, для образцов 2Co/Z температура 50% конверсии CO снижается с 176 до 142°C при переходе от Z-55 к Z-30. Аналогично, и в биметаллических композитах близкого состава (Co/Ce ~ 3) максимальная активность наблюдается для Co/Ce-катализаторов, содержащих наибольшее количество атомов алюминия в кристаллической решетке.

По данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО в образцах 2Co/Z-30 и 2Co/2Ce/Z-30 формируется повышенное количество Со- и Со/Се-оксокатионов по сравнению с аналогичными образцами на цеолите Z-55 (табл. 3). Поскольку именно оксокатионные комплексы, как было показано ранее [28], являются самыми активными центрами в реакции окисления СО, то увеличение доли таких структур в обменных позициях цеолитов и приводит, по-видимому, к ро-

Катализатор	Co : Ce	<i>T</i> ₅₀ , °C	$r imes 10^7,$ моль г $_{ m kat}^{-1}$ с $^{-1}$	$r_{ m (Co)} imes 10^4,$ моль г $_{ m Co}^{-1}$ с $^{-1}$
2Ce/Z-30	_	>250	2.9	_
2Ce/Z-55	_	>250	1.8	—
2Co/Z-30	_	142	27	5.3
2Co/Z-55	_	176	8.6	1.7
2Co/2Ce/Z-30	2.4:1	78	74	15
1.7Co/2Ce/Z-55 ^a	2:1	135	32	7.6
2.5Co/2Ce/Z-55 ^a	3:1	98	71	11
2Co/1.6Ce/Z-80	3:1	157	19	3.9
2.7Co/2.1Ce/Z-80	3:1	116	51	7.5

Таблица 4. Кажущиеся скорости окисления СО в смеси 1% СО, 1% О₂, 98% Не при 130°С (в расчете на г катализатора (r_{130}) и на г кобальта ($r_{130(Co)}$) и температуры 50%-конверсии СО (T_{50})

^а Пересчитанные данные работы [28]. Прочерки во 2-м столбце (атомное отношение кобальта к церию) означают, что в составе соответствующих образцов присутствует только один металл (Со либо Се). Прочерки в 5-м столбце (скорость реакции в расчете на 1 г кобальта) означают отсутствие кобальта в образцах.

сту конверсии СО и снижению температурного интервала на катализаторах с меньшим отношением Si/Al. Однако присутствие водорода в реакционной смеси значительно осложняет протекание реакции.

3.3.2 Селективное окисление СО в присутствии водорода (PROX). На рис. ба приведены зависимости конверсии СО от температуры в реакции PROX на моно- и биметаллических катализаторах Co/Ce/Z-55, содержащих различные количества кобальта и церия. Видно, что в присутствии водорода зависимость конверсии СО от температуры носит экстремальный характер, проходя через максимум. Наблюдаемое снижение конверсии СО при дальнейшем повышении температуры связано с протеканием побочной реакции (II) окисления водорода. Более активные катализаторы позволяют достичь большей конверсии СО при меньшей температуре.

Многократные испытания в режимах последовательного повышения и понижения температуры показали, что образцы работают достаточно стабильно. Отклонения в температурах достижения 50% конверсии СО (T_{50}) не превышают $\pm 3^{\circ}$ С в 4-х последовательных циклах. Для характеристики катализаторов использовали значения T_{50} и кажущиеся скорости реакции окисления СО, измеренные при температуре 130°С, которые были достигнуты в ходе первого цикла нагревания. Для сравнения образцов, отличающихся содержанием введенных металлов, значения скорости были



Рис. 6. Конверсия СО (а) и селективность образования СО₂ (б) на различных моно- и биметаллических катализаторах Со/Се/Z-55 в зависимости от температуры.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

	()			
Co : Ce	Макс. конверсия СО (<i>T</i> ,°С)	<i>T</i> ₅₀ , °C	$r imes 10^7,$ моль г $_{ m kat}^{-1}$ c $^{-1}$	$r_{(Co)} \times 10^4$, моль $r_{Co}^{-1} c^{-1}$
_	77% (230°C)	194	7.4	1.5
2.4:1	93% (210°C)	148	28	5.6
_	32% (310°C)	—	1.0	0.5
_	73% (250°C)	211	2.5	1.4
1:1	72% (250°C)	200	6.0	1.2
1:1	76% (230°C)	178	6.4	1.5
2:1	86% (230°C)	168	11	2.5
3:1	95% (200°C)	136	33	5.2
4.8:1	95% (190°C)	136	32	3.2
3:1	82% (210°C)	161	19	3.8
3:1	95% (190°C)	141	27	4.0
	Co : Ce 	Co : CeМакс. конверсия СО $(T, ^{\circ}C)$ -77% $(230^{\circ}C)$ 2.4 : 193% $(210^{\circ}C)$ -32% $(310^{\circ}C)$ -73% $(250^{\circ}C)$ 1 : 172% $(250^{\circ}C)$ 1 : 176% $(230^{\circ}C)$ 2 : 186% $(230^{\circ}C)$ 3 : 195% $(200^{\circ}C)$ 4.8 : 195% $(190^{\circ}C)$ 3 : 182% $(210^{\circ}C)$ 3 : 195% $(190^{\circ}C)$	Co : CeМакс. конверсия CO $(T, ^{\circ}C)$ $T_{50},$ °C-77% (230°C)1942.4 : 193% (210°C)148-32% (310°C)73% (250°C)2111 : 172% (250°C)2001 : 176% (230°C)1782 : 186% (230°C)1683 : 195% (200°C)1364.8 : 195% (190°C)1363 : 182% (210°C)1613 : 195% (190°C)141	Co : CeМакс. конверсия СО (T,°С) T_{50} , °С $r \times 10^7$, моль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ c ⁻¹ -77% (230°С)1947.42.4 : 193% (210°С)14828-32% (310°С)-1.0-73% (250°С)2112.51 : 172% (250°С)2006.01 : 176% (230°С)1786.42 : 186% (230°С)168113 : 195% (200°С)136334.8 : 195% (190°С)136323 : 182% (210°С)161193 : 195% (190°С)14127

Таблица 5. Кажущиеся скорости окисления СО в смеси 1% СО, 1% О₂, 49% H₂, 49% He при 130°С (в расчете на г катализатора (r_{130}) и на г кобальта ($r_{130(C_0)}$) и температуры достижения 50% (T_{50}) и максимальной конверсии СО

Прочерки во 2-м столбце (атомное отношение кобальта к церию) означают, что в составе соответствующих образцов присутствует только один металл (Со либо Се). Прочерк в 4-м столбце (температура 50% конверсии) означает, что на соответствующем катализаторе конверсия 50% в условиях эксперимента не достигается.

отнесены к массовому содержанию в них кобальта $(r_{(C_0)})$ (табл. 5).

Как видно из приведенных данных, мономецерийсодержащий таллический катализатор 2Ce/Z-55 малоактивен: максимальная конверсия СО на нем не превышает 32% при 310°С. На монометаллическом образце 2Co/Z-55 значение этого показателя достигает 73% уже при 250°С. Совместное введение церия и кобальта приводит к существенному возрастанию каталитической активности, то есть наблюдается синергизм действия двух металлов. Увеличение доли кобальта с 1.7 до 2.5% при одинаковом содержании церия (2 мас. %) сопровождается, как видно из рис. 6 и данных табл. 5, ростом максимальной конверсии СО и снижением температуры ее достижения. Однако дальнейшее повышение количества Со не оказывает почти никакого эффекта. Наибольшая кажущаяся скорость окисления СО отнесенная на 1 г Со ($r_{(Co)}$) наблюдается в случае образца 2.5Co/2Ce/Z-55 (5.2×10^{-4} моль r_{Co}^{-1} с⁻¹); при увеличении содержания кобальта до 4% величина $r_{(C_0)}$ падает до 3.2×10^{-4} моль $\Gamma_{C_0}^{-1}$ с⁻¹.

Зависимость активности катализаторов от соотношения в них металлов носит экстремальный характер. Это наглядно видно из рис. 7, где приведены температуры 50% конверсии СО для ряда образцов Co/Ce/Z-55 с суммарным содержанием металлов M/Al \leq 1 и разным мольным отношением Ce/(Co + Ce). Наименьшие значения T_{50} в реакции CO-PROX наблюдаются для катализаторов, в которых отношение Ce/(Co + Ce), как и в случае полного окисления [28], близко к 0.25 (т.е. Co : Ce = 3 : 1). Таким образом, для окисления CO в присутствии водорода и в его отсутствие необходимо оптимальное соотношение Co и Ce в катализаторах на основе цеолита ZSM-5, способствующее формированию активных центров.

Зависимость селективности реакции CO-PROX от температуры для наиболее активных катализаторов Co/Ce/Z-55 приведена на рис. 6б. Видно, что 100%-селективность образования CO₂, наблюдаемая ниже 150°C, начинает падать при повышении температуры. Более сильное снижение происходит в образцах, где содержание кобальта



Рис. 7. Температуры 50% конверсии СО в присутствии водорода (T_{50}) на Со/Се/Z-55 в зависимости от состава катализатора.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

выше при одинаковом количестве церия (4Co/2Ce и 2Co/2Ce соответственно). Аналогичная закономерность наблюдалась авторами работы [8] в ряду оксидных систем $1\% \text{ CoO}_x/\text{CeO}_2-2\% \text{ CoO}_x/\text{CeO}_2-10\% \text{ CoO}_x/\text{CeO}_2$.

Таким образом, катализатор состава 2.5Co/2Ce в исследованной серии цеолитов Z-55 оказывается наилучшим с точки зрения баланса активности и селективности в реакции CO-PROX, как и в условиях полного окисления [28]. Представляет интерес проследить, как изменится активность катализаторов близкого к оптимальному состава, но полученных на цеолитах с различным силикатным модулем.

Из табл. 5 видно, что при уменьшении отношения SiO₂/Al₂O₃ активность Со-содержащих катализаторов, как и случае реакции в отсутствие водорода (табл. 4), увеличивается. Например, для монометаллических образцов 2Со/Z температура 50% конверсии СО снижается с 211 до 194°С при переходе от цеолита Z-55 к Z-30. Аналогично, и в биметаллических композициях близкого к оптимальному состава (Со/Се ~ 3) максимальная активность наблюдается у катализаторов, в кристаллической решетке которых находится больше атомов алюминия, что способствует, как показано выше, увеличению количества оксокатионных комплексов металлов. Значения кажущихся скоростей r_(Co) возрастают в ряду 2.7Co/2.1Ce/Z-80 < < 2.5Co/2Ce/Z-55 < 2Co/2Ce/Z-30.

3.3.3. Сравнение реакций полного и селективного окисления СО на Со/Се-цеолитах. Температуры достижения 50% конверсии повышаются при наличии в газовой смеси водорода практически для всех исследованных Со/Се-цеолитов. В то же время степень влияния водорода на свойства катализаторов близкого состава, но полученных на разных цеолитах, оказывается различной.

Из данных табл. 4 и 5 видно, что образец 2Co/Z-30 демонстрирует повышенную активность и пониженные значения T_{50} по сравнению с 2Co/Z-55 вне зависимости от условий. Наличие водорода приводит к росту T_{50} , при этом более активный катализатор 2Co/Z-30 заметнее теряет свою активность в присутствии H₂ (разность значений T_{50} для реакций полного и селективного окисления CO составляет 52 и 35°C для 2Co/Z-30 и 2Co/Z-55 соответственно).

Аналогичная картина наблюдается и для биметалических Co/Ce-цеолитов с близким содержанием металлов ~2Co/2Ce/Z, но с разным силикатным модулем. Из табл. 4 и 5 видно, что в отсутствие водорода Co/Ce-катализатор на основе цеолита Z-30 существенно превосходит по активности аналогичный образец на Z-80: значения T_{50} различаются почти на 80°С (78 и 157°С соответственно). В то же время при введении H₂ разница в значениях T_{50} на двух катализаторах не превышает 15°С. Похожий эффект наблюдается и в другой паре катализаторов с близким содержанием металлов — 2.7Co/2.1Ce/Z-80 и 2.5Co/2Ce/Z-55 (табл. 4, 5).

На рис. 8 приведены температурные зависимости конверсии CO и селективности образования CO₂ в присутствии Co/Ce-катализаторов на основе цеолитов Z-30 и Z-80. Видно, что во всем диапазоне температур образец с меньшим отношением Si/Al оказывается более активным, однако селективность целевой реакции ниже. Если на Co/Ce/Z-80 100% селективность образования CO₂ наблюдается во всем диапазоне температур вплоть до 170°C, то на катализаторе Co/Ce/Z-30 падение селективности целевой реакции начинается уже при 130°C.

Схожесть закономерностей окисления СО в присутствии и в отсутствие водорода (экстремальная зависимость активности Со/Се-цеолитов от соотношения металлов на цеолите Z-55, увеличение активности с уменьшением отношения Si/Al), а также данные спектральных исследований свидетельствует в пользу того, что в реакции CO-PROX главную роль играют те же активные центры, что и обнаруженные нами ранее [28] в реакции полного окисления СО на Co/Ce/ZSM-5. В [28] было показано, что в каналах цеолита формируются оксокатионные структуры, в которых кобальт и церий находятся в тесном контакте и стабилизируются в степенях окисления +3. В качестве наиболее простой модели может быть предложен биядерный комплекс [Co-(µ-O)₂-Ce]²⁺. Однако по данным ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО при восстановлении in situ самый активный катализатор Co/Ce/Z с атомным соотношением Co: Ce = 3: 1содержит одновременно два типа мостиковых структур: Со-О-Со и Со-О-Се [28]. Они могут быть расположены поблизости или даже входить в состав активных центров более сложного состава, например, $[Co_2CeO_3]^{2+}$ или $[Co_3CeO_4]^{2+}$, включающих Co(II, III) и Ce(III). Подвижный атом кислорода, содержащийся в этих структурах, может участвовать в процессах окисления по механизму Марс-ван Кревелена.

Таким образом, наблюдаемый эффект синергизма Со и Се в окислении СО на биметаллических катализаторах на основе цеолита ZSM-5 связан с формированием в каналах цеолита смешанных Со(III)–Се(III)-оксокатионов. Однако в присутствии H₂ образующиеся оксокатионы



Рис. 8. Конверсия СО (сплошная линия) и селективность образования СО₂ (пунктирная линия) на катализаторах 2Co/1.6Ce/Z-80 и 2Co/2Ce/Z-30 в зависимости от температуры.

(в том числе - смешанные) обладают высокой активностью не только в целевой реакции окисления СО, но и в побочной реакции окисления водорода. Образующаяся при этом вода, даже в небольших количествах, может приводить K отравлению катализатора и снижать его активность. Кроме того, уменьшение активности может быть связано с конкурирующей адсорбцией водорода, находящегося в избытке и блокирующего активные центры для адсорбции СО. По данным [2] окисление водорода кислородом в отсутствие СО начинается на оксидах кобальта при более низкой температуре, чем в реакционных смесях в присутствии небольших количеств СО. Из-за конкуренции Н2 и СО за ограниченное количество О₂, доступного в условиях PROX, низкой концентрации СО при высоких конверсиях, различий в энергиях активации и того факта, что Н₂ находится в большом избытке, селективность по СО2 снижается по мере ускорения окисления Н₂.

Кроме того, известно, что при взаимодействии молекулярного водорода с катионами Co²⁺, стабилизированными в обменных позициях цеолита, происходит сильная активация Н–Н-связи, которая может приводить даже к диссоциативной адсорбции водорода [32, 33], являющейся, возможно, одной из причин дезактивации Со-содержаших цеолитов. В наибольшей степени влияние этого фактора должно проявляться на цеолитах Z-30, где содержание обменных катионов Co^{2+} по данным ИК-спектроскопии ДО максимальное (см. раздел 3.2.2). С другой стороны, согласно этим данным количество оксокатионых комплексов, формирующихся в катализаторах Со/Се/Z близкого состава, уменьшается при увеличении силикатного модуля (Si/Al) исходного цеолита, а доля оксидных частиц на их поверхности немного увеличивается. При этом катализаторы на основе наиболее высококремнистых цеолитов Co/Ce/Z-80 проявляют значительно меньшую активность в окислении СО, чем аналогичные композиты на основе Z-55 и Z-30 (табл. 4). В то же время активность Co/Ce/Z-80 катализаторов почти не меняется при введении водорода в реакционную среду. В силу меньшей активности оксидных систем в окислении СО они не взаимодействуют и с водородом при температурах ниже 170°С. По данным [13] максимальная конверсия СО в присут-Н₂ на оксидных катализаторах 1ствии 7%СоО/СеО2 достигает только 67-84% при 230-240°С. Напротив, на полученных в настоящей работе образцах 2.5Co/2Ce/ZSM-5, в которых основными активными центрами являются оксокатионные комплексы металлов, наибольшее значение конверсии СО доходит до 95% при 190-200°С.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серия моно- и биметаллических катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 80, 55, 30), модифицированных кобальтом и церием, была протестирована в окислении СО и реакции CO-PROX в избытке водорода. Синергизм в каталитическом действии Со–Се-цеолитов проявляется в обоих процессах окисления. Наибольшей активностью обладают катализаторы, в которых мольное соотношение Со и Се близко к 3, что соответствует наименьшей T_{50} и наибольшей наблюдаемой скорости реакции, а при окислении в присутствии H_2 — максимальной достигаемой

конверсии. С применением ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО показано, что ключевую роль в реакциях окисления в отсутствие и в присутствии водорода играют одни и те же активные центры, а именно, оксокатионы кобальта и смешанные оксокатионы Со и Се. расположенные в обменных позициях цеолита. В то же время оказалось, что эти же оксокатионные структуры проявляют активность и в побочной реакции окисления водорода. Использование цеолита с низким силикатным модулем позволяет получить более активный катализатор за счет формирования большего числа оксокатионов, однако селективность окисления при этом снижается. Соблюдение баланса между высокой активностью катализатора и селективностью окисления возможно за счет использования цеолита с промежуточным значением силикатного модуля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий № АААА-А21-121011590090-7 и 0082-2019-0011. Исследования проводились при поддержке Программы развития МГУ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.В. Максимову и К.И. Маслакову за проведение исследований методами ПЭМ и низкотемпературной адсорбции азота.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jing P., Gong X., Liu B., Zhang J. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 919.
- Lukashuk L., Föttinger K., Kolar E., Rameshan C., Teschner D., Hävecker M., Knop-Gericke A., Yigit N., Li H., McDermott E., Stöger-Pollach M., Rupprechter G. // J. Catal. 2016. V. 344. P. 1.
- 3. *Liu K., Wang A., Zhang T. //* ACS Catal. 2012. V. 2. P. 165.
- 4. Потёмкин Д.И., Конищева М.В., Задесенец А.В., Снытников П.В., Филатов Е.Ю., Коренев С.В., Собянин В.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 4. С. 499.
- Pereira J.M., Ciotti L., Vaz J.M., Spinacé E.V. // Mat. Res. 2018. V. 21. e20170756.
- Zlotea C., Oumellal Y., Provost K., Morfin F., Piccolo L. // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 237. P. 1059.
- Gu C., Li Y., Lan J., Feng S. // React. Kinet. Mech. Catal. 2020. V. 129. P. 135.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

- Choi Y.I., Yoon H.J., Kim S.K., Sohn Y. // Appl. Catal. A: General. 2016. V. 519. P. 56.
- 9. *Gawade P., Bayram B., Alexander A.-M.C., Ozkan U.S. //* Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 128. P. 21.
- Bao T., Zhao Z., Dai Y., Lin X., Jin R., Wang G., Muhammad T. // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 119– 120. P. 62.
- 11. Cwele T., Mahadevaiah N., Singh S., Friedrich H.B. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 182. P. 1.
- Nyathi T.M., Fischer N., York A.P.E., Morgan D.J., Hutchings G.J., Gibson E.K., Wells P.P., Catlow C.R.A., Claeys M. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 7166.
- Konsolakis M., Lykaki M. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 160.
- 14. *Guo X., Qiu Z., Mao J., Zhou R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 25983.
- 15. *Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Ильичев А.Н., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 713.
- Морозова О.С., Фирсова А.А., Тюленин Ю.П., Воробьева Г.А., Леонов А.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 741.
- 17. Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 44.
- Nguyen L., Zhang S., Yoon S.J., Tao F. // Chem-CatChem. 2015. V. 7. P. 2346.
- Liu W., Flytzani-Stephanopoulos M. // Chem. Eng. J., Biochem. Eng. J. 1996. V. 64. P. 283.
- 20. Bae C., Ko J., Kim D. // Catal. Commun. 2005. V. 6. P. 507.
- 21. *Guo Q., Chen S., Liu Y., Wang Y. //* Chem. Eng. J. 2010. V. 165. P. 846.
- 22. Шилина М.И., Удалова О.В., Невская С.М. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 6. С. 731.
- 23. Shilina M.I., Vasilevskii G.Yu., Rostovshchikova T.N., Murzin V.Yu. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 13282.
- 24. Oda A., Mamenari Y., Ohkubo T., Kuroda Y. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 17842.
- Tkachenko O., Greish A., Kucherov A., Weston K., Tsybulevski A., Kustov L. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 179. P. 521.
- 26. *Bin F., Wei X., Li B., Hui K.* // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 162. P. 282.
- 27. Shilina M., Rostovshchikova T., Nikolaev S., Udalova O. // Mat. Chem. Phys. 2019. V. 223. P. 287.
- 28. Shilina M., Udalova O., Krotova I., Ivanin I., Boichenko A. // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 2556.
- 29. Abramoff M., Magalhaes P., Ram S. // Biophot. Int. 2004. V. 11. P. 36.
- Gora-Marek K., Gil B., Sliwa M., Datka J. // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 330. P. 33.
- Hadjiivanov K., Tsyntsarski B., Venkov Tz., Klissurski D., Daturi M., Saussey J., Lavalley J.-C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 1695.
- 32. Kazansky V.B. // J. Catal. 2003. V. 216. P. 192.
- 33. Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 4. С. 517.

Synergistic Effect of Catalytic Action of Cobalt and Cerium in the Preferential Oxidation of Co on Modified Zeolites Co/Ce/ZSM-5

I. A. Ivanin^{1,} *, I. N. Krotova¹, O. V. Udalova², K. L. Zanaveskin³, and M. I. Shilina^{1, **}

¹Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1/3, Moscow, 119991 Russia ²Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Kosygina street 4, Moscow, 119991 Russia

³Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Leninsky pr. 29, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ivanin.post@gmail.com

**e-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

A series of mono- and bimetallic cobalt–cerium catalysts based on ZSM-5 zeolite with different silicate module (SiO₂/Al₂O₃ = 30, 55, 80) was synthesized by incipient wetness impregnation. The atomic ratio of metals (Co + Ce)/Al in bimetallic samples ranged from 0.5 to 1.5. In the reactions of total and preferential oxidation of CO in the excess of hydrogen (CO-PROX) the synergistic effect of the catalytic action of cobalt and cerium in the obtained composites is manifested. The most active catalysts are those in which the atomic ratio of Co and Ce is close to 3. The conversion of CO in the CO-PROX reaction in these cases reaches 95% at 190– 200°C. Using TEM, SEM, and DRIFT spectroscopy of adsorbed CO, including *in situ* studies of reduction processes under the action of CO, it has been shown that cobalt oxocations and mixed cobalt and cerium oxocations located in exchange positions of the zeolite play a key role in the oxidation reactions. The use of the zeolite with SiO₂/Al₂O₃ = 55 allows to achieve the optimal balance between the high activity of Co/Ce catalysts in CO oxidation and the selectivity of CO₂ formation in the presence of hydrogen.

Graphic abstract



Keywords: catalysis, ZSM-5, cobalt, cerium, CO-PROX, adsorbed CO DRIFTS

УДК 544.476.2

Рt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 – x}-КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО: МОРФОЛОГИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. А. М. Горлова^{*a*, *b*, *, П. А. Симонов^{*a*}, О. А. Стонкус^{*a*}, В. П. Пахарукова^{*a*, *b*}, П. В. Снытников^{*a*}, Д. И. Потемкин^{*a*, *b*}}

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

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: gorlova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 25.06.2021 г. После доработки 28.07.2021 г. Принята к публикации 01.08.2021 г.

Методом сорбщионно-гидролитического осаждения приготовлены высокодисперсные катализаторы 1.9 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} и 5 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} со средним размером частиц 0.9 нм. По-казано, что катализаторы активны в реакции паровой конверсии CO в смеси, имитирующей синтезгаз, получаемый паровой конверсией природного газа. При начальной концентрации CO 10 об. % и объемной скорости 30000 нсм³ r_{kar}^{-1} ч⁻¹ концентрация CO на выходе из реактора для 1.9 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} составляет 2.5 об. % при 325°С и концентрации метана на выходе 0.01 об. %, а для 5 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} составляет 2.5 об. % при 320°С и концентрации метана на выходе 0.075 об. %. Наблюдаемые порядки реакции паровой конверсии CO по CO и H₂O в присутствии 5 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} оказались близки к нулю, а наблюдаемая энергия активации для обоих катализаторов составила 86 кДж/моль. Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что узкое распределение по размерам и высокая дисперсность нанесенных частиц сохраняются в ходе реакции. Однако происходит некоторое укрупнение частиц Pt, средний размер увеличивается до 1.4 и 1.6 нм для образцов, содержащих 1.9 и 5 вес. % Pt соответственно. Для катализаторов после реакции наблюдаются существенные различия в величинах площади поверхности металлической Pt, определяемой хаталитической активности в паровой конверсии CO, отнесенной к длине границы металл–носитель, совпадают для катализаторов 1.9 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} и 5 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} в катализаторов и состоянии. Показало, что температурные зависимости удельной каталитической активности в паровой конверсии CO, отнесенной к длине границы металл–носитель, совпадают для катализаторов 1.9 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} в катализе реакции паровой конверсии CO.

Графический реферат



Ключевые слова: паровая конверсия CO, платиновый катализатор, получение водорода, смешанный оксид церия—циркония

DOI: 10.31857/S0453881121060058

введение

Запрос мирового сообщества на "чистую" энергетику, минимизирующую выбросы парниковых и токсичных газов в атмосферу, стимулирует развитие водородной энергетики, которая считается одной из основных альтернатив традиционным подходам. В частности, водород предлагается использовать для питания низкотемпературных топливных элементов с протонобменной мембраной (ПОМТЭ), в которых электроэнергия вырабатывается посредством его электрохимического окисления кислородом из воздуха. Такие топливные элементы могут функционировать как в стационарном режиме, так и на борту различных портативных систем [1].

Однако ПОМТЭ требовательны к чистоте подаваемого водорода, в частности, максимальное допустимое содержание примеси СО составляет 10 ppm [2]. С другой стороны, процессы производства чистого водорода из воды (электролиз, фотолиз) на данный момент характеризуются низкой эффективностью и жесткими требованиями к чистоте воды. Поэтому в качестве основного подхода рассматривается получение водорода из синтез-газа (смесь СО и H₂), который является продуктом реакции паровой конверсии метана или газификации биомассы [3].

Процесс удаления СО из синтез-газа традиционно включает две стадии [4]. Первая — паровая конверсия (ПК СО) [5], которая позволяет снизить содержание монооксида углерода до ~0.5 об. %. Затем оставшийся СО превращается в СО₂ или СН₄ посредством избирательного окисления [6, 7] или метанирования [8] соответственно. Поскольку, с одной стороны, протекание ПК СО термодинамически невыгодно при высоких температурах ввиду экзотермичности реакции

 $(\Delta_r H_{298}^{\circ} = -41.2 \text{ кДж/моль [9]})$, а с другой – скорость реакции увеличивается с ростом температуры, в промышленности ПК СО проводят в двух последовательно соединенных реакторах [10]: в первом при температурах 350–500°С реакция идет на железо-хромовом оксидном катализаторе, после чего смесь охлаждается и переходит во второй реактор, где при температурах 150–350°С остаток СО (~3 об. %) окисляется на медно-цинковом оксидном катализаторе. Однако такая система недостаточно легка и компактна для портативного использования; кроме того, применяемые катализаторы требуют длительной активации в реакционной смеси, в результате которой они стано-

вятся пирофорными [11]. Поэтому актуальна задача разработки катализаторов, позволяющих проводить ПК СО в одну стадию при относительно низких температурах с высокой эффективностью.

В ходе многочисленных исследований было показано, что наиболее активны в ПК СО каталитические системы на основе оксидов с высокой кислородной подвижностью, в частности, оксида церия (CeO_2), в том числе допированного различными металлами (Zr, La, Y) [9]. Обнаружено, что причиной активности таких катализаторов является участие поверхности оксида в каталитическом цикле. В качестве нанесенного активного компонента чаще всего выступают благородные металлы – Pt или Au [12]. Несмотря на большое число публикаций, посвященных Pt-содержащим церий-оксидным системам для низкотемпературной паровой конверсии СО, единого представления о природе активных центров в катализаторах такого типа до сих пор нет. В недавней работе [13] на основании данных, полученных методами ex situ и in situ просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИКДО) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при давлениях, близких к атмосферному, был сделан вывод о протекании реакции на границе "платина-носитель", в частности, на центрах типа Pt⁰-кислородная вакансия-Ce³⁺. Ранее подобные предположения были высказаны в ряде других исследований [14-16]. В большинстве работ, посвященных системам типа Pt/CeO₂ в низкотемпературной паровой конверсии СО, используются модельные разбавленные смеси. содержащие только СО и Н₂О. В то же время на практике в реакционной смеси находятся в больших количествах Н₂ и СО₂, которые, будучи продуктами реакции, оказывают влияние на ее кинетические и термодинамические параметры. Кроме того, присутствие водорода в исходной смеси может способствовать протеканию побочной реакции метанирования оксидов углерода; следовательно, селективность наряду с активностью катализатора становится важным показателем. Таким образом, исследования кинетики и механизма реакции низкотемпературной паровой конверсии СО на Pt/CeO₂, особенно в "реальных" смесях, попрежнему актуальны.

Если ключевую роль в активности Pt/CeO₂ катализаторов в ПК СО играет граница Pt-носитель, то для достижения максимальной активности катализатора необходимо обеспечить максимальную дисперсность наночастиц Pt при ее достаточно высоком содержании в катализаторе. Одним из методов приготовления, позволяющих этого добиться, является сорбционно-гидролитическое осаждение [17, 18]. Оно основано на медленной кинетике лигандного обмена в щелочных

Сокращения и обозначения: ПОМТЭ – топливные элементы с протонобменной мембраной; ПК СО – паровая конверсия СО; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; ИКДО – инфракрасная спектроскопия диффузного отражения; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; УКА – удельная каталитическая активность.

растворах хлоридных комплексов платиновых металлов. Это дает возможность подобрать необходимые концентрации хлоридов металлов, осадителя (Na_2CO_3) и температуру для получения метастабильного раствора, в котором гомогенное осаждение гидроксидов платиновых металлов не происходит по кинетическим причинам. Однако при внесении в раствор носителя начинается осаждение частиц гидроксидов металлов в порах носителя по механизму гетерогенного зародышеобразования.

Цель настоящей работы — выяснение локализации протекания реакции низкотемпературной паровой конверсии CO на катализаторах Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 – x}, полученных сорбционно-гидролитическим осаждением, а также определения влияния содержания платины в катализаторе на его активность в смеси, имитирующей получаемый паровой конверсией природного газа синтез-газ, и концентрацию метана на выходе из реактора. Кроме того, в работе представлены результаты исследования морфологии катализаторов методами просвечивающей электронной микроскопии и хемосорбции CO; из экспериментальных данных рассчитаны наблюдаемая энергия активации и порядки реакции по CO и H₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Образцы $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}$, содержащие 1.9 и 5 вес. % Pt (далее 1.9Pt/CZ и 5Pt/CZ соответственно), были приготовлены методом сорбционно-гидролитического осаждения [18]. Свежеприготовленный водный раствор K₂[PtCl₄] + Na₂CO₃ (Na : Cl = 1.1 : 2 моль/моль) по каплям при перемешивании добавляли к суспензии Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 - x} (ООО "Экоальянс") в воде. Перемешивали в течение 20 мин при комнатной температуре, затем 30 мин (1.9Pt/CZ) или 90 мин (5Pt/CZ) при 80°С. Раствор от порошка отделяли фильтрованием, промывали, высушивали, выдерживали по 10 мин в токе N₂ при 80 и 100°С, затем восстанавливали в H₂ по 10 мин при 100, 150 и 200°С и в течение 30 мин при 250°С. Результаты элементного анализа полученных образцов показали соответствие содержания платины заданному.

При приготовлении образца 1.9 вес. % Pt/SiO₂ (1.9Pt/SiO₂) к навеске K₂[PtCl₄] добавляли водный раствор NH₃ (NH₃ : Pt = 40 : 1 моль/моль), выпавший зеленый осадок (соль Магнуса) растворяли нагреванием до кипения, периодически вливая воду и раствор NH₃. После растворения осадка приливали небольшое количество раствора NH₃, после чего добавляли SiO₂ ($S_{\rm EЭT} = 110 \text{ m}^2/\text{r}$). Перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре, затем 15 мин при 70°С. Далее обра-

зец тщательно промывали холодной водой, сушили, прокаливали в N_2 по 10 мин при 100, 150, 200 и 250°С, затем восстанавливали в H_2 при 250°С в течение 30 мин.

Исследование каталитической активности

Каталитическую активность образцов в реакции паровой конверсии СО определяли в трубчатом кварцевом U-образном проточном реакторе (внутренний диаметр – 3 мм) при атмосферном давлении в диапазоне температур 250-325°С. Состав реакционной смеси на входе в реактор (с точностью ±1 отн. %): 5–15 об. % СО, 15 об. % СО₂, 15-45 об. % H₂O, 40-50 об. % H₂, Ar – баланс. Размер гранул катализатора составлял 0.2-0.5 мм. Контроль температуры осуществляли с помошью термопары, помешенной в центр слоя катализатора. В экспериментах по измерению зависимости конверсии СО от температуры загрузка катализатора была 125 мг, объемная скорость – 30000 нсм³ $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ ч⁻¹. В экспериментах по определению удельной каталитической активности загрузку катализатора и объемную скорость подбирали так, чтобы в заданном температурном диапазоне конверсия СО не превышала 50%. Водяной пар подавали с помощью сатуратора, газовые линии обогревали и до, и после реактора. Стоит отметить, что использование сатуратора позволило обеспечить стабильность концентрации водяного пара в течение эксперимента. отклонение от заданного значения составляло ±1 отн. %. Состав смеси до и после реактора определяли при помощи газового хроматографа ХРОМОС ГХ-1100 ("ХРОМОС", Россия), оснащенного детектором по теплопроводности (колонка – молекулярные сита СаА) и пламенно-ионизационным детектором (колонка PorapakQ) с метанатором с чувствительностью по CO, CH₄ и CO₂ ~ 1 ppm. Разделение на колонке CO, CH_4 и CO_2 с последующим метанированием оксилов углерода позволяет анализировать все эти соединения на пламенно-ионизационном детекторе.

Перед проведением измерений активности катализаторы выдерживали 5 ч в реакционной смеси при 300°С, чтобы добиться стационарности каталитических характеристик. Протекание реакции ПК СО характеризовали конверсией СО (X_{CO}) , которую рассчитывали из экспериментальных данных согласно уравнению:

$$X_{\rm CO} = \frac{[\rm CO]_{BX} - [\rm CO]_{Bbix}}{[\rm CO]_{BX}} \times 100\%,$$

где [CO]_{вх} – входная концентрация CO, [CO]_{вых} – концентрация CO на выходе из реактора. В приведенной формуле не учитывается изменение объема смеси и расход CO в ходе побочной реакции метанирования, поскольку концентрация CH_4 на выходе из реактора во всех экспериментах была незначительной (<0.08 об. %).

Исследование катализаторов физико-химическими методами

Полученные катализаторы были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Themis Z ("Thermo Fisher Scientific", Нидерланды) с двухкорректорной системой регуляции астигматизма при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы препарировали на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной пленкой с сетью отверстий. Спиртовые суспензии образцов диспергировали ультразвуком частотой 35 кГц и наносили на подложки.

Расчет площади поверхности платины и длины границы Pt–CZ из данных ПЭМ для катализаторов после реакции производили по следующим формулам с учетом приближения, что частицы платины на поверхности носителя имеют форму полусферы:

$$L_{\Pi \ni M} = \frac{12w_{\text{Pt}}m_{\text{KAT}}}{d_{\text{Pt},\Pi \ni M}^2 \rho_{\text{Pt}}},$$
$$S_{\Pi \ni M} = \frac{6w_{\text{Pt}}m_{\text{KAT}}}{d_{\text{Pt},\Pi \ni M} \rho_{\text{Pt}}},$$

где $L_{\Pi \ni M}$ и $S_{\Pi \ni M}$ – длина границы Pt–CZ (м) и площадь поверхности платины (м²) соответственно, $w_{\rm Pt}$ – весовое содержание платины (в долях), $m_{\rm kar}$ – масса навески катализатора (г), $d_{\rm Pt, \Pi \ni M}$ – средний размер частиц платины (м) по данным ПЭМ, $\rho_{\rm Pt} = 21.45 \times 10^{-6}$ г/м³ – плотность платины.

Поверхность и средний размер частиц платины в нанесенных катализаторах определяли методом импульсной адсорбции СО (хемосорбция СО). Образец помещали в реактор, в котором восстанавливали катализатор в токе H₂ при 350°C в течение 30 мин. Затем снижали температуру до 20°С и импульсами подавали заданное количество монооксида углерода, отслеживая момент его появления на выходе из реактора. Из этих данных находили количество адсорбированного СО и дисперсность платины. Размер частиц рассчитывали исходя из данных об общей поверхности металла и с учетом предположений, что весовое содержание платины в образце равно заданному и что на один поверхностный атом металла адсорбируется одна молекула СО [19]. Носитель Се_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} не поглощает СО при 20°С, поэтому хемосорбция СО на нанесенных катализаторах происходит только на металле. Ошибка определения дисперсности составляла 10 отн. %. Средний размер частиц и площадь поверхности платины определяли из полученных данных по формулам:

$$d_{\rm Pt,agc} = \frac{6n_SM}{N_{\rm A}\rho_{\rm Pt}},$$
$$S_{\rm agc} = \frac{DN_{\rm A}}{Mn_{\rm s}},$$

где $d_{\text{Pt,адc}}$ — средний размер частиц платины по данным хемосорбции CO (м), n_S — поверхностная концентрация атомов платины (штук/м²), M == 195.08 г/моль — атомный вес платины, N_A число Авогадро, $S_{\text{адс}}$ — удельная поверхность платины (м²/Г_{Pt}), D — дисперсность, определяемая из данных хемосорбции CO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовленные катализаторы продемонстрировали высокую активность в ПК СО (рис. 1). Видно, что в присутствии 1.9Pt/CZ равновесная конверсия СО достигается при 325°С, а в присутствии 5Pt/CZ – около 300°С. Для сравнения, в работе [20] равновесные значения конверсии СО наблюдаются при температурах выше 360°С (~70%) и объемной скорости 40000 нсм³ Γ_{kar}^{-1} ч⁻¹ для катализатора 1 вес. % Pt/CeO₂, а в исследова-

нии [21] при объемной скорости 6000 нсм³ Γ_{kar}^{-1} ч⁻¹ для 2.13 вес. % Pt/Fe₂O₃-CeO₂-Al₂O₃ значение конверсии CO достигает равновесного (~90%) при 280°C; в обоих случаях состав смеси был близок к используемому в настоящей работе.

Также представлены данные для 1.9 вес. % Pt/SiO₂ (1.9Pt/SiO₂), который в аналогичных условиях продемонстрировал низкую активность. Поскольку реакцию проводили в условиях, допускающих метанирование оксидов углерода, важно отметить, что для исследуемых катализаторов наблюдаемая концентрация метана на выходе из реактора не превышала 0.1 об. %. Таким образом, можно утверждать, что полученные катализаторы обладают высокой селективностью.

Исследовано влияние концентраций СО и H_2O на скорость ПК СО на катализаторе 5Pt/CZ. Наблюдаемые порядки реакции по СО и H_2O составили 0.13 и 0.1 соответственно, то есть были близки к нулю. Эти результаты хорошо соотносятся с данными из других работ для схожих по составу систем [22]. Таким образом, для изученных катализаторов скорость реакции слабо зависит от исходных концентраций реагентов.

Данные просвечивающей электронной микроскопии для катализаторов до реакции показывают (рис. 2a, 2б), что оба образца характеризуются равномерным распределением частиц платины по поверхности носителя и их высокой дисперсностью (ввиду отсутствия значительных различий микрофотографии приведены только для 5Pt/CZ). Наблюдается уплощение частиц платины относительно стандартной полусферической



Рис. 1. Зависимости конверсии CO (сплошные линии) и концентрации CH_4 (пунктирные линии) от температуры в реакции ПК CO. Состав смеси (об. %): 10 CO, 15 CO₂, 30 H₂O, 45 H₂.



Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ образца 5Pt/CZ: а, б – исходный, в–д – после ПК СО, е – карта распределения элементов для изображения (в).

формы (рис. 2д), что является проявлением сильного взаимодействия металл—носитель.

По микрофотографиям образцов после реакции (рис. 2в–2е) видно, что равномерное распределение частиц по поверхности, также как и их высокая дисперсность, сохраняются. Заметной агрегации частиц металла и следов углерода на

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

поверхности катализаторов не отмечается. Оба катализатора характеризуются достаточно узким распределением по размерам нанесенных частиц как в исходном виде, так и после реакции (рис. 3).

Средний размер частиц платины на поверхности носителя был определен с использованием данных ПЭМ и хемосорбции СО. Результаты



Рис. 3. Гистограммы распределений по размерам нанесенных частиц платины в катализаторах Pt/CZ до и после реакции ПК СО.

приведены в табл. 1. Фиксируется укрупнение частиц металла после реакции, однако наблюдается значительное различие между данными этих двух методов. Размеры частиц как до, так и после реакции, рассчитанные по результатам хемосорбции СО, оказываются в несколько раз больше по сравнению с теми, что были определены с помощью ПЭМ. Кроме того, хемосорбция СО также демонстрирует более значительное увеличение размера частиц в ходе реакции. Вероятно, такое несоответствие связано с тем, что часть платины, детектируемой ПЭМ, оказывается недоступной для хемосорбции СО и, следовательно, для катализа. Несмотря на сопоставимую дисперсность частиц платины в 1.9Pt/SiO₂, катализатор проявляет низкую активность в ПК СО, что говорит об

Таблица 1. Средний размер частиц Pt в образцах xPt/CZ (x = 1.9, 5) и $1.9Pt/SiO_2$ до и после проведения реакции

Ofnapau	ПЗ	ЭМ	Хемосорбция СО		
Образец	$d_{\rm дo}$, нм	$d_{\text{после}}$, нм	$d_{\rm дo}$, нм	$d_{\text{после}}$, нм	
1.9Pt/CZ	0.9 ± 0.2	1.4 ± 0.5	3.2 ± 0.3	15 ± 1	
5Pt/CZ	0.9 ± 0.3	1.6 ± 0.4	1.9 ± 0.2	7.9 ± 0.8	
$1.9 Pt/SiO_2$	—	1.7 ± 0.3	1.6 ± 0.3	_	

Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

инертности SiO₂ в этой реакции и подтверждает выводы о важности роли носителя в каталитическом цикле.

С учетом представленных данных можно утверждать, что метод приготовления катализаторов, использованный в данной работе, несмотря на простоту, позволяет воспроизводимо получать на поверхности носителя высокодисперсные и относительно стабильные частицы с узким распределением по размеру.

Поскольку вопрос о природе активных центров в платиновых церий-оксидных катализаторах ПК СО остается дискуссионным, в настоящей работе удельная каталитическая активность была вычислена исходя из двух предположений: 1) в реакции задействована вся поверхность платины (YKA_{S}) ; 2) реакция протекает на границе контакта Pt-CZ (УКА_{L)}. Таким образом, для расчетов использовали данные об удельной поверхности платины и длине границы Pt-CZ в катализаторах после реакции. Отметим, что слабая зависимость скорости ПК СО от концентраций СО и H₂O позволила применять для расчета *УКА* точки, в которых конверсия СО не превышала 50%. Важно отметить, что для вычисления УКА_L (рис. 4а) использовали данные ПЭМ, поскольку из данных хемосорбции СО оценить длину границы Pt-CZ затруднительно. С другой стороны, хемосорбция СО дает более корректную оценку доступной поверхности платины, поэтому из двух пар кри-



Рис. 4. Температурная зависимость удельной каталитической активности: a - ha единицу поверхности платины; 6 - ha единицу длины границы Pt–CZ. Состав смеси (об. %): 10 CO, 15 CO₂, 30 H₂O, 45 H₂. Загрузка катализатора: 150 мг (1.9Pt/CZ), 75 мг (5Pt/CZ); объемная скорость: 60000 (1.9Pt/CZ) или 200000 (5Pt/CZ) нсм³ Γ_{kar}^{-1} ч⁻¹.

вых на графике *УКА*_S-*Т* (рис. 4б) более достоверной, скорее всего, является именно пара, полученная из данных этого метода. Напомним, что, согласно правилу Борескова о постоянстве удельной каталитической активности, в идеальном случае профили *УКА* для двух катализаторов должны совпадать, если в расчет берутся истинные активные центры. Размеры частиц Pt для катализаторов 1.9Pt/CZ и 5Pt/CZ близки, поэтому возможный размерный эффект не должен оказывать существенного влияния на *УКА*.

Видно, что YKA_L , рассчитанные для двух катализаторов с использованием данных ПЭМ, достаточно хорошо сходятся (с учетом погрешности определения *УКА* около 20%), чего нельзя сказать для *УKA_S* (рис. 4а).

Была определена наблюдаемая энергия активации ПК СО на катализаторах 1.9Pt/CZ и 5Pt/CZ (рис. 5). Значения для обоих катализаторов совпали и составили 86 кДж/моль. Энергии активации для похожих систем, определенные в других работах, близки к полученной нами величине [22].

Сильные различия в данных о размере частиц и площади поверхности платины, найденных разными методами, затрудняют анализ результатов и не позволяют сделать однозначный вывод о локализации протекания реакции ПК СО на катализаторах Pt/CZ. Причина таких различий возможно в изменении зарядового состояния платины, обусловленном воздействием СО, H_2 или H_2O , что, например, подробно обсуждается для Pt/CeO₂-катализатора окисления СО в работе [23]. "Растекание" частиц платины по поверхности оксида в ходе реакции также может влиять на заряд поверхностных атомов платины. В свою очередь от заряда атомов платины может зависеть их способность к хемосорбции СО, что, следова-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

тельно, способно привести к некорректному результату. Таким образом, для более корректной интерпретации полученных в настоящей работе результатов планируется проведение дополнительных in situ РФЭС-исследований, которые позволили бы отследить динамику зарядового состояния платины при обработке компонентами реакционной смеси. Однако отметим, что корреляшия УКА с длиной границы Pt-CZ представляется корректной. так как нет данных о неоднородности такой границы, а температурные зависимости УКА, отнесенной к длине границы металл-носитель, совпали для катализаторов 1.9Pt/CZ и 5Pt/CZ. Таким образом, мы считаем, что полученные результаты косвенно подтверждают выводы о протекании реакции на границе Pt–CZ, сделанные для похожих систем в других работах [13, 24].



Рис. 5. Температурная зависимость *УКА*, отнесенной к длине границы Pt–CZ, в Аррениусовских координатах для катализаторов 1.9Pt/CZ и 5Pt/CZ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были приготовлены методом сорбционно-гидролитического осаждения, охарактеризованы методами ПЭМ и хемосорбции СО и испытаны в реакции паровой конверсии СО катализаторы 1.9 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} и 5 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 - x}. Показано, что использованный метод приготовления позволяет сформировать на поверхности носителя высокодисперсные устойчивые к спеканию в условиях реакции частицы платины с узким распределением по размерам. Катализаторы продемонстрировали высокую активность в смеси, имитирующей синтезгаз, полученный паровой конверсией природного газа: равновесная конверсия СО при объемной скорости 30000 нсм³ $\Gamma_{\kappa a \tau}^{-1}$ ч⁻¹ была достигнута при 325 и 300°С для образцов с содержанием платины 1.9 и 5 вес. % соответственно. При этом концентрация метана на выходе из реактора не превышала 0.07 об. %, что говорит о высокой селективности представленных катализаторов. Наблюдаемые порядки паровой конверсии СО на 5Pt/CZ оказались близки к нулю, а наблюдаемая энергия активации для обоих катализаторов составила 86 кДж/моль, что хорошо соотносится с данными для схожих по составу систем, имеющимися в литературе.

Существенные различия в данных о размере частиц и площади поверхности платины, полученных разными метолами, не позволяет сделать однозначный вывод о локализации активных центров, на которых протекает реакция. Предположительно, причиной может быть различие в зарядовом состоянии платины до и после реакции. Однако корреляция УКА с длиной границы Pt-CZ представляется корректной. так как нет информации о неоднородности такой границы, а температурные зависимости УКА, отнесенной к длине границы металл-носитель, совпали для катализаторов 1.9Pt/CZ и 5Pt/CZ. Это косвенно подтверждает выводы о протекании реакции на границе металл-носитель, сделанные для похожих систем в ряде других работ. Для выяснения причин расхождения данных, уточнения роли поверхностных платиновых центров различной природы в катализе реакции паровой конверсии СО и влияния реакционной среды на состояние платины планируется проведение in situ РФЭСисследований при обработке различными компонентами реакционной смеси.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование методом ПЭМ выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов".

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана из средств гранта Российского научного фонда № 21-73-20075 (А.М. Горлова, О.А. Стонкус, В.П. Пахарукова).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sharaf O.Z., Orhan M.F. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2014. V. 32. P. 810.
- Park E.D., Lee D., Lee H.C. // Catal. Today. 2009. V. 139. № 4. P. 280.
- 3. Керженцев М.А., Матус Е.В., Рундау И.А., Кузнеиов В.В., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. C. 614.
- 4. Choudhary T.V., Goodman D.W. // Catal. Today. 2002. V. 77. № 1–2. P. 65.
- 5. Baronskava N.A., Minyukova T.P., Khassin A.A., Yurieva T.M., Parmon V.N. // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. № 11. P. 1027.
- 6. Потемкин Д.И., Конищева М.В., Задесенец А.В., Снытников П.В., Филатов Е.Ю., Коренев С.В., Собянин В.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 4. C. 499.
- 7. Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Федорова Ю.Е., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. C. 654.
- 8. Takenaka S., Shimizu T., Otsuka K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. V. 29. № 10. P. 1065.
- 9. Palma V., Ruocco C., Cortese M., Renda S., Meloni E., Festa G., Martino M. // Metals. 2020. V. 10. № 7. P. 1.
- Voitic G., Pichler B., Basile A., Iulianelli A., Malli K., Bock S., Hacker V. / Fuel Cells and Hydrogen: From Fundamentals to Applied Research (book). Elsevier B.V., Amsterdam. 2018. P. 215.
- 11. Ivanova S., Laguna O.H., Centeno M.Á., Eleta A., Montes M., Odriozola J.A. / Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety (book). Elsevier B.V., Amsterdam. 2013. Ch.10. P. 225.
- 12. Chen W.H., Chen C.Y. // Appl. Ener. 2020. V. 258. P. 114078.
- 13. Li Y., Kottwitz M., Vincent J.L., Enright M.J., Liu Z., Zhang L., Huang J., Senanayake S.D., Yang W.C.D., Crozier P.A., Nuzzo R.G., Frenkel A.I. // Nat. Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 1.
- 14. *Efstathiou A.M.* // Catalysis: Volume 28 (book). The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 2016. Ch. 7. P. 175.
- 15. Shekhar M., Wang J., Lee W.-S., Damion Williams W., Min Kim S., A. Stach E., T. Miller J., Nicholas Delgass W.H., Ribeiro F. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 10. P. 4700.
- 16. *Chen Y., Lin J., Li L., Qiao B., Liu J., Su Y., Wang X. //* ACS Catal. 2018. V. 8. № 2. P. 859.
- Симонов П.А., Шойнхорова Т.Б., Снытников П.В., Потемкин Д.И., Беляев В.Д. Патент RU 2653360 С1. 2017.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ 2021 том 62 Nº 6

- Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyanin V.A. // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 237. P. 237.
- Bergeret G., Gallezot P. // Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., New Jersey. 2008. P. 738.
- Pastor-Pérez L., Ramos-Fernández E.V., Sepúlveda-Escribano A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 39. P. 21837.
- Gonzalez Castaño M., Reina T.R., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A. // J. Catal. 2014. V. 314. P. 1.
- 22. *Reddy G.K., Smirniotis P.G.* // Water Gas Shift Reaction (book). Elsevier B.V., Amsterdam. 2015. P. 225.
- Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Figueroba A., Stadnichenko A.I., Kardash T.Y., Stonkus O.A., Fedorova E.A., Muravev V. V., Svetlichnyi V.A., Bruix A., Neyman K.M. // Appl. Catal. B: Environ. 2021. V. 286. P. 119931.
- 24. Kalamaras C.M., Gonzalez I.D., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Efstathiou A.M. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 23. P. 11595.

Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} Catalysts for Water Gas Shift Reaction: Morphology and Catalytic Properties

A. M. Gorlova^{1, 2, *}, P. A. Simonov¹, O. A. Stonkus¹, V. P. Pakharukova^{1, 2}, P. V. Snytnikov¹, and D. I. Potemkin^{1, 2}

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Akademika Larientieva ave. 5, Novosibirsk, 630090 Russia ²Novosibirsk State University, Pirogova str. 2, Novosibirsk, 630090 Russia *e-mail: gorlova@catalysis.ru

tive in the water gas shift reaction in a mixture simulating synthesis-gas produced by steam reforming of nat-

Highly dispersed 1.9 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} and 5 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} catalysts with an average particle size of 0.9 nm were prepared by sorption-hydrolytic precipitation. It was shown that the catalysts are ac-

ural gas. At an initial CO concentration of 10 vol % and a flow rate of 30000 ncm³ g_{cat}^{-1} h⁻¹, outlet CO and CH₄ concentrations reach 2.5 and 0.01 vol %, respectively, over 1.9 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 - x} at 325°C and 1.5 and 0.075 vol %, respectively, over 5 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 - x} at 300°C. The observed reaction orders for CO and H₂O over 5 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 - x} were found to be close to zero, and the apparent activation energy for both catalysts was 86 kJ/mol. Transmission electron microscopy of the catalysts showed that the narrow size distribution and high dispersion of the supported particles are retained during the reaction. However, some coarsening of Pt particles occurs, the average size increases to 1.4 and 1.6 nm for 1.9 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 - x} and 5 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 - x}, respectively. For the catalysts after the reaction, the metallic Pt surface area values, measured by CO chemisorption and transmission electron microscopy, differ significantly. Most likely, it is caused by the presence of some of the surface Pt atoms in the oxidized state. It was shown that the temperature dependences of the turnover frequency in the water gas shift reaction per the length unit of the metal-support interface, coincide for catalysts 1.9 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 - x} and 5 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 - x}. Based on this, an assumption was made about the leading role of the Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2 - x} boundary in the catalysis of the water gas shift reaction.

Graphic abstract



Keywords: water gas shift, platinum catalyst, hydrogen production, ceria-zirconia

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

УДК 544.478.023.57:544.77.023.522:544.774.3

РАЗВИТИЕ МЕТОДИК МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2021 г. Ю. В. Ларичев^{а, b,} *

^аФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия ^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

**e-mail: ylarichev@gmail.com* Поступила в редакцию 21.06.2021 г. После доработки 14.07.2021 г. Принята к публикации 19.07.2021 г.

Предложена методика, позволяющая использовать метод малоуглового рентгеновского рассеяния для прецизионного анализа размеров наночастиц в нанесенных катализаторах и нанокомпозитах. Методика предусматривает проведение процесса селективного растворения носителя или матрицы и получение коллоидного раствора, содержащего искомые наночастицы активного компонента. В этом случае отсутствует эффект сильного малоуглового рассеяния от пор и частиц носителя/матрицы, который препятствует получению корректных данных о дисперсности активного компонента при измерениях, проводимых стандартным образом. Эффективность предлагаемой методики проверена на ряде предварительно изученных методами ПЭМ и РФА образцов. Показано хорошее соответствие между распределениями частиц по размерам в исходных катализаторах и в приготовленных из них металлсодержащих золях.



Графический реферат

Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, нанесенные металлические катализаторы, нанокомпозиты, селективное растворение, золи **DOI:** 10.31857/S0453881121060101

введение

Развитие методов анализа для определения размеров частиц в нанесенных катализаторах и

нанокомпозитах является актуальной задачей, поскольку многие свойства создаваемых материалов определяются дисперсностью активного компонента [1–5]. В настоящее время в большинстве работ для определения размеров частиц используются методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской ди-

Сокращения и обозначения: ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; РФА– рентгенофазовый анализ; МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние; ОКР – область когерентного рассеяния.

фракции (РФА). Тем не менее, для диапазона размеров частиц от 1 до 150 нм метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) имеет ряд преимуществ, таких как интегральный характер получаемой информации, возможность получения распределений частиц в широком масштабе размеров и индифферентность к агрегатному состоянию образцов. Метод одинаково пригоден для жидких, твердых, кристаллических или аморфных наноматериалов. Это может быть важным для анализа трансформаций размеров частиш на всех стадиях приготовления образцов. Тем не менее существуют определенные ограничения, препятствующие более широкому применению метода МУРР для анализа твердых дисперсных систем. Основное препятствие появляется вследствие того, что малоугловое рассеяние наблюдается от любых наноразмерных объектов/пор, различающихся по электронной плотности, и поэтому встает задача выделения слабого сигнала малоуглового рассеяния, относящегося к частицам нанесенного металла, на фоне гораздо более интенсивного малоуглового рассеяния, относящегося к частицам носителя и/или его порам. Очевидный способ вычитания из данных МУРР для нанесенного катализатора данных МУРР для исходного носителя ведет к значительным расхождениям с результатами других методов [6, 7]. Более подробно эта проблема была рассмотрена в работах [6-8], там же предложено и ее частичное решение [6, 7], заключающееся в подборе специальных жидкостей-контрастеров, пропитка которыми приводит к существенному или полному уменьшению паразитного рассеяния от частиц носителя или любой другой фазы в композиционных материалах. Остаточный сигнал малоуглового рассеяния при этом относится к искомым нанесенным частицам в силу их большей плотности. В работах [9-14] была показана эффективность предложенной методики контрастирования на ряде различных нанесенных катализаторов и нанокомпозитов. Однако этот подход хорошо работает только для систем, содержащих носители или матрицы с относительно низкой плотностью (углеродные материалы, кремнеземы, полимеры и др.), не превышающей 2.5 г/см³. Для систем, имеющих в своем составе более тяжелые матрицы, например, оксиды алюминия, подобное маскирование становится уже неэффективным, поскольку существующие жидкости, пригодные на роль таких контрастеров по плотности (например, CH₂I₂ или CHBr₃), имеют слишком высокий коэффициент поглощения рентгеновского излучения, что делает методику контрастирования крайне неэффективной применительно к этим объектам. Поэтому использование метода МУРР для селективного определения размеров нанесенных частиц металлов на но-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

сителях с высокой плотностью (>3.0 г/см³) остается проблематичным на текущий момент.

Тем не менее существует возможность обойти возникающую проблему с контрастом косвенным путем. Если тяжелый носитель сложно законтрастировать рентгенопрозрачной жидкостью, то его можно селективно разрушить путем растворения, например, в кислотах. Таким образом, вместо твердой пористой гетерогенной полифазной системы получается коллоидный раствор, содержащий только искомые наночастицы активного компонента. При этом наблюдаемый сигнал малоуглового рассеяния от такого коллоида будет относиться исключительно к искомым металлическим частицам при полном отсутствии паразитного рассеяния от пор и частиц носителя/матрицы в силу их разрушения. Разумеется, этот подход не всегда реализуем, поскольку в ряде случаев будет невозможно селективно растворить пористый носитель и при этом не разрушить нанесенные частицы металла. Однако для некоторых частных, но при этом важных случаев данный подход вполне применим. Например, частицы благородных металлов, нанесенные на оксиды алюминия — это широкий круг катализаторов. используемых для большого числа промышленных процессов [15-18]. Более того, подход, предусматривающий селективное растворение носителя (STS — solid to sol), уже был недавно нами успешно реализован для метода динамического светорассеяния и показал хорошие результаты для ряда нанесенных катализаторов [19, 20]. Поэтому целью настоящей работы является дальнейшее развитие методики STS применительно к методу МУРР для анализа нанесенных катализаторов и нанокомпозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Для проверки предлагаемого подхода были использованы различные нанесенные металлические катализаторы и образец рисовой шелухи, являющейся по сути природным нанокомпозитом.

Рисовая шелуха. В настоящей работе изучена шелуха риса, выращенного в Краснодарском крае РФ, которая предварительно была измельчена до размера частиц <0.25 мм. Этот природный нано-композит содержит 19–25% лигнина, 34-42% целлюлозы и 17–22% гемицеллюлозы. Остаток (15–20%) приходится на неорганический компонент, который на 90–96% состоит из кремнезема. Более подробное описание свойств рисовой шелухи приведено в работах [10, 21].

Pt/γ-Al₂O₃. Образец приготовлен пропиткой по влагоемкости носителя γ-Al₂O₃ с удельной поверхностью $S_{\text{BET}} = 198 \text{ м}^2/\text{г}$ водным раствором нитрата платины, стабилизированным тетраме-

тиламмонием до pH 7.0 с последующей сушкой и прокалкой образца в воздушной атмосфере в течение 2 ч при $T = 600^{\circ}$ С. Содержание платины в образце составило 2.0 вес. %.

Au/γ-Al₂O₃. Образец получен методом осаждения—нанесения (deposition precipitation) [22]. На носитель γ-Al₂O₃ ($S_{BET} = 215 \text{ м}^2/\Gamma$) были адсорбированы комплексы Au(III) из смеси H[AuCl₄] + + NaOH при pH 7.0. После сушки образец прокаливали на воздухе в течение 4 ч при $T = 400^{\circ}$ С. Содержание золота в образце было 1.4 вес. %.

Ag/γ-**Al**₂**O**₃. Образец приготовлен пропиткой по влагоемкости носителя γ-Al₂O₃ с удельной поверхностью $S_{\text{BET}} = 220 \text{ m}^2/\text{г}$ раствором нитрата серебра в ацетонитриле с последующей сушкой на воздухе при $T = 150^{\circ}$ С в течение 2 ч. После этого образец был восстановлен спиртовым раствором NaBH₄. Содержание серебра в образце составило 4.0 вес. %.

Процедура селективного растворения носителя или матрицы (STS)

Для каждого образца способ селективного растворения подбирали индивидуально. Рисовую шелуху растворяли в растворе азотной кислоты с добавлением пероксида водорода. К 20 мл азотной кислоты (68%) мелкими порциями при энергичном перемешивании и небольшом нагревании добавляли 1.0 г рисовой шелухи в виде тонкозернистого порошка. В процессе перемешивания наблюдалось выделение бурого газа (оксиды азота). После прекращения выделения оксидов азота полученную систему доводили до кипения, остужали и затем к ней по каплям добавляли 5 мл 30% раствора H_2O_2 и снова доводили до кипения. Далее приготовленный раствор желтого цвета медленно остывал до комнатной температуры.

В типовом эксперименте по растворению нанесенных катализаторов использовалось растворение навески 0.5 г катализатора в 5.0 мл 50% водного раствора фосфорной или серной кислоты. Полученная смесь нагревалась до полного визуального растворения образца. После чего полученный раствор охлаждался, заливался в капилляр и исследовался методом МУРР.

Методы исследования

Электронная микроскопия. Снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали на приборе JEM-2010 (JEOL, Япония) с максимальным разрешением по решетке 0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Для расчета распределения частиц по размерам для каждого образца измеряли линейный размер не менее 300 частиц. Для корректного сравнения численных распределений по данным ПЭМ ($D_N(R)$) с объемными распределениями по данным МУРР $(D_{\nu}(R))$, численные распределения умножали на R^3 , где R – это вектор размеров частиц. При этом предполагали, что при усредненном форм-факторе численное распределение частиц по размерам (ПЭМ) связано с объемным распределением (МУРР) следующим образом: $D_{\nu}(R) \approx D_{N}(R) \times R^{3}$.

Рентгеновская дифрактометрия. Дифракционные измерения проводили на дифрактометре ARLX'TRA ("Thermo Fisher Scientific", США) с использованием Си K_{α} -излучения (длина волны – 1.5418 Å). Измерения выполняли в интервале углов 20 от 10° до 90° с шагом 0.05°. Время накопления в точке – 5 с. Величины ОКР (область когерентного рассеяния) для нанесенных металлов определяли с помощью формулы Шеррера.

Малоугловое рентгеновское рассеяние. Измерения осуществляли с применением малоуглового дифрактометра S3 MICRO (HECUS), (Cu K_{α} -излучение, 50 B) с точечной коллимацией пучка. Волновой вектор q (определяемый как $q = 4\pi^* \sin(\theta)/\lambda$, где 2θ – угол рассеяния, а $\lambda = 1.541$ Å – длина волны излучения) измеряли в диапазоне 0.01 < q < 0.6 Å⁻¹. Все съемки проводили в кварцевых капиллярах диаметром 1.5 мм. Данные обрабатывали с помощью пакета программ ATSAS [23]. Во всех случаях для получения распределений частиц по размерам использовали сферический форм-фактор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве первоначального примера для тестирования методики селективного растворения матрицы была использована рисовая шелуха. Этот материал представляет собой наноразмерные аморфные частицы кремнезема в матрице, состоящей из лигнина и целлюлозы, и является интересным прекурсором для получения различных функциональных материалов [21, 24, 25]. Ранее рисовая шелуха уже была нами изучена с помощью метода МУРР, поскольку плотность ее органической матрицы невысока и подходит для эффективного использования методики контрастирования [10]. Показано, что частицы кремнезема в рисовой шелухе обладают широким распределением частиц по размерам с максимумом около 4 нм. Представляет интерес проверка возможности селективного растворения лигнина и целлюлозы для получения кремнеземного золя с наноразмерными частицами из этого материала. После полного растворения навески рисовой шелухи в среде азотной кислоты и перекиси водорода при нагреве был приготовлен раствор, который далее исследовали методом МУРР. В окислительной среде при нагреве целлюлоза и лигнин разрушаются, и в растворе остаются только дисперсные частицы кремнезема. Количество реагентов



Рис. 1. а — Кривая МУРР для кремнеземсодержащего золя, приготовленного путем растворения рисовой шелухи; б — объемные распределения частиц по размерам для кремнеземсодержащего золя из рисовой шелухи (1) и кремнеземных частиц в исходной рисовой шелухе, полученных с помощью методики контрастирования по данным нашей предыдущей работы [10] (2).

при этом подобрано с тем расчетом, чтобы на выходе был золь с содержанием частиц кремнезема ~ 1 мас. %. Это было сделано исключительно для удобства анализа золя методом МУРР, хотя таким способом возможно создание и гораздо более концентрированных кремнеземных золей.

На рис. 1 приведена кривая МУРР для приготовленного кремнеземсодержащего золя из рисовой шелухи и рассчитанное из нее объемное распределение частиц по размерам, которое было сопоставлено с данными МУРР, полученными нами ранее при использовании методики контрастирования для исходной рисовой шелухи [10]. Наблюдается хорошее согласие данных по фракции мелких частиц кремнезема с размерами 4-5 нм как для исходной рисовой шелухи, так и для приготовленного из нее кремнеземсодержащего золя. Тем не менее, применение достаточно агрессивных реагентов и длительный нагрев приводят к существенной¹ агрегации частиц кремнезема в золе. Вероятно, подбор более мягких условий растворения органической матрицы рисовой шелухи позволит уменьшить наблюдаемое явление агрегации частиц кремнезема. Также процесс агрегации частиц кремнезема может быть обусловлен и непосредственным старением свежеприготовленного золя, поскольку в настоящей работе анализ кремнеземсодержащего золя методом МУРР был проведен через 3 дня после его приготовления. Кроме того, нельзя исключать влияние неоднородности распределения частиц кремнезема по размерам в рисовой шелухе, что тоже влияет на расхождение данных. С учетом вышеупомянутых факторов можно заключить, что предложенная методика весьма перспективна для анализа сложных нанокомпозитов методом МУРР. Более того, сам по себе процесс растворения рисовой шелухи с получением кремнеземсодержащего золя может представлять и практический интерес, поскольку рисовая шелуха – это крупнотоннажный сельскохозяйственный отход, который в любом случае необходимо утилизировать. Традиционный способ ее утилизации подразумевает сжигание с использованием дополнительного топлива и дальнейшее выщелачивание зольного остатка с получением раствора силиката натрия, из которого затем производят дисперсный кремнезем [26, 27]. В нашем же случае конечным продуктом переработки является уже готовый коллоидный раствор, содержащий высокодисперсные частицы кремнезема, которые сразу могут применяться для создания различных функциональных материалов [28-32].

Далее был изучен образец Pt/γ - Al_2O_3 . На рис. 2 приведены данные ПЭМ и РФА. Из распределения частиц по размерам видно, что размеры частиц платины находятся в диапазоне от 2 до 15 нм. Величина области когерентного рассеяния (ОКР) для частиц Pt составляет 9.3 нм. После этого образец Pt/ γ - Al_2O_3 исследовали методом МУРР с помощью методики контрастирования [6, 7] для получения сравнительных результатов. Образец и носитель были пропитаны тяжелой жидкостью с малым коэффициентом поглощения рентгеновского излучения (перфтордекалин). На рис. 3 приведена разностная кривая МУРР между Pt/ γ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 после контрастирования, а также рассчитанное

¹ При пересчете объемных распределений частиц по размерам в численные наблюдаемое отличие для крупных частиц станет пренебрежимо малым, поскольку при таком пересчете кардинально вырастает вклад от мелких частиц.



Рис. 2. а – Данные ПЭМ и рассчитанное численное распределение частиц Pt по размерам для образца Pt/γ -Al₂O₃; б – дифрактограммы для Pt/γ -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃. Положения основных рефлексов для металлической Pt (JCPDS 04-0802) показаны штрих-диаграммой.

из нее распределение частиц по размерам. Для корректного сравнения результатов ПЭМ и МУРР численное распределение ПЭМ было пересчитано в объемное и сопоставлено с объемным распределением по данным МУРР. Видно, что полученные распределения значительно отличаются друг от друга, и можно говорить только о совпадении средних размеров частиц по порядку величины. Указанные значения отличаются друг от друга примерно в 2 раза, и в лучшем случае это может быть пригодно только для грубых оценок размеров частиц. Но для прецизионных измерений размеров частиц полученный результат явно не годится. По всей вероятности, в процессе приготовления катализатора и его прокаливания пористая структура носителя претерпевает определенные изменения, которые не получается ни-



Рис. 3. а – Данные МУРР для образца Pt/γ -Al₂O₃ после использования методики контрастирования; б – сравнение распределений частиц по размерам, полученных по данным ПЭМ (*1*) и МУРР (*2*). Распределение, полученное по данным ПЭМ, пересчитано из численного в объемное.

велировать вследствие недостаточного уровня контраста. Плотности контрастера (1.92 г/см³) явно недостаточно для эффективного маскирования рассеяния от оксида алюминия (3.2-3.5 г/см³). Более тяжелые жидкости на практике не пригодны изза очень высокого поглощения рентгеновского излучения. Поэтому была проведена процедура селективного растворения носителя в образце Pt/у- Al_2O_3 с образованием коллоидного раствора, содержащего исходные частицы платины. Затем этот раствор исследовали методом МУРР, причем время после приготовления раствора и до начала его анализа не превышало 15 мин во избежание возможного процесса агрегации наночастиц платины. На рис. 4 приведены результаты экспериментов. Видно, что в рассматриваемом случае



Рис. 4. а – Данные МУРР для Pt-содержащего золя, полученные после селективного растворения носителя в образце Pt/ γ -Al₂O₃; б – сравнение распределений частиц по размерам для исходного образца Pt/ γ -Al₂O₃ по данным ПЭМ (*1*) и для Pt-содержащего золя по данным МУРР (*2*). Распределение, полученное по данным ПЭМ, пересчитано из численного в объемное.

распределения частиц по размерам, полученные методами ПЭМ и МУРР, очень хорошо совпадают друг с другом. Это подтверждает возможность селективного растворения носителя и анализа металлических наночастиц, оставшихся в образовавшемся растворе в неизменном состоянии. Также следует отметить, что в образце практически все частицы Рt имеют размеры менее 18 нм. Этот вывод следует из того факта, что данные метода МУРР получены от макроскопического количества образца. Сделать такое же заключение, основываясь только на данных ПЭМ, нельзя в силу локальности этого метода. Всегда существует вероятность неравномерного распределения частиц нанесенного металла по гранулам носителя



Рис. 5. Данные ПЭМ и рассчитанные из них численные распределения частиц по размерам для образцов Au/γ - Al_2O_3 (a) и Ag/γ - Al_2O_3 (б).

и отсутствие их в локальной зоне анализа микроскопа. Особенно это актуально для частиц, относящихся к "хвостам" распределений, низкая статистическая значимость которых препятствует их надежной идентификации. Этот факт не стоит недооценивать, поскольку существенное количество нанесенного металла по массе может быть локализовано в относительно небольшом количестве крупных частиц, что в свою очередь в некоторых случаях дает более простое объяснение различий в каталитической активности разных образцов.

Аналогичным образом были исследованы образцы Au/γ - Al_2O_3 и Ag/γ - Al_2O_3 . На рис. 5 приведены типичные данные ПЭМ для этих образцов с рассчитанными численными распределениями



Рис. 6. а – Данные МУРР для Аи-содержащего золя, полученные после селективного растворения носителя в образце Au/ γ -Al₂O₃; б – сравнение распределений частиц по размерам для исходного образца Au/ γ -Al₂O₃ по данным ПЭМ (*1*) и для Au-содержащего золя по данным МУРР (*2*). Распределение, полученное по данным ПЭМ, пересчитано из численного в объемное.

частиц по размерам. Согласно результатам РФА величины ОКР для частиц нанесенного золота и серебра в катализаторах составили 6.9 и 7.2 нм соответственно. После селективного растворения носителя в Au/ γ -Al₂O₃ и Ag/ γ -Al₂O₃ полученные металлсодержащие золи изучены методом МУРР. Временной интервал после получения золя и до начала его анализа также не превышал 15 мин для минимизации эффекта возможной агрегации частиц в растворе. Интересно отметить, что приготовленные таким образом коллоидные растворы после растворения золотого и серебряного катализаторов имеют красный и желтый цвет соответственно, что дополнительно подтверждает нали-



Рис. 7. а — Данные МУРР для Ад-содержащего золя, полученные после селективного растворения носителя в образце Ag/γ - Al_2O_3 ; б — сравнение распределений частиц по размерам для исходного образца Ag/γ - Al_2O_3 по данным ПЭМ (*1*) и для Ag-содержащего золя по данным МУРР (*2*). Распределение, полученное по данным ПЭМ, пересчитано из численного в объемное.

чие в них наноразмерных частиц этих металлов [33]. На рис. 6 приведены результаты МУРР для Аu-содержащего золя и объемное распределение частиц золота по размерам. Также для сравнения показано пересчитанное по объему распределение ПЭМ для корректного сравнения с данными МУРР. Видно, что найденные распределения в целом хорошо совпадают друг с другом, но распределение ПЭМ выглядит менее гладким смысл понятен, но может удастся подобрать другое слово? (вместо менее гладким можно написать более зашумленным). Вероятно, в этом случае относительно небольшое количество измеренных частиц не позволяет получить объемное распределение более высокого качества. На рис. 7 представлены данные МУРР для Ад-содержащего золя, образовавшегося при растворении Ag/у-Al₂O₃. При сравнении распределений ПЭМ и МУРР отмечается хорошее согласие для основной фракции мелких частиц (2–10 нм). По результатам обоих методов наблюдается незначительное количество более крупных частиц с размерами до 20 нм. Несмотря на большее число измеренных методом ПЭМ частиц Ag/γ - Al_2O_3 , этого все равно, вероятно, недостаточно, поскольку распределение частиц по размерам более широкое, и при его пересчете в объемное распределение наблюдаются выбросы в области крупных частиц, обусловленные неполной статистикой по этой фракции. Тем не менее, в целом соответствие между полученными данными МУРР и ПЭМ очень хорошее.

Таким образом, показано, что методика селективного растворения носителя/матрицы (STS) с получением золя, содержащего искомые частицы, весьма перспективна для изучения нанесенных катализаторов и функциональных наноматериалов с помощью метода МУРР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика STS для определения размеров частиц металла в нанесенных катализаторах и нанокомпозитах с помощью метода МУРР. Селективное растворение носителя или матрицы в исследуемых образцах позволяет получить соответствующий золь с искомыми частицами и при этом избежать сильного паразитного рассеяния от пор и частиц носителя или матрицы, которое существенно затрудняет анализ и интерпретацию данных МУРР при стандартных измерениях. Для ряда нанесенных катализаторов проведено сравнение данных и показано хорошее соответствие между данными ПЭМ и РФА для исходных катализаторов с одной стороны и данными МУРР для приготовленных металлсодержащих золей из этих катализаторов с другой. На примере рисовой шелухи – природного нанокомпозита – продемонстрирован новый способ получения кремнеземных золей и сопоставлены распределения частиц по размерам в исходном образце и в образовавшемся золе. Предлагаемая методика существенно расширяет возможности анализа нанесенных катализаторов и нанокомпозитов методом МУРР. Основными ограничениями предлагаемой методики являются осуществимость селективного растворения носителя или матрицы и эффекты агрегации частиц в растворах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность А.В. Ищенко, Д.А. Зюзину, А.Л. Нуждину и Л.А. Ковтуновой за по-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

мощь в проведении исследований, и ЦКП "ВТАН" НГУ за предоставление измерительного оборудования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390053-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Beerthuis R., Willem de Rijk J., Deeley J.M.S., Sunley G.J., de Jong K.P., de Jongh P.E. // J. Catal. 2020. V. 388. P. 30.
- 2. Haruta M. // Catal. Today 1997. V. 36. P. 153.
- 3. *Hughes R.* Deactivation of Catalyst. New York: Academic Press, 1984.
- 4. *Bergeret G., Gallezot P.* Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH, 2008.
- Liu J.-X., Wang P., Xu W., Hensen E.J.M. // Engineering. 2017. V. 3. P. 467.
- Larichev Yu.V., Tuzikov F.V. // J. Appl. Cryst. 2013. V. 46. P. 752.
- 7. *Ларичев Ю.В., Тузиков Ф.В.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 669.
- Gommes C.J., Asset T., Drnec J. // J. Appl. Cryst. 2019. V. 52. P. 507.
- Salnikova K.E., Matveeva V.G., Larichev Yu.V., Bykov A.V., Demidenko G.N., Shkileva I.P., Sulman M.G. // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 142.
- 10. Larichev Yu.V., Yeletsky P.M., Yakovlev V.A. // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 87. P. 58.
- 11. Larichev Yu.V. // J. Phys.: Conf. Series. 2017. V. 848. 012025.
- Chernonosova V.S., Kvon R.I., Stepanova A.O., Larichev Yu.V., Karpenko A.A., Chelobanov B.P., Kiseleva E.V., Laktionov P.P. // Polymers Adv. Technol. 2017. V. 28. P. 819.
- 13. Taratayko A., Larichev Yu., Zaikovskii V., Mikheeva N., Mamontov G. // Catal. Today. 2021. V. 375. P. 576.
- Salnikova K.E., Larichev Yu.V., Sulman E.M., Bykov A.V., Sidorov A.I., Demidenko G.N., Sulman M.G., Bronstein L.M., Matveeva V.G. // ChemPlusChem. 2020. V. 85. P. 1697.
- 15. *Anderson J.R.* Structure of Metallic Catalysts. London: Academic Press, 1975.
- Trueba M., Trasatti S.P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005(17). P. 3393.
- Pakharukova V.P., Pakharukov I.Yu., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N. // Appl. Catal. A: General. 2014. V. 486. P. 12.
- 18. Busca G. // Catal. Today. 2014. V. 226. P. 2.
- 19. Larichev Yu.V. // Chem. Papers. 2021. V. 75. P. 2059.
- 20. *Ларичев Ю.В.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 483.

- 21. Yeletsky P.M., Yakovlev V.A., Mel'gunov M.S., Parmon V.N. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 121. P. 34.
- 22. Tsubota S., Haruta M., Kobayashi T., Ueda A., Nakahara Y. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1991. V. 63. P. 695.
- 23. Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V., Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 277.
- Yakovlev V.A., Yeletsky P.M., Lebedev M.Yu., Ermakov D.Yu., Parmon V.N. // Chem. Eng. J. 2007. V. 134. P. 246.
- Lebedeva M.V., Yeletsky P.M., Ayupov A.B., Kuznetsov A.N., Yakovlev V.A., Parmon V.N. // Mater. Renew. Sustain. Energy. 2015. V. 4. 20. https://doi.org/10.1007/s40243-015-0061-x
- Shen Y. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 80. P. 453.

- 27. *Adam F., Appaturi J.N., Iqbal A. //* Catal. Today. 2012. V. 190. P. 2.
- Kaya G.G., Deveci H. // J. Indust. Eng. Chem. 2020. V. 89. P. 13.
- 29. Farhadian N., Liu S., Asadi A., Shahlaei M., Moradi S. // J. Mol. Liq. 2021. V. 321. 114896.
- Ying Y.P., Kamarudin S.K., Masdar M.S. // Int. J. Hydr. Energy 2018. V. 43. P. 16068.
- Mahani A.A., Motahari S., Mohebbi A. // Mar. Pollut. Bull. 2018. V. 129. P. 438.
- 32. *Rahman I.A., Padavettan V. //* J. Nanomater. 2012. V. 2012. 132424.
- 33. *Malkar V.V., Mukherjee T., Kapoor S. //* J. Nanostruct. Chem. 2015. V. 5. P. 1.

Development of Small-Angle X-Ray Scattering Methods for Analysis of Supported Catalysts and Nanocomposites

Yu. V. Larichev^{1, 2, *}

¹Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Pr. Akademika Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

²Novosibirsk State University, Pirogov Street, 1, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: ylarichev@gmail.com

Method of selective dissolution of support or matrix (STS) for studying supported metal catalysts and nanocomposites by small angle X-ray scattering has been proposed. Due to this technique strong parasitic scattering from the porous structure support/matrix or their particles disappears. Efficiency of the STS technique was demonstrated on the different samples. The data from transmission electron microscopy of initial supported catalysts and small angle X-ray scattering of sols made from them were found to be in good agreement. The main limitations of such a technique are possibility of selective dissolution of different phases in complex materials and possible particle aggregation process in the prepared sols.



Keywords: SAXS, supported metal catalysts, nanocomposites, selective dissolution, sols

УДК 544.653.1;544.476-478

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ "КОРОЧКОВЫХ" КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ

© 2021 г. А. А. Брыжин^{*a*}, Т. Н. Ростовщикова^{*a*}, К. И. Маслаков^{*a*}, И. В. Лукиянчук^{*b*}, М. С. Васильева^{*b*, *c*}, А. Ю. Устинов^{*b*}, С. А. Гуревич^{*d*}, Д. А. Явсин^{*d*}, И. Г. Тарханова^{*a*}, *

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1/3, Москва, 119991 Россия

^bИнститут химии Лальневосточного отделения РАН.

просп. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

аросн. 100 ясния Блавивостока, 159, Блавивоссток, 6900221 оссия СДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

 d Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

**e-mail: itar_msu@mail.ru* Поступила в редакцию 15.06.2021 г. После доработки 31.07.2021 г. Принята к публикации 31.07.2021 г.

Исследованы каталитические свойства W- и NiW-слоистых структур, полученных методами лазерного диспергирования (ЛЭД) и плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), в реакциях окислительной десульфуризации. Проведен сравнительный анализ влияния состава, концентрации активной фазы и структуры композитов в модельных реакциях окисления тиофена (Т), дибензотиофена (ДБТ), метилфенилсульфида (МФС) пероксидом водорода, а также удаления серы из дизельной фракции нефтяного сырья. В обоих случаях введение никеля в состав W-содержащих композитов повышает их активность и устойчивость к вымыванию и травлению продуктами реакции. Установлено, что ряды активности в отношении сероорганических субстратов отличаются для катализаторов NiW-ЛЭД (ДБТ > Т > МФС) и NiW-ПЭО (МФС > ДБТ > Т). Катализатор NiW-ПЭО позволяет очистить дизельную фракцию от серы на 98%.



Ключевые слова: окислительная десульфуризация, пероксид водорода, гетерогенные катализаторы, метод плазменно-электролитического оксидирования, лазерное электродиспергирование **DOI:** 10.31857/S0453881121060034

ВВЕДЕНИЕ

Использование новых подходов к синтезу гетерогенных катализаторов открывает возможности создания уникальных материалов с необычными свойствами. Особый интерес представляет направленный дизайн сложных многокомпонентных композиций, в которых важную роль играют коллективные взаимолействия в системе оксилов и металлических частии. объединенных в единый каталитический центр, доступный для субстратов. Существующие методы получения моно- и биметаллических композиций нуждаются в разработке способов формирования оксилных или металлических слоев, равномерно распределенных на поверхности носителей различной природы, причем для ряда каталитических процессов с участием объемных субстратов важно, чтобы такие слои находились именно на внешней поверхности. В связи с этим развиваются современные методы синтеза молекулярно-организованных поверхностных структур на основе металлов и их оксидов, обладающих высокой эффективностью в катализе, а также химической и термической устойчивостью. Указанным требованиям, в частности, отвечает метод плазменноэлектролитического оксидирования (ПЭО), позволяющий формировать оксидные покрытия на поверхностях металлов или сплавов в условиях действия электрических искровых и/или дуговых разрядов на границе раздела между электролитом и растущей оксидной фазой [1-3]. Этот метод, широко применяемый для создания антикоррозионных покрытий, лишь в последние годы стал использоваться для формирования катализаторов, при этом условия синтеза позволяет регулировать структуру и эффективность каталитических систем [4, 5]. Такие композиции уже зарекомендовали себя как перспективные катализаторы ряда процессов [6-8].

Еще одним способом формирования "корочковых" катализаторов с высокой доступностью активных компонентов является метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [9]. Его основное отличие от традиционных методов лазерной абляции [10] состоит в том, что используются условия формирования монодисперсных наночастиц из капель расплавленного материала мишени, а не из атомов металлов. Уникальность этого метода заключается в возможности создавать покрытия с высокой степенью заполнения внешней поверхности носителя отдельными наночастицами металлов или их ансамблями. На модельных катализаторах, приготовленных этим методом, для реакций разных типов авторами показано, что оптимальная организация наночастиц и рациональный выбор носителя на порядки повышают эффективность катализаторов при низком содержании металла [11]. Анализируя достоинства двух указанных методов можно сказать, что они позволяют создавать "корочковые" катализаторы, при этом ПЭО дает возможность формировать на металлах и сплавах гетерогенные микро- и наноструктурированные оксидные слои с заданным набором оксидов, а ЛЭД – диспергировать на поверхность носителя наноразмерные пленки и ансамбли наночастиц нужных металлов и сплавов. Степень взаимодействия металла с носителем и, соответственно, его электронное состояние зависят от степени заполнения поверхности [12–15].

В настоящей работе сопоставлены возможности применения указанных методов для создания ряда многокомпонентных каталитических систем окислительной десульфуризации. Актуальность этого направления обусловлена тем, что в последние голы наблюлается тенлениия к увеличению содержания гетероатомов, в частности, серы, в добываемом углеводородном сырье. Наряду с совершенствованием традиционных водородных методов удаления серосодержащих соединений, интенсивно идут разработки альтернативных процессов. Среди них наибольшее распространение получил метод окислительной десульфуризации, который, в отличие от гидроочистки, позволяет вести процесс в относительно мягких условиях. К его достоинствам можно отнести также отсутствие давления водорода, что особенно важно для малотоннажных нефтеперерабатывающих предприятий, где нет возможности применения сложного оборудования гидроочистки [16, 17].

В качестве модельных каталитических систем для проведения сравнительных испытаний выбраны WNi-композиции (рис. 1).

Комбинация этих металлов или их оксидов обеспечивает формирование на поверхности носителей как центров адсорбции серосодержащих субстратов, так и необходимых окислительных центров. Из литературы известны адсорбционные свойства Ni-содержащих композиций в десульфуризации [18, 19]. Центрами окисления могут выступать пероксокомплексы, образование которых хорошо известно для металлов V–VI групп, в том числе и вольфрама, при использовании пероксида водорода в качестве окислителя [20].

Таким образом, целью работы является сравнительный анализ каталитического действия WNi-систем, полученных двумя способами (ПЭО и ЛЭД) в окислении ряда серосодержащих соединений пероксидом водорода. В качестве субстратов применяли дибензотиофен и метилфенилсульфид, поскольку эти соединения моделируют серосодержащие соединения дизельного топлива, а кроме того, тиофен — наиболее трудноокислямый представитель ряда гетероароматических производных серы [20]. Также сопоставлены возможности каталитических систем двух типов на

Сокращения и обозначения: ЛЭД – лазерное электродиспергирование; ПЭО – плазменно-электролитическое оксидирование; Т – тиофен; ДБТ – дибензотиофен; МФС – метилфенилсульфид; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; ЭДА – энергодисперсионный анализ.



Рис. 1. Структура WNi-катализаторов, полученных методами ПЭО и ЛЭД.

примере удаления серы из дизельной фракции нефтяного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование и исследование ПЭО-композитов

W- и NiW-содержащие оксидные слои формировали методом ПЭО в гальваностатическом режиме при плотности тока $i = 0.2 \text{ A/cm}^2$ в течение t = 10 мин на титане. Для получения W-композитов применяли электролит состава 0.1 моль/л $Na_2WO_4 + 0.1$ моль/л CH₃COOH, NiW-композиты формировали в электролите, состава 0.1 моль/л Na₂WO₄ + 0.1 моль/л CH₃COOH + 0.05 моль/л Ni(CH₃COO)₂, аналогично [21]. В качестве подложки использовали плоские образцы титана ВТ1-0 размером $2 \times 2 \times 0.03$ см. Для стандартизации поверхности и удаления естественной оксидной пленки с поверхности титана образцы предварительно полировали в смеси плавиковой и азотной кислот HF: HNO₃ = 1 : 3 (по объему) при 70°С, затем промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Толщину ПЭО-покрытий находили с помощью вихретокового толщиномера ВТ-201 (НТЦ "Эксперт", Россия) и рассчитывали как среднее значение не менее 10 отдельных измерений с обеих сторон плоского образца.

Фазовый состав образцов с ПЭО-покрытиями изучали на дифрактометре D8 ADVANCE ("Bruker", Германия) в Си K_{α} -излучении. При анализе рентгенограмм использовали программу поиска EVA с банком данных PDF-2 (Powder Diffraction File; Kabekkodu, 2007). Морфологию поверхности и элементный состав анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 ("Hitachi", Япония), оснащенного приставкой Thermo Scientific EDX ("Thermo Fisher Scientific", США) для проведения энергодисперсионного анализа. Глубина проникновения сканирующего луча составляла ~1 мкм.

Данные о составе поверхностного слоя катализаторов толщиной ~3 нм получали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ-спектры) ПЭО-катализаторов регистрировали на спектрометре Specs (Германия) с использованием немонохроматического MgK_{α} -излучения. Спектры записывали с шагом 0.1 эВ при энергии пропускания анализатора 50 эВ. Для изучения распределения элементов по глубине образца верхний слой травили сканирующим пучком ионов Ar^+ с энергией 5 кэВ в течении 5 мин, что соответствовало удалению слоя толщиной ~3 нм.

Получение и исследование ЛЭД-катализаторов

Синтез WNi-катализаторов методом ЛЭД подробно описан нами в работах [11, 22]. Для формирования биметаллических катализаторов применяли мишени из смеси Ni и W с мольным соотношением компонентов 1 : 1, приготовленные холодным прессованием порошков металлов с размером зерен 3–8 мкм. Монометаллические Wобразцы сравнения получали лазерным электродиспергированием металлической мишени. В качестве носителя использовали γ -Al₂O₃ AOK-63-11, марка "B" ($S_{yg} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{nop} = 0.55 \text{ см}^3/\text{г}$, размер гранул 0.4–1.0 мм).

Содержание металлов в катализаторе находили на основании калибровочных зависимостей скорости роста осажденных пленок, определенных предварительно с помощью кварцевого измерителя толщины пленок SCT-2000A ("Sycon Instruments", США): для вольфрама в моно- и биметаллическом образцах эта величина составляла 5×10^{-3} мас. %, Ni – 2×10^{-3} мас. %.

Текстурные характеристики образцов определяли методом адсорбции и десорбции азота на приборе Autosorb 1 ("Quantachrome", США) после предварительного вакуумирования в течение 3 ч при 300°С.

Микрофотографии поверхности образцов получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM 6000 NeoScope ("JEOL", Япония). Качественный анализ поверхности проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300 ("JEOL", Япония) *in situ*.

РФЭ-спектры ЛЭД-катализаторов регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD ("Kratos Analytical", Великобритания) с применением монохроматического Al K_{α} -излучения при энергии пропускания 40 эВ и шаге 0.1 эВ. Калибровку РФЭ-спектров ПЭО- и ЛЭД-катализаторов для устранения зарядки осуществляли по спектрам C1s адсорбированных углеводородов, положение максимума которых было принято равным 285.0 эВ. При обработке и интерпретации спектров использовали данные из работ [23, 24].

Каталитические испытания

Для проведения каталитических тестов в термостатированный реактор помещали 10 мл модельной смеси, содержащей 1 мас. % тиофена (Т), дибензотиофена (ДБТ) или метилфенилсульфида (МФС) в изооктане, 0.1 г катализатора и 0.4 мл 50% водного раствора H_2O_2 . Таким образом, мольное соотношение пероксид водорода : субстрат составляло от 6 до 10. Окисление сероорганических субстратов выполняли при оптимальной температуре (60° C), установленной в ряде работ [25, 26]. Содержимое реактора перемешивали при 60°С в течение 4 ч, периодически отбирая пробы органической фазы для анализа методом газожидкостной хроматографии на приборе Кристалл 4000 ("Мета-хром", Россия) с капиллярной колонкой Zebron ZB-1 длиной l = 30 м и жидкой фазой 100% диметилполисилоксан, пламенноионизационный детектор. Содержание субстратов определяли в режиме линейного программирования при температурах 90-250°C с применением внутреннего стандарта (нонана или додекана). После окончания реакции жидкую фазу декантировали, катализатор промывали изооктаном. Далее в реактор помещали новую порцию реагентов и испытания проводили аналогичным образом в течение 5 циклов. При дробной загрузке пероксида водорода окислитель добавляли по 0.2 мл через 2 ч.

Для окислительного обессеривания дизельного топлива производства ОАО "Варьеганнефть" (20 мл, общее содержание серы — 1080 ppm) использовали катализатор (0.04 г) и H_2O_2 50% (0.4 мл), которые помещали в стеклянный реактор и термостатировали при 60°С и интенсивном перемешивании в течение 4 ч. Смесь охлаждали до комнатной температуры и промывали 5 мл диметилформамида в делительной воронке. ДМФА применяли как наиболее эффективный экстрагент для удаления продуктов окисления сероорганических компонентов дизельного топлива [27]. Затем топливо помещали в реактор, добавляли свежую порцию окислителя (0.4 мл) и отработанный катализатор, промытый изооктаном. Смесь перемешивали еще 4 ч при 60°С и повторяли процедуру экстракции продуктов окисления. Остаточное содержание серы определяли на рентгеновском флуоресцентном спектрометре АСЭ-2 (НПП "Буревестник", Россия) (предел погрешности измерения ±0.5%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики катализаторов

СЭМ-изображения поверхности NiW-катализаторов, полученных двумя методами, показаны на рис. 2. В условиях ПЭО под действием электрических разрядов на титане образуются плотные оксидные слои, пронизанные порами размерами от 1 до 10 мкм. При этом плотность пор для W-образца выше, чем для NiW. Отметим, что удельная поверхность ПЭО-покрытий невелика и равна 4 м²/г, а пористость обычно составляет около 20%. Полагают, что поры — следы каналов электрических разрядов или выхода газовых пузырей [28]. Толщины W- и NiW-покрытий составляют 14 ± 2 и 12±2 мкм соответственно.

По данным энергодисперсионного анализа для для образца NiW-ПЭО внешний слой толщиной ~1 мкм содержит металлы в мольном соотношении около 1:5, т.е. обогащен вольфрамом (отношение металлов в исходных растворах электролитов было 1 : 2). Это обусловлено особенностями электролитического процесса: большее количество вольфрама по сравнению с никелем связано с тем, что вольфрам в электролите находится в составе аниона, в то время как никель – в составе катиона, поэтому в прианодном слое концентрация вольфрамат-ионов больше. Для образца W-ПЭО содержание металла в покрытии около 25 ат. %, в пересчете на весь образец это составляет 7 мас. %. Для NiW-ПЭО концентрация Ni в покрытии -4.3 ат. %, W -23 ат. %, что соответствует общему количеству металлов в образце 0.3 и 5.6 мас. % соответственно. Кроме того, в состав покрытий входит Ті (7-8 ат. %).

По данным РФА [21] в составе W-образцов присутствует кристаллический WO₃, в то время как NiW-образцы рентгеноаморфны.

Текстурные характеристики катализаторов Wи NiW-ЛЭД мало отличаются от исходного носителя. По данным адсорбционных измерений удельная поверхность катализаторов равна 178– 180 м²/г. Это связано с низкой концентрацией и высокой дисперсностью металлов в образцах. Энергодисперсионный анализ образца NiW-ЛЭД показал, что мольное соотношение металлов близко к 1, что полностью соответствует условиям синтеза.

Наиболее информативным методом для исследования образцов ЛЭД с низким содержанием



Рис. 2. СЭМ-изображения и спектры ЭДА поверхности биметаллических катализаторов NiW-ЛЭД (а) и NiW-ПЭО (б).

металлов (10^{-3} мас. %) является РФЭС, поскольку активные компоненты расположены на поверхности носителя во внешнем слое толщиной несколько нм и доступны для анализа (табл. 1 и рис. 3). Важно отметить, что не удается зафиксировать сигналы металлических компонент при измельчении гранул катализатора. В табл. 1 сопоставлены параметры РФЭ-спектров образцов ЛЭД и ПЭО.

Как видно из параметров РФЭ-спектров, в монометаллических образцах, полученных двумя методами, вольфрам присутствует преимуще-

Таблица 1. Содержание компонент никеля и вольфрама в моно- и биметаллических образцах и соответствующие им значения энергии связи по данным РФЭС

Катализатор		Содержание компонент металлов, ат. %					
		Ni ⁰ (852.6 эВ)	Ni ²⁺ (855.9 э B)	W ⁰ (31.1 эB)	W ⁴⁺ (33.6 э B)	W ⁶⁺ (35.5 э B)	
W-ПЭО	поверхностный слой	_*	_*	**	**	100	
	приповерхностный слой	_*	_*	1	33	66	
W-ЛЭД		_*	_*	1	20	79	
NiW-ПЭО	поверхностный слой	19	81	2	15	83	
	приповерхностный слой	79	21	3	28	69	
NiW-ЛЭД		31	69	32	7	61	

* Соответствующий металл в катализаторе отсутствует.

** Соответствующая компонента в катализаторе не зарегистрирована.



Рис. 3. РФЭ-спектры W4*f* (а, в) и Ni2*p* (б) для моно- (в) и биметаллических (а, б) катализаторов, полученных методами ЛЭД и ПЭО.

ственно в высокоокисленном состоянии, соотношения W⁶⁺/W⁴⁺ на поверхности образца ЛЭД и в приповерхностном слое ПЭО-покрытия достаточно близки. В отличие от этого в двойной ЛЭДсистеме на поверхности металлы находятся как в окисленном, так и металлическом состояниях. Сохранение металлов в восстановленной форме именно в биметаллическом покрытии свидетельствует о возможности взаимодействия двух металлов в ходе синтеза с образованием устойчивых к окислению интерметаллидов [29]. Их появление становится весьма вероятным при высоких температурах процесса лазерной абляции. Одновременное присутствие металлов в нескольких степенях окисления может положительно влиять на каталитические свойства образцов [30].

В случае ПЭО-образцов мы не наблюдали образования металлического вольфрама, хотя после травления ионами аргона в составе приповерхностных слоев ПЭО-покрытий обнаруживаются частично восстановленные формы никеля и вольфрама. Наличие металлов в более низких степенях окисления по сравнению с прекурсорами, вводимыми в раствор, фиксировали в составе ПЭО-слоев и другие авторы. В частности, в составе вольфраматных ПЭО-покрытий на алюминии и магнии авторы работы [31, 32] обнаружили металлический вольфрам. Восстановление металлов в процессе ПЭО может происходить под действием водорода, выделяющегося на аноде в результате термического разложения воды [33–35]. В то же время нельзя исключить частичного восстановления металлов при воздействии высокоэнергетических ионов аргона.

Сравнение каталитических свойств ЛЭД- и ПЭО-образцов

Каталитические свойства образцов сопоставлены на примере трех серосодержащих модельных соединений, прежде всего – тиофена. Интерес к этому субстрату, кроме устойчивости к окислению, вызван тем, что продуктом его превращения является серная кислота — это известно из литературы, в том числе, показано нами в [8, 36]. На рис. 4 представлены зависимости конверсии тиофена от времени в окислении пероксидом водорода на моно- и биметаллических катализаторах двух типов. В присутствии W-ЛЭД конверсия исследуемого субстрата составила 30%, а в присутствии W-ПЭО, несмотря на большее содержание в нем металла – не более 20%. Биметаллические катализаторы двух типов оказались более эффективными по сравнению с монометаллическими, максимальная конверсия субстрата (43% за 4 ч) достигнута на образце NiW-ЛЭД. Ранее нами было установлено, что монометаллический Ni-катализатор, приготовленный методом ЛЭД в аналогичных условиях и включающий только оксид никеля, в выбранных условиях катализа неактивен [11]. Также из литературы сле-

796



Рис. 4. Зависимость конверсии тиофена (1 мас. % в изооктане) от времени на моно- и биметаллических катализаторах, полученных методами ПЭО и ЛЭД. Условия реакции: 60°С, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H₂O₂, 4 ч.

дует, что по активности в окислительной десульфуризации катализаторы на основе Ni значительно уступают металлам V–VI групп [20]. Скорее всего, роль Ni заключается в промотировании каталитического действия W. Такой эффект, вероятно, связан тем, что частицы никеля служат центрами хемосорбции тиофена, причем есть данные о значительно более сильной адсорбции на Ni⁰ по сравнению с NiO [37, 38]. Кроме того, как показано выше, присутствие Ni влияет на электронное состояние вольфрама. Появление частично или полностью восстановленных форм W^{4+} и W^0 может способствовать более эффективному протеканию стадий переноса электрона в каталитическом окислении тиофена.

При окислении тиофена важной характеристикой катализаторов является их стабильность, поскольку образующаяся серная кислота способна разрушать металлическое покрытие катализаторов. В табл. 2 приведены сравнительные результаты испытаний образцов в течение 5 последовательных каталитических циклов. Как видно из табл. 2, монометаллические катализаторы, полученные разными методами, менее стабильны, чем биметаллические, причем образец W-ЛЭДполностью дезактивируется за время испытаний. Таким образом, введение Ni в состав катализаторов не только увеличивает активность образцов, но и повышает их стабильность. Длительное сохранение каталитических свойств образцов ЛЭД может быть обусловлено наличием устойчивого к вымыванию биметаллического "корочкого" покрытия, включающего металлические частицы. Катализаторы ПЭО также оказались стабильными, наибольшую устойчивость показал образец, содержащий смешанные оксидные Ni–W-слои.

Активность катализаторов в окислении дибензотиофена иллюстрирует рис. 5. Как видно из представленных зависимостей, конверсия оказалась выше для биметаллического образца, приготовленного методом ПЭО. Основным продуктом окисления ДБТ в присутствии катализаторов обоих типов является соответствующий сульфон.

Результаты испытаний катализаторов в окислении МФС приведены на рис. 6. Оказалось, что катализатор NiW-ЛЭД практически неактивен в этом процессе. При этом конверсия МФС с образованием сульфона на образце NiW-ПЭО достигала 100% за 1.5 ч. Такой ряд активности (МФС \gg ДБТ \gg T), полученный из сравнения данных рис. 4–6 для катализаторов NiW-ПЭО, полностью соответствует известному из литературы ряду активности W-содержащих систем в от-

Таблица 2. Конверсия тиофена в пяти последовательных циклах окисления на разных катализаторах*

Образец	Конверсия тиофена в цикле, %					
Образец	1	2	3	4	5	
W-ЛЭД	30	27	21	15	0	
W-ПЭО	20	21	19	17	15	
NiW-ЛЭД	43	42	43	41	42	
NiW-ПЭО	31	30	30	29	27	

* Условия реакции: 60°С, 0.1 г катализатора, 4 ч, однократная загрузка 0.4 мл 50% $\rm H_2O_2.$



Рис. 5. Зависимость конверсии ДБТ (1 мас. % в изооктане) от времени на моно- и биметаллических катализаторах, полученных методами ПЭО и ЛЭД. Условия реакции: 60°С, 10 мл модельного раствора, 0.4 мл 50% H₂O₂, 0.1 г катализатора, 4 ч.



Рис. 6. Конверсия тиоанизола (1 мас. % в изооктане) от времени на моно- и биметаллических катализаторах, полученных методами ПЭО и ЛЭД. Условия процесса: 60°, 10 мл модельного раствора, 0.4 мл 50% H₂O₂, 0.1 г катализатора, 1.5 ч.

ношении сероорганических субстратов. Он определяется различиями в величине электронной плотности на атоме серы, обуславливающими их реакционную способность в нуклеофильном механизме окисления: в указанном ряду она составляет 5.92, 5.76 и 5.69 соответственно [39, 40]. Аналогичный ряд реакционной способности субстратов мы наблюдали ранее при анализе WZnкатализаторов, полученных методом ПЭО [41].

Изменение реакционной способности субстратов на биметаллическом образце ЛЭД может быть связано с особенностями протекания процесса на катализаторах с ультранизким содержанием активной фазы, включающей в свой состав
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ

Катализатор	Степень удаления серы, %						
	однократная загрузка 0.4 мл H_2O_2			дробная загрузка 0.2 + 0.2 мл H ₂ O ₂			
	субстрат			субстрат			
	тиофен	ДБТ	МФС	тиофен	ДБТ	МФС	
WNi-ПЭО	31	65	100	45	78	100	
WNi-ЛЭД	43	55	10	49	59	—	

Таблица 3. Влияние способа загрузки H₂O₂ на конверсию серосодержащих соединений*

* Условия процесса: 60°, 10 мл модельного раствора, 0.1 г катализатора, 4 ч. Прочерк означает, что реакцию не проводили.

металлы, имеющие разные функции – адсорбционную и окислительную. По-видимому, в этих условиях адсорбция начинает играть ключевую роль, при этом селективность Ni-содержащих адсорбентов зависит от природы субстрата. Вероятно, МФС, обладающий наибольшей электронной плотностью на атоме серы, более прочно, чем тиофеновые производные, адсорбируется на никеле и не участвует в последующей окислительной реакции. Согласно литературным данным прочная хемосорбция производных серы на никелевых адсорбентах при определенных условиях приводит даже к образованию сульфидов металла [42]. В результате такой фактор, как электрофильность субстрата, в данном случае играет отрицательную роль, что приводит к изменению ряда реакционной способности серосодержащих соединений на биметаллическом катализаторе ЛЭД.

Заметное уменьшение скорости окисления от времени, наиболее ярко проявляющееся для катализаторов W-ПЭО (рис. 5), принято связывать с разложением пероксида водорода. Повысить эффективность процесса позволяет хорошо известный из литературы и опробованный нами ранее способ дробной загрузки окислителя в подобных процессах [43, 44]. Результаты испытаний катализаторов в условиях разной загрузки приведены в табл. 3.

Таблица	4.	Остаточное	содержание	серосодержащих
производ	ίΗF	ых в нефтяно	м сырье*	

Катализатор	Остаточное содержание, ppm / степень удаления серы, %			
	I цикл	II цикл		
WNi-ПЭО	103/90	24/98		
WNi-ЛЭД	199/82	92/91		

* Условия процесса: 0.04 г катализатора, 0.4 мл H₂O₂, 60°С, 2 цикла по 4 ч. Сырье – дизельная фракция с исходным содержанием серы 1080 ppm, 20 мл.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

Как видно из табл. 3, дробная загрузка окислителя оказывает большее влияние на катализатор ПЭО, позволяя увеличить конверсию субстратов на 20-50%, в то время как в случае катализатора ЛЭД этот прием не позволил увеличить степень удаления серы более чем на 10%. Такой эффект в последнем случае мы связываем с низким содержанием металлсодержащих активных центров, ответственных за разложение пероксида водорода. Это предположение подтверждает анализ кривых конверсии субстратов, в особенности ДБТ. Как хорошо видно из рис. 5, характер зависимостей для катализаторов ЛЭЛ и ПЭО различен. Кривые конверсии на катализаторах ЛЭД в большей степени соответствуют экспоненциальной зависимости, характерной для реакции первого порядка по серосодержащему субстрату [45]. Дробная загрузка окислителя дает возможность повысить эффективность процесса на катализаторах ПЭО с высоким содержанием металлов и тем самым уменьшить негативные эффекты, связанные с разложением пероксида водорода.

Анализ закономерностей процессов с участием биметаллических образцов ПЭО и ЛЭД позволил заключить, что катализаторы ПЭО, в отличие от образцов ЛЭД, более активны в окислении серосодержащих компонентов дизельного топлива -ДБТ и МФС. Как видно из табл. 4, где представлены результаты испытаний катализаторов по сероочистке контрольного образца дизельной фракции нефтяного сырья, наибольшая степень удаления серы достигается именно при использовании WNi-ПЭО. В его присутствии остаточное содержание серы удалось снизить до 24 ррт, что весьма близко к тому, чего требуют современные экологические стандарты. Это согласуется с обнаруженными в работе особенностями протекания процессов для субстратов разной природы на катализаторах ПЭО и ЛЭД и обусловлено разными вкладами адсорбционных и каталитических стадий процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе исследованы катализаторы на основе комбинации двух металлов – никеля и вольфрама — в окислительной десульфуризации нефтяного сырья. Образцы получены с использованием двух разных методов, однако обладают важной общей характеристикой: активная фаза в обоих случаях располагается преимущественно на внешней поверхности, что дает возможность говорить о "корочковой" структуре этих систем. Хотя исходно катализаторы синтезированы из разных прекурсоров (чистых металлов и их солей), они содержат широкий набор валентных состояний металлов, причем присутствие никеля влияет на соотношение форм вольфрама в разных степенях окисления. Существенным различием двух типов катализаторов является содержание в них металлов, а также текстурные характеристики образцов – удельная поверхность и пористость. В образцах ЛЭД активные компоненты распределены по внешней поверхности носителя даже при сверхнизком содержании металлов (10⁻³ мас. %). В покрытиях ПЭО такие центры формируются во внешнем оксидном слое, обладающем высокой пористостью. Ультранизкое содержание металлов в катализаторах ЛЭД не меняет характеристики носителя, в данном случае, оксида алюминия, в то время как удельная поверхность образцов ПЭО составляет лишь несколько м²/г. При этом оксидное покрытие является широкопористым, что делает его весьма привлекательным для проведения каталитических процессов в мультифазных системах с участием объемных субстратов. Совокупность указанных сходств и различий влияет на каталитические свойства двух типов катализаторов. Прежде всего это касается порядка реакционной способности субстратов и влияния на протекание побочной реакции разложения пероксида водорода. Кроме того, важной характеристикой обоих типов катализаторов является их устойчивость к вымыванию и травлению продуктами реакции, причем присутствие двух металлов или их оксидов в композиции способствует повышению устойчивости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез ПЭО-образцов W и NiW, их исследование методами рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнены в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0001. Катализаторы по технологии ЛЭД изготовлены в рамках темы государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе, тема № 00402014-0010. Анализ физико-химических свойств образцов ЛЭД и каталитические испытания всех композиций проведены в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование катализаторов ЛЭД проведено с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G. // Prog. Mater. Sci. 2021. V. 117. P. 100735. https://doi.org/. pmatsci.2020.100735. https://doi.org/10.1016/j
- Simchen F., Sieber M., Kopp A., Lampke T. // Coatings. 2020. V. 10. № 7. P. 628. https://doi.org/10.3390/coatings10070628
- 3. *Clyne T.W., Troughton S.C.* // Int. Mater. Rev. 2019. V.64. № 3. P. 127. https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492
- Patcas F., Krysmann W. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 316. № 2. P. 240. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.028
- Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Tyrina L.M. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 307. P. 1183. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.076
- Petrovic S., Stojadinovic S., Rozic L., Radic N., Grbic B., Vasilic R. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 269. P. 250. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.026
- Васильева М.С., Руднев В.С., Тулуш А.И., Недозоров П.М., Устинов А.Ю. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 938. https://doi.org/10.7868/S0044453715060321
- Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Morozova V.P., Zelikman V.M., Tarkhanova I.G. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 422. P. 1007. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.071
- 9. Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Kozhevin V.M. / Advanced Size-Selected Catalysts Prepared by Laser Electrodispersion, Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy: synthesis, characterization and application. Ed. V. Sadykov. Elsevier Inc. 2019. P. 61.
- Zhang J., Chaker M., Ma D. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 489. P. 138. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.050
- 11. Bryzhin A., Golubina E., Maslakov K., Lokteva E., Tarkhanova I., Gurevich S., Yavsin D., Rostovshchi-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

kova T.N. // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 4396. https://doi.org/10.1002/cctc.202000501

- Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Shilina M.I., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Slavinskaya E.M. // Appl. Surf. Sci 2021. V. 536. P. 147656. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147656
- Голубина Е.В., Локтева Е.С., Маслаков К.И., Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.Ф. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 1–2. С. 16. https://doi.org/10.1134/S1995078017010049
- Ильющенков Д.С., Кожевин В.М., Гуревич С.А. // Физика твердого тела. 2015. V. 57. № 9. Р. 1670.
- 15. Ильющенков Д.С., Кожевин В.М., Гуревич С.А. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 10. С. 1731.
- 16. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. // Catalysts. 2018. V. 8. № 9. P. 344.
- Rajendran A., Cui T., Fan H., Yang Z., Feng J., Li W. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 5. P. 2246.
- Park J.G., Ko C.H., Yi K.B., Park J.H., Han S.S., Cho S.H., Kim J.N. // Appl. Catal. B: Environ. 2008. V. 81. № 3–4. P. 244.
- 19. *Ma X., Sprague M., Song C.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. № 15. P. 5768.
- Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M., Hajji A.A., Koseoglu O.R. // Catal. Rev. 2011. V. 53 P. 199. https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596426
- Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Черных И.В., Васильева М.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 651.
- Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 3. С. 348.
- Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Chigasaki: ULVAC-PHI, Inc., 1995. 261 p.
- 24. *Mansour A.N.* // Surf. Sci. Spectra. 1994. V. 3. № 3. P. 231.
- Craven M., Xiao D., Kunstmann-Olsen C., Kozhevnikova E.F., Blanc F., Steiner A., Kozhevnikov I. V. // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 231. P. 82.
- 26. Gao H., Wu X., Sun D., Niu G., Guan J., Meng X., Liu C., Xia W., Song X. // Dalton Transactions. 2019. V. 48. № 17. P. 5749.
- García-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A., Hernández-Terán M.E., García P., Murrieta-Guevara F., Jiménez-Cruz F. // Appl. Catal. A: General. 2008. V. 334. № 1–2. P. 366.
- Curran J.A., Clyne T.W. // Acta Mater. 2006. V. 54. N
 N
 7. P. 1985. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.029

- Krstajic N.V., Jovic V.D., Gajic-Krstajic Lj., Jovic B.M., Antozzi A.L., Martelli G.N. // Inter. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 4. P. 3676.
- Тарханова И.Г., Анисимов А.В., Вержичинская С.В., Буряк А.К., Зеликман В.М., Гантман М.Г. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 178.
- Zhu Z.D., Tu W.B., Cheng Y.L., Cheng Y.L. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 361. P. 176. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.024
- Tu W.B., Cheng Y.L., Wang X.Y., Zhan T.Y., Han J.X., Cheng Y.L. // J. Alloy. Compd. 2017. V. 725. P. 199. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.117
- 33. Snezhko L.A., Erokhin A.L., Kalinichenko O.A., Misnyankin D.A. // Mater. Sci. 2016. V. 52. № 3. P. 421. https://doi.org/10.1007/s11003-016-9974-5
- Снежко Л.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 6. С. 705. https://doi.org/10.7868/S0044185614060217
- 35. Wei K.J., Zhang Y.F., Yu J.H., Liu R.H., Du J.C., Jiang F.B., Xue W.B. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 251. P. 123054. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123054
- 36. Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Маслаков К.И., Николаев С.А., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гантман М.Г., Ростовщикова Т.Н. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 10. С. 1575. https://doi.org/10.1134/S0036024419100029
- 37. Babich I. // Fuel. 2003. V. 82. № 6. P. 607.
- 38. *Ma X., Sprague M., Song C.* // Indust. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. № 15. P. 5768.
- Li J., Yang Z., Li S., Jin Q., Zhao J. // J. Indust. Eng. Chem. 2020. V. 82. P. 1.
- Craven M., Xiao D., Kunstmann-Olsen C., Kozhevnikova E.F., Blanc F., Steiner A., Kozhevnikov I.V. // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 231. P. 82.
- Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Тарханова И.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 262.
- 42. Park J.G., Ko C.H., Yi K.B., Park J.H., Han S.S., Cho S.H., Kim J.N. // Appl. Catal. B: Environ. 2008. V. 81. № 3–4. P. 244.
- Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedozorov P.M., Rudnev V.S. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 362. P. 132.
- 44. Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 257. P. 117938.
- 45. *Konga L., Lia G., Wang X.* // Catal. Lett. 2004. V. 92. № 3. P. 163.

Advance Methods For the Formation of Oxidative Desulfurization "Crust" Catalysts

A. A. Bryzhin¹, T. N. Rostovshchikova¹, I. V. Lukiyanchuk², M. S. Vasilyeva^{2, 3}, A. Yu. Ustinov², K. I. Maslakov¹, S. A. Gurevich⁴, D. A. Yavsin⁴, and I. G. Tarkhanova^{1, *}

¹Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia

²Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 159,

pr. 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 60022 Russia

³Far Eastern Federal University, Vladivostok, FEFU Campus, 10 Ajax Bay, Russky Island, Vladivostok 690922, Russia

⁴Ioffe Physico-Technical Institute, Polytekhnicheskaya st., 26, St. Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: itar_msu@mail.ru

The catalytic properties of W- and NiW-layered structures obtained by laser dispersion and plasma electrolytic oxidation are investigated in oxidative desulfurization reactions. A comparative analysis of the effect of the composition, concentration of the active phase, and structure of composites in model reactions of thiophene (T), dibenzothiophene (DBT), methylphenyl sulfide (MPS) oxidation with hydrogen peroxide, as well as the removal of sulfur from the diesel fraction of petroleum feedstock is carried out. In both cases, the introduction of nickel into W-containing composites increases their activity and resistance to leaching and etching by reaction products. It was found that the series of activity with respect to organosulfur substrates differ for NiW-LED (dibenzothiophene > thiophene > thioanisole) and NiW-PEO catalysts (thioanisole > > dibenzothiophene > thiophene). The NiW-PEO catalyst allows 98% sulfur removal from the diesel fraction.





Keywords: oxidative desulfurization, hydrogen peroxide, heterogeneous catalysts, plasma electrolytic oxidation, laser electrodispersion

УДК 543.62+544.4

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ПОЛНОМ ОКИСЛЕНИИ ПРОПАНА ПРОДУКТОВ АВТОКЛАВНОГО ТЕРМОЛИЗА [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄], ИХ МОРФОЛОГИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

© 2021 г. Е. Н. Тупикова^{а,} *, И. А. Платонов^а, О. С. Бондарева^а, Д. С. Хабарова^а

^аСамарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия *e-mail: nil-6ssau@mail.ru Поступила в редакцию 25.06.2021 г. После доработки 03.08.2021 г. Принята к публикации 03.08.2021 г.

В гидротермальных условиях из двойного комплекса [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄] получены каталитические фазы, содержащие высокодисперсные частицы металлической платины на крупных частицах смешанного оксида кобальта. Химический и фазовый состав, а также морфология образующихся частиц определены методами оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгеновского энергодисперсионного и рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Каталитические фазы были нанесены в автоклавных условиях на металлические носители из сплавов X18H10T и X20H80 в виде стружки или блока из "металлорезины". Катализаторы продемонстрировали значительную активность в модельной реакции полного окисления пропана.

Графический реферат



Ключевые слова: автоклавный термолиз, двойные комплексные соединения, платина, кобальт, гетерогенные катализаторы, окисление, пропан

DOI: 10.31857/S0453881121060186

введение

В настоящее время активно ведутся работы, направленные на получение и исследование многокомпонентных каталитических систем, включающих благородный и цветной металл [1–7]. Такие системы широко изучаются в процессах очистки водорода от примеси угарного газа [8, 9], разложения пероксида водорода [10], окисления спиртов [11, 12] и СО [13].

Как правило, нанесенные катализаторы получают методом пропитки, предусматривающим сорбцию пористым носителем соединения-предшественника из раствора и последующую термическую обработку, приводящую к формированию активной фазы. Удобными соединениями-предшественниками являются двойные комплексные соли (ДКС) благородных и цветных металлов, в результате термолиза которых в зависимости от условий образуются различные продукты [14]. Однако процесс приготовления катализаторов методом пропитки длительный, многостадийный

Сокращения и обозначения: ДКС – двойные комплексные соли; нс – нержавеющая сталь; нх – нихром; МР – "металлорезина"; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; ИСП-ОЭС – оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

и требует применения материалов с большой сорбционной емкостью. К недостаткам можно также отнести образование побочных токсичных газообразных продуктов, что требует проведения дополнительных природоохранных мероприятий.

Получение каталитических фаз из соединений-предшественников в гидротермальных условиях в автоклавах дает возможность избежать указанных недостатков. Известно, что в автоклавных условиях некоторые простые комплексы платиновых металлов превращаются в дисперсные металлические фазы [15, 16]. При внесении в раствор какого-либо твердого материала, способного выполнять функцию носителя катализатора, происходит одновременное формирование каталитических фаз и осаждение их на поверхность, что упрощает процесс и сокращает время приготовления катализатора. При этом в качестве носителя можно использовать сорбционно инертные материалы, такие как металлы и их сплавы, что позволяет изготавливать термостабильные, механически прочные катализаторы практически любой геометрической формы [17-20]. Полученные таким образом катализаторы [21] с различными комбинациями платиновых металлов являются весьма эффективными в процессах полного окисления органических соединений и гидрирования ненасыщенных углеводородов.

Однако в процессе выделения твердой фазы из раствора, включающем стадию гомогенного формирования зародышей, которые служат центрами кристаллизации, и гетерогенную стадию роста частиц, возможно появление довольно крупных агломератов платиновых металлов. Сочетание в исходном соединении платинового и цветного металла при их одновременном превращении в автоклавных условиях может привести к образованию многофазного порошка, состоящего из металлической платины и оксидов цветного металла, выступающих в качестве "микрореактора", стенки которого будут ограничивать рост платиновых частиц. Оксиды цветных металлов в составе получаемого из этих соединений катализатора могут играть роль структурообразующего или активирующего промотора. Необходим поиск и исследование подходящих для этих целей комплексных соединений.

Изучение поведения двойных комплексов [Ni(NH₃)₆][PtCl₄] и [Cr(NH₃)₅Cl][PtCl₄] в гидротермальных условиях [22, 23] показало, что из комплексов образуется пористая матрица оксидов цветного металла, включающая частицы металлической платины.

Целью настоящей работы было получение каталитических фаз на металлических структурированных носителях путем гидротермального разложения комплекса тетрахлороплатинат(II) хлоропентаамминкобальта(III) [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄], исследование их химического и фазового состава, морфологии и каталитической активности в модельной реакции полного окисления пропана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения

Комплексы $K_2[PtCl_4]$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ синтезировали из платиновой черни (99.99%) и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х. ч.) по известным методикам [24, 25].

Двойной комплекс тетрахлороплатината(II) хлоропентаамминкобальта(III) получали реакцией ионного обмена путем сливания растворов хлороплатината калия и 2% избытка хлорида хлоропентамминкобальта(III). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. ИК-спектры синтезированных комплексов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре NICOLET iS50 ("Thermo Fisher Scientific", США). ИК-спектр [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄]: 3193 (v (NH₃)); 1575 (δ_a (NH₃)); 1299, 1319 (δ_s (NH₃)); 822 (ρ_r (NH₃)). Содержание металлов (мас. %) по результатам оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: Co – 11.4 (расчет – 11.4); Pt – 38.3 (расчет – 37.7).

Автоклавный термолиз

Для исследования химического и фазового состава, а также морфологии частиц, образующихся при автоклавном термолизе двойного комплекса, получали порошкообразные продукты. Для этого во фторопластовый вкладыш наливали раствор двойного комплекса [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄] и добавляли 0.01 М КОН до рН 8-9. Концентрация комплексной соли в растворе не превышала 0.7 ммоль/л. Для приготовления катализаторов в раствор комплекса вносили соответствующий металлический структурированный носитель. Массу комплекса рассчитывали так, чтобы масса платины составляла 0.1% от массы носителя. Проводили деаэрацию раствора путем вакуумирования в течение 1 ч и последующего насыщения азотом. Автоклав герметизировали, нагревали при постоянном вращении до 190°С и выдерживали при данной температуре 150 мин. После охлаждения автоклав вскрывали, полученные порошкообразные продукты или нанесенный катализатор отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре.

Металлические носители

Носители для катализаторов были изготовлены из нержавеющей стали марки X18H10T (нс) или нихрома (нх) марки X20H80 в виде блоков цилиндрической формы высотой 20 мм и диаметром 9 мм путем холодного прессования специальным образом уложенной проволочной спирали. Объемная доля пустот в полученном таким образом материале, так называемой "металлорезине" (MP) [26], была равна 0.8. Таким же образом использовали дробленую стружку, полученную на токарном станке, из нержавеющей стали той же марки.

Для увеличения поверхности металлического материала и лучшего сцепления с ней наносимых каталитических фаз создавали дополнительный оксидный слой путем окисления на воздухе при температуре 450 (нс) или 700°С (нх) в течение 4 ч [27, 28].

Физико-химические методы исследования продуктов автоклавного термолиза

В физико-химических исследованиях применяли порошкообразные продукты термолиза двойной комплексной соли, предполагая, что химический и фазовый состав продуктов не зависит от того, формируются они в объеме жидкой фазы или на поверхности носителя.

Размер, морфологию и элементный состав частиц, образующихся в процессе автоклавного термолиза [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄], исследовали на сканирующем электронном микроскопе Vega SB ("Tescan", Чехия) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором INCA X-act ("Oxford Instruments", Великобритания) при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на компактном рентгеновском дифрактометре Miniflex II ("Rigaku", Япония). Основные параметры анализа: сила тока — 15 мА; напряжение — 10 кВ; скорость сканирования — 10 град/мин; материал анода — стандартная рентгеновская трубка CuK_{α} , мощность — 0.45 кВт.

Количественный элементный анализ исходного комплекса и продуктов его термолиза проводили методом оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) на спектрометре PlasmaQuant PQ 9000 ("AnalytikJena", Германия). Для формирования высокотемпературной плазмы использовали аргон.

Каталитические испытания

Каталитические свойства полученных образцов исследовали в реакции полного окисления пропана в изотермическом реакторе проточного типа в режиме идеального вытеснения. Объем загружаемого катализатора – 1.3 см³. Масса испытуемого катализатора в зависимости от материала и формы носителя была 2–2.5 г. Контроль температуры в реакторе осуществляли хромель-копелевой термопарой, размещенной внутри слоя катализатора. Содержание пропана в смеси с воздухом и азотом составляло 0.04 об. %, соотношение пропана и кислорода соответствовало стехиометТаблица 1. Материальный баланс процесса гидротермального разложения [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄] по результатам ИСП-ОЭС

Προδα	Масса металла, мг			
Tipoda	Pt	Со		
Исходный комплекс	3.5 ± 0.6	1.07 ± 0.05		
Твердый продукт	4.0 ± 0.6	0.91 ± 0.05		
Фильтрат после отделе-	0.0	0.03 ± 0.05		
ния продукта				
Степень превращения, %	100	85 ± 9		

рическому, скорость подачи реакционной смеси — 5000 y^{-1} .

Реакционную смесь анализировали газохроматографическим методом на хроматографе Кристалл 2000М ("Хроматэк", Россия) с пламенноионизационным детектором и стальной насадочной колонкой, заполненной Al₂O₃. По результатам анализа концентрации пропана в смеси до и после реакции при заданной температуре рассчитывали степень превращения углеводорода.

Для определения воспроизводимости результатов и стабильности работы катализатора проводили 6 циклов каталитических испытаний. В каждом цикле температуру реакции последовательно повышали от 200 до 450°С с шагом в 50°С, при каждой температуре катализатор работал в течение 15—20 мин, после достижения 450°С реактор охлаждали до комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления материального баланса процессов, протекающих в автоклавных условиях, по данным ИСП-ОЭС были рассчитаны массы металлов в исходном растворе, в твердом продукте и фильтрате после отделения твердого продукта гидротермального разложения (табл. 1). Результаты показали, что анионная часть комплекса, содержащая платину, подвергается полному превращению, в растворе после реакции платина не обнаруживается. Степень превращения кобальта, входящего в состав катионной части комплекса, составляет около 90%.

В табл. 2 представлены результаты определения состава твердофазного продукта автоклавного термолиза двойного комплекса. Осадок, полученный после автоклавного термолиза, был доведен до постоянной массы прокаливанием при температуре 800° С. Предполагаем, что в этих условиях кобальт образует оксид со смешанными степенями окисления +2 и +3, платина остается в металлическом состоянии. Расчет количества металлов - 0.01 ммоль Pt и 0.007 ммоль Co - показывает, что их содержание в продукте реакции

		Относи-			
Навес- ка, мг	авес- а, мг Pt	Co	Со ₃ О ₄ (расчет)	общая	тельная погреш- ность, %
2.4	2.1	0.39	0.54	2.64	10

Таблица 2. Состав порошкообразного продукта гидротермального разложения $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ по результатам ИСП-ОЭС и согласно расчету

близко к стехиометрическому для комплекса [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄].

Результаты рентгенофазового анализа порошкообразного продукта гидротермального разложения комплекса подтверждают выводы, сделанные на основании ИСП-ОЭС. Положение линий на рентгенограмме (рис. 1) указывают на наличие двух кристаллических фаз: металлической платины и смешанного оксида кобальта Со₃О₄.

О размерах и форме частиц, образующихся в процессе гидротермального разложения комплекса, а также распределении металлов по поверхности позволяют судить данные растровой электронной микроскопии, дополненные анализом энергодисперсионных рентгеновских спектров. На электронных изображениях (рис. 2) присутствуют крупные частицы неправильной формы размером в десятки мкм. На их поверхности наблюдаются агломераты сферических частиц размером от 0.6 до 3 мкм. Поверхность сферических частиц неоднородна, на ней имеются дендритные отростки диаметром порядка 100 нм.

Элементный состав частиц по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии представлен в табл. 3. Из спектра вычтены пики, относящиеся к элементам подложки (C, Al). Высокая интенсивность пика кислорода в спектрах обусловлена сигналом от алюминиевой фольги. на которую была нанесена проба. Из общего спектра, полученного в результате сканирования поверхности образца при увеличении 20000× (рис. 2), следует, что атомное количество обоих металлов в среднем по поверхности практически одинаково, что соответствует данным ИСП-ОЭС и стехиометрии исходного комплекса. Обработка спектров излучения. эмитированного со сферических частиц (обозначены цифрами 1, 2 и 3 на рис. 2), показывает, что атомное содержание платины в несколько раз превышает таковое кобальта, что позволяет идентифицировать их как частицы металлической платины. Основу (точка 4) составляет оксид кобальта. Вывод о характере распределения металлов в продукте гидротермального разложения двойного комплекса подтверждается сравнением изображения во вторичных электронах и карт распределения химических элементов: О, Со и Pt (рис. 3).

Можно предполагать, что в гидротермальных условиях превращению подвергается в первую очередь катионная часть комплекса, содержащая аммиакат кобальта. Происходит гидролиз $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ и частичное восстановление кобальта до Co^{+2} , формируются достаточно крупные частицы смешанного оксида кобальта Co_3O_4 . Образующийся свободный аммиак восстанавливает $[PtCl_4]^{2-}$ до металлической платины, которая



Рис. 1. Рентгенограмма порошкообразного продукта гидротермального разложения [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄].



Рис. 2. СЭМ-изображения порошкообразного продукта гидротермального разложения [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄] при увеличении 1000–40000×.

в виде сферических частиц осаждается на поверхности частиц оксида кобальта.

В табл. 4 представлены результаты каталитических испытаний в реакции полного окисления пропана образцов катализаторов, полученных из двойного комплекса [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄]. Также для сравнения были изучены катализаторы, приготовленные аналогичным способом из комплекса платины [Pt(NH₃)₄]Cl₂. Навеска комплексной соли, взятой для синтеза катализатора, во всех экспериментах содержала 0.1% платины от массы носителя. Носители катализаторов отличались как материалом (нержавеющая сталь или нихром), так и формой (дробленая стружка или сформированный из проволочной спирали блок "металлорезина").

Предлагаемый способ синтеза катализаторов не может обеспечить полное осаждение катали-

Спеутр	Содержание элемента, ат. %					
Chekip	0	Со	Pt			
Общий	50.09	27.53	22.38			
Точка 1	69.68	3.87	26.45			
Точка 2	65.75	6.16	28.09			
Точка 3	75.00	8.00	17.00			
Точка 4	82.67	14.93	2.40			

Таблица 3. Результаты энергодисперсионного рентге-

новского микроанализа порошкообразного продукта

автоклавного термолиза [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄]

Примечание: Спектры получены с участков, обозначенных цифрами 1, 2, 3, 4 на рис. 2.

ТУПИКОВА и др.

Катализатор	Носитель	Степень превращения пропана, %						
	(материал/ форма)	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C		
Pt/Co ₃ O ₄	Нс/стружка	2.11	12.09	46.58	78.51	90.58		
	Hc/MP	1.52	5.47	21.87	65.30	90.03		
	Hx/MP	5.38	13.46	66.31	95.91	99.99		
Pt	Нс/стружка	2.15	34.82	90.17	94.78	96.60		
	Hc/MP	2.14	5.70	29.60	87.64	98.60		

Таблица 4. Результаты каталитических испытаний в реакции окисления пропана



Электронное изображение 1

(6)

O Kal



Рис. 3. Изображение порошкообразного продукта гидротермального разложения $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ во вторичных электронах (а) и карты распределения O (б), Co (в) и Pt (г).

тически активного компонента на носитель, поскольку разложение комплекса возможно не только на поверхности носителя, но и на стенках автоклава и в объеме раствора. Для катализаторов, полученных из двойного комплекса, также наблюдается частичное осыпание каталитического слоя после сушки образцов из-за худшего сцепления частиц оксила с металлической поверхностью. Таким образом, солержание каталитического компонента должно быть меньше рассчитанного (0.1 мас. % по платине). Результаты проведенных каталитических испытаний позволяют оценить целесообразность применения двойного платина-кобальтового комплекса в качестве соединения-предшественника в гидротермальном синтезе катализаторов на структурированных металлических носителях в сравнении с использованием для этих целей простого аммиачного комплекса платины.

Анализ данных показывает, что катализаторы начинают работать при 200°С. При температуре 400°С наблюдается практически полное превращение пропана на образцах. В присутствии платина-кобальтовых катализаторов на блочном носителе из нержавеющей стали конверсия углеводорода сопоставима с таковой для монометаллического платинового катализатора, полученного аналогичным способом.

Активность образца Pt/Co₃O₄ на стружке из нержавеющей стали при температурах 250-300°С значительно ниже (12.09 и 46.58%), чем таковая платинового катализатора (34.82 и 90.17%). Однако при температуре 400°С пропан превращается практически полностью (90.58%). Отсутствие положительного влияния оксила кобальта на активность катализатора при низких температурах можно объяснить его более компактным состоянием. что можно наблюлать на электронных изображениях порошкообразного продукта (рис. 2, 3) и, предположительно, меньшей, по сравнению с платиной, поверхностью. Кроме того, оксиды цветных металлов, в том числе Co_3O_4 , проявляют каталитические свойства в реакциях полного окисления углеводородов и СО при более высоких температурах, чем металлы платиновой группы [29]. Существенное увеличение конверсии пропана при 400°С предположительно связано с проявлением каталитического действия оксила кобальта.

Наблюдаемые значения конверсии пропана на платина-кобальтовых катализаторах сохраняются постоянными в течение 6 циклов работы в интервале температур 200—450°С и последующего охлаждения, тогда как активность платиновых образцов снижается уже после второго цикла изза возможной миграции металлических частиц и их агломерации [22]. Можно предполагать, что добавление оксида кобальта в катализатор стабилизирует дисперсное состояние платины.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

Сравнивая каталитические свойства платинакобальтовых катализаторов, нанесенных на различные носители, отмечено, что образец на "металлорезине" из нихрома более активный, чем на носителях из нержавеющей стали. Разница в величинах степени превращения составляет 20– 60%. Материал носителя, вероятно, влияет на прочность сцепления частиц катализатора с поверхностью носителя. Требуются дополнительные исследования в этом направлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые показана возможность получения многокомпонентных дисперсных фаз реакцией разложения двойного комплекса $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ в водных растворах при повышенных температурах. По результатам физико-химических исследований установлено, что образующиеся фазы состоят из смешанного оксида кобальта Co_3O_4 и осажденных на его поверхности сферических частиц металлической платины.

С использованием двойного комплекса в качестве соединения-предшественника в гидротермальных условиях приготовлены катализаторы, нанесенные на металлические носители из сплавов X18H10T и X20H80 в виде дробленой стружки или блока из "металлорезины". Показано, что в модельной реакции полного окисления пропана катализаторы проявляют высокую и стабильную активность при низком содержании платины, зависящую, в том числе, от материала и формы металлического носителя.

Таким образом, исследованное в работе комплексное соединение перспективно в качестве соединения-предшественника для синтеза каталитически активных фаз с использованием автоклавных технологий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гринберг В.А., Кулова Т.Л., Майорова Н.А., Доброхотова Ж.В., Пасынский А.А., Скундин А.М., Хазова О.А. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 1. С. 77.
- 2. Тарасевич М.Р., Кузов А.В., Клюев А.Л., Титова В.Н. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. Т. 46. № 2. С. 113.
- Богдановская В.А., Тарасевич М.Р., Кузнецова Л.Н., Жутаева Г.В., Лозовая О.В. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 8. С. 985.
- 4. Богдановская В.А., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. 2011.Т. 47. № 4. С. 404.
- Myoungki M., Hasuck K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 17557.
- Duanghathai K., Sirapath Y., Supatini S., Mali H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 5133.

- Шикина Н.В., Яшник С.А., Гаврилова А.А., Николаева О.А., Довлитова Л.С., Ищенко А.В., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 725.
- 8. Потемкин Д.И., Конищева М.В., Задесенец А.В., Снытников П.В., Филатов Е.Ю., Коренев С.В., Собянин В.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 4. С. 499.
- Potemkin D.I., Filatov E.Yu., Zadesenets A.V., Rogozhnikov V.N., Gerasimov E.Yu., Snytnikov P.V., Korenev S.V., Sobyanin V.A. // Mater. Lett. 2019. V. 236. P. 109.
- 10. Домонов Д.П., Печенюк С.И., Гостева А.Н. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 926.
- Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф., Иванов Ю.В. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 1. С. 22.
- 12. Николаев С.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Эзжеленко Д.И., Кротова И.Н. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 864.
- 13. Олексенко Л.П., Луценко Л.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 2. С. 200.
- 14. *Печенюк С.И., Домонов Д.П.* // Журн. структурной химии. 2011. № 2. С. 419.
- 15. Belousov O.V., Sirotina A.V., Belousova N.V., Fesik E.V., Borisov R.V., Malchikov G.D. // Журн. СФУ. Серия: Техника и технологии. 2014. Т. 7. № 2. С. 138.
- Борисов Р.В., Белоусов О.В. // Журн. СФУ. Серия: Химия. 2014. Т. 7. № 3. С. 331.
- 17. Субботин А.Н., Гудков Б.С., Воробьева М.П., Голосман Е.З., Якерсон В.И., Кустов Л.М. // Катализ в промышленности. 2005. № 6. С. 52.

- 18. *Тарасов А.Л., Кустов Л.М.* // Катализ в промышленности. 2012. № 6. С.7.
- Мальцева Н.В., Постов А.Ю., Лаврищева С.А., Киршин А.И. // Известия СПбГТИ (ТУ). 2016. № 32. С. 28.
- 20. Кириллов В.А., Шигаров А.Б., Кузин Н.А., Киреенков В.В., Брайко А.С., Бурцев Н.В. // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. № 5. С. 351.
- 21. Тупикова Е.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Самара: СГАУ, 2003.
- 22. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. / Теоретические и практические вопросы интеграции химической науки, технологии и образования. Материалы конференции. Улан-Удэ: ВСГУТУ, 2016. С. 219.
- 23. *Тупикова Е.Н., Платонов И.А., Хабарова Д.С. //* Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 388.
- 24. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Под ред. Черняева И.И. Москва: Наука, 1964. С. 9.
- 25. Руководство по неорганическому синтезу. Под ред. Брауэра Г. Т. 5. Москва: Мир, 1985. С. 1780.
- Чегодаев Д.Е. Конструирование рабочих органов машин и оборудования из упругопористого материала МР. Самара: НПЦ "Авиатор", 1994. С. 15.
- 27. Пат. 2101082 РФ, 1998.
- 28. Пат. 2175264 РФ, 2001.
- 29. Пател Ч., Бхатт Н., Паланки С. // Катализ в промышленности. 2020. № 4. С. 286.

Catalytic Activity of Products of Autoclave Thermolysis [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄] in the Complete Oxidation of Propane, Their Morphology and Phase Composition

E. N. Tupikova^{1,} *, I. A. Platonov¹, O. S. Bondareva¹, and D. S. Khabarova¹

¹Samara National Research University, Moscow highway 34, Samara, 443086 Russia *e-mail: nil-6ssau@mail.ru

The catalytic phases containing highly dispersed particles of metallic platinum on large particles of mixed cobalt oxide were obtained from the binary complex $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ under hydrothermal conditions. The chemical and phase composition, as well as the morphology of the formed particles, were determined by the methods of optical emission spectrometry with inductively coupled plasma, X-ray energy dispersive and X-ray phase analysis, and scanning electron microscopy. The catalytic phases were autoclaved on metal supports made of stainless steel or nickel and chrome steel in the form of chips or a block of "metal rubber." The catalysts showed significant activity in the model reaction of complete oxidation of propane.

Graphical abstract



Keywords: autoclave thermolysis, binary complex compounds, platinum, cobalt, heterogeneous catalysts, oxidation, propane УДК 544.47

ПРИЧИНЫ БЫСТРОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ С₁₉₊ ПО ФИШЕРУ–ТРОПШУ

© 2021 г. В. Н. Соромотин^{*a*}, Р. Е. Яковенко^{*a*}, А. В. Медведев^{*a*}, С. А. Митченко^{*a*}, *

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346128 Россия

*e-mail: samit rpt@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2021 г. После доработки 30.07.2021 г. Принята к публикации 31.07.2021 г.

Представлены результаты исследования дезактивации промышленного катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ в условиях высокопроизводительного синтеза длинноцепочечных углеводородов по Фишеру—Тропшу при высоком давлении (6 МПа). Показано, что повышение температуры синтеза приводит к уменьшению скорости дезактивации катализатора. Установлено незначительное влияние термической агломерации частиц кобальта и зауглероживания поверхности катализатора на его активность в изученных условиях. Обнаружена корреляция между скоростью дезактивации катализатора и селективностью по углеводородам C₁₉₊, указывающая на блокирование центров роста цепи синтезируемыми восками, что является основной причиной быстрой потери активности катализатора. **Графический реферат**



Ключевые слова: синтез Фишера—Тропша, кобальтовый катализатор, дезактивация, углеводороды С₁₉₊, селективность процесса **DOI:** 10.31857/S0453881121060174

811

ВВЕДЕНИЕ

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) предоставляет уникальную возможность производства сверхчистого дизельного и реактивного топлива, бензина, а также смазочных материалов из альтернативного нефти сырья, такого как растительная биомасса, бытовые отходы, попутный нефтяной или природный газ и др. [1]. Применение СФТ в химической промышленности в последние годы явно возрождается в связи с постоянно растущим спросом на чистое транспортное топливо, а также повышением ответственности за сжигание ископаемых углеводородов, негативно воздействующих на окружающую среду. СФТ – это универсальный промышленный путь конверсии синтезгаза, смеси СО и Н₂, на разных катализаторах в зависимости от целевого пролукта. Обычно применяются катализаторы на основе железа или кобальта. Катализатор в виде наночастиц кобальта, нанесенных на SiO₂ и промотированный 1% Al₂O₃ (Co-Al₂O₃/SiO₂) демонстрирует высокую производительность по воскам (углеводородам С₁₉₊) или синтетическому дизельному топливу с дополнительным преимуществом ультранизкого содержания серы, азота и ароматических углеводородов [2-4]. Учитывая, что кобальтовые катализаторы относительно дорогостоящие, увеличение их срока службы позволит уменьшить эксплуатационные затраты процесса СФТ.

Дезактивация катализатора является основным препятствием для продолжительного и высокопроизводительного синтеза углеводородов. Выделяют несколько основных путей дезактивации кобальтовых катализаторов СФТ: а) термическая агломерация частиц кобальта (спекание) [5]; б) осаждение аморфного (сажа) или кристаллического (графит) углерода на поверхность катализатора (зауглероживание) [6]; в) образование трудновосстанавливаемых соединений кобальта с носителем (за счет сильного взаимодействия металл-носитель) [7]; г) окисление активного металла [8]; д) отравление катализатора (соединениями серы или азота) [9]. Перечисленные пути являются необратимыми и требуют регенерации катализатора или его замены. Сообщалось [10, 11] о торможении диффузии реагентов к активным центрам катализатора через слой покрывающих их продуктов синтеза. Это снижает производительность катализатора из-за уменьшения конверсии оксида углерода и селективности процесса по углеводородам С₅₊. В другом исследовании [12] высказывалось схожее предположение, что при температуре 220°С для core-shell ("ядрооболочка") кобальтового катализатора ускоренная дезактивация вызвана образованием восков, ограничивающих массоперенос реагентов к активным центрам, однако экспериментальных доказательств такого предположения не получено.

В литературе [6, 8, 10, 13] обычно анализируют влияние технологических параметров (температура, давление, нагрузка на катализатор, состав синтез-газа) на путь и скорость дезактивации, однако данных по дезактивации катализаторов при повышенных (6.0 МПа и более) давлениях мало. В настоящей работе изучена дезактивация кобальтового катализатора, показавшего высокую активность и производительность по тяжелым воскам при давлении 6.0 МПа с использованием циркуляции отработавшего синтез-газа [11].

Цель работы — исследование закономерностей дезактивации катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ в условиях высокого давления (6.0 МПа) в режиме рециркуляции газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор катализатора

Исследования процесса дезактивации проводили на промотированном оксидом алюминия кобальтовом катализаторе, обозначенном далее $Co-Al_2O_3/SiO_2$, приготовленном по методике [3, 14] и содержащем 20 мас. % Со и 1 мас. % Al₂O₃. Для указанного катализатора характерно узкое распределение частиц металла по размерам со средним значением 8-9 нм [3, 15], оптимальным для обеспечения высокой производительности в синтезе конденсированных углеводородов из СО и Н2. Часть приготовленного свежевосстановленного катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ использовали для сравнения в методах просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Зауглероженный катализатор готовили in situ путем осаждения углерода по реакции диспропорционирования СО в трубчатом реакторе с неподвижным слоем при температуре 250°С, давлении 2.0 МПа и объемной скорости газа 500 ч⁻¹ в течении 6 ч.

Каталитические испытания синтеза углеводородов осуществляли проточно-циркуляционным методом в трубчатом реакторе (внутренний диаметр – 16 мм) с неподвижным слоем катализатора (объем загрузки – 15 см³, фракция 2–3 мм с разбавлением кварцем 30 см³) в интервале температур 205–225°С, давлении 6.0 МПа, объемной скорости газа ОСГ = 1000 ч⁻¹, мольном соотношении компонентов синтез-газа H₂/CO = 1.85, кратности циркуляции K_{μ} = 2.2. Для каждого испытания при разных температурах загружали новую порцию катализатора. Перед проведением исследований катализаторы восстанавливали в течение

812

Сокращения и обозначения: СФТ – синтез Фишера–Тропша; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; ОСГ – объемная скорость газа; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; ДТА – дифференциальный термический анализ.

1 ч в токе H₂ при атмосферном давлении, температуре 400°С и ОСГ = 1000 ч⁻¹. Исследование изменения основных показателей процесса СФТ осуществляли по достижению необходимой температуры в непрерывном режиме в течение 220 ч. Зависимости изменения конверсии СО от времени в потоке при разных температурах представлены в виде нормализованной активности (конверсия СО в текущий момент времени, приведенная к начальной) [13, 16, 17]. Скорость дезактивации катализатора R_{cd} (%/ч) рассчитывали из наклона графика зависимости нормализованной активности сти от времени в потоке.

Анализ состава синтез-газа и газообразных продуктов синтеза выполняли методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе марки Кристалл 5000 ("Хроматэк", Россия) с детектором по теплопроводности [18]. Продукты синтеза фракционировали, выделяя три фракции в зависимости от температуры кипения: до 180°С бензиновая фракция (C5-C10); 180-330°С – дизельная фракция ($C_{11}-C_{18}$); кубовый остаток – парафины С₁₉₊. Состав фракции углеводородов С₅-С₁₈ определяли методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе GC 7890А с масс-детектором MSD 5975С и капиллярной колонкой HP-5MS ("Agilent", США). Расчет хроматограмм осуществляли методом внутренней нормализации с использованием калибровочных коэффициентов для углеводородов.

Рентгенофазовый анализ катализаторов проводили с использованием специализированного источника синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" (Россия) с длинами волн 0.0793508 (для отработавшего 100 ч катализатора) и 0.073722 нм (для исходного восстановленного образца), стандарт LaB₆. Качественный фазовый состав определяли с помощью PDF-2 [19] в программном комплексе Crystallographica.

Размеры наночастиц металлического кобальта из данных РФА оценивали по уравнению Шеррера: $d = K\lambda/\beta \cos\theta$.

Исследования катализатора с помощью ПЭМ выполняли на электронном микроскопе HT7700 ("Hitachi", Япония). Микрофотографии были получены в режиме передачи изображений (режим формирования изображений в светлом поле) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с использованием комплекса STA 449F5 ("NETSCH", Германия), совмещенного с масс-спектрометром QMS 403 Aeolos (ФРГ). Условия эксперимента: реакционный газ – H₂ (5 об. %)–Не, скорость подачи – 50 см³/мин; защитный газ – Не, скорость подачи – 20 см³/мин; навеска образца – 50 мг; скорость нагрева — 10° С/мин в температурном интервале 50—150°С, термостатирование при 150°С в течение 1 ч, дальнейший нагрев со скоростью 20°С/мин в температурном интервале 150—800°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика катализатора

Исходный восстановленный и отработавший 100 ч при температуре 225°С катализаторы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Образцы предварительно зауглероженного, а также отработавшего 100 ч при температуре 210°С катализаторов изучены методом ДСК с масс-спектральным анализом метана – продукта гидрирования углерода или гидрогенолиза остаточных продуктов СФТ соответственно.

Микрофотографии ПЭМ для исходного восстановленного и отработавшего 100 ч при температуре 225°С представлены на рис. 1. Наночастицы металлического кобальта равномерно распределены на поверхности, а их размер варьируется в диапазоне от 5 до 15 нм с усредненным значением 8 ± 2 нм. На отработавшем 100 ч катализаторе средний размер частиц (11 ± 3 нм) практически не изменился в пределах экспериментальной погрешности. Эти данные, полученные методом ПЭМ, хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифракции с использованием синхронного излучения.

На дифрактограмме восстановленного катализатора (рис. 2, кривая *I*) видны фазы металлического кобальта Co⁰ и оксида CoO с характерными максимумами дифракции в области углов $2\theta = 18^{\circ}-55^{\circ}$. В структуре катализатора, как исходного восстановленного, так и отработавшего 100 ч при температуре 225°C (рис. 2, кривые *I* и *2*), не была зафиксирована фаза кристаллического углерода. Для исходного восстановленного и отработавшего 100 ч образцов определены размеры наночастиц Co⁰ по уравнению Шеррера, составляющие 11 и 12 нм соответственно.

Из рис. 2 видно, что существенного окисления металлического кобальта за 100 ч работы не происходит. Это согласуется с литературными сведениями [8]: для прямого окисления металлического кобальта до его оксида необходимы высокие парциальные давления воды ($P_{\rm H_2O}/P_{\rm H_2} = 128$), достижимые при значениях конверсии СО свыше 90%. Именно по этой причине в промышленном синтезе углеводородов конверсию ограничивают на уровне 80% [8]. Кроме того, на дифрактограмме отработавшего катализатора не выявлено накопления фазы шпинели силиката кобальта, что



Рис. 1. Изображения ПЭМ и распределение наночастиц Co^0 по размеру для свежевосстановленного (а) и отработавшего 100 ч при температуре 225°C (б) катализаторов.

также согласуется с литературными данными: для образования соединений кобальта с оксидом кремния требуется парциальное давление водорода [8], что достижимо лишь при больших конверсиях СО. Как было показано в работе [7], положительные значения свободной энергии Гиббса реакции металлического кобальта с водой и оксидом кремния при уровне конверсии СО $X_{\rm CO} = 66.67\%$ (отвечает отношению парциальных давлений воды и водорода $P_{\rm H_2O}/P_{\rm H_2} = 1$) делают термодинамически невыгодным окисление Co⁰ до CoO и Co₂SiO₄.

Гидрирование углерода на предварительно зауглероженном катализаторе наблюдали на комплексе ДСК путем регистрации масс-спектрального сигнала m/z = 15, отвечающего метану (рис. 3а). Выделение метана в этом случае начинается при 250°С с максимумом при 350°С и сопровождается экзотермическим эффектом, зарегистрированном при температуре около 400°С (рис. 3б). Для отработавшего в СФТ при 225°С в течении 100 ч катализатора выделение метана начинается при существенно более низкой температуре (180°С с максимумом при 280°С) и происходит в результате гидрогенолиза накопившихся в ходе СФТ на поверхности катализатора углеводородов. Величина экзотермического эффекта реакции гидрогенолиза существенно меньше, чем таковая для реакции гидрирования углерода. Поэтому на кривой дифференциального термического анализа (ДТА) этого образца указанный эффект не зафиксирован.

Таким образом, в изученных условиях СФТ за первые 100 ч работы катализатора не наблюдается ни существенной агломерации кобальта (данные РФА и ПЭМ), ни его окисления (данные РФА). Также можно исключить заметное зауглероживание поверхности катализатора за 100 ч работы в потоке аморфным (данные ДСК) или кристаллическим углеродом (данные РФА). Интенсивность



Рис. 2. Дифрактограммы катализатора Со– Al₂O₃/SiO₂: 1 – исходный восстановленный (λ = = 0.073722 нм); 2 – отработавший 100 ч при 225°С (λ = = 0.0793508 нм).

Каталитические испытания

В настоящей работе исследование дезактивации проводилось при четырех температурах: 205, 210, 215 и 225°С. В качестве примера на рис. 4 приведено изменения конверсии СО (X_{CO} , %) от времени в потоке для Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора при 210°С. Можно выделить два периода изменения активности катализатора: быстрое падение конверсии СО в течение первых 50 ч работы (период I), после чего конверсия СО стабилизируется (период II), что характерно для кобальтовых катализаторов СФТ [20].

Усредненные по времени в потоке показатели процесса в указанные периоды работы катализатора приведены в табл. 1. Для периода I зафиксированы наибольшие показатели селективности и производительности по конденсированным углеводородам. В периоде II производительность по углеводородам C_{5+} понизилась на 16% за счет снижения в течение периода I конверсии CO и селективности по углеводородам C_{5+} .

Групповой и фракционный составы продуктов C_{5+} , полученных в периоды работы I и II, представлены в табл. 2.



Рис. 3. а – Ионный ток сигнала метана, б – кривые дифференциально-термического анализа.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021



Рис. 4. Степень превращения (X_{CO} , %) от времени в потоке для Co-Al₂O₃/SiO₂-катализатора при $T = 210^{\circ}$ C; P = 6.0 MIIa; ОСГ = 1000 ч⁻¹; $K_{II} = 2.2$.

Фракционный и групповой составы продуктов, полученных в периодах I и II, близки между собой: в периоде II немного увеличилась селективность по бензиновой фракции за счет дизельной фракции и восков. Содержание олефинов в продуктах синтеза тоже несколько возросло (О/П вырос с 0.10 до 0.15), а содержание изо-алканов и оксигенатов существенным образом не изменилось. Оксигенаты представлены преимущественно первичными спиртами с длиной цепи от 4 до 16 атомов углерода.

Данные об изменении состава углеводородов в зависимости от температуры проведения процесса СФТ, приведены в табл. 3.

Видно, что подъем температуры приводит к уменьшению селективности по углеводородам C_{19+} , и увеличению выхода фракции $C_{11}-C_{18}$; соотношение олефин/парафин (О/П) при этом тоже незначительно возрастает. Такой отклик каталитической системы на повышение температуры проведения процесса является типичным для СФТ [11, 15, 21, 22]. Нормализованная активность



Рис. 5. Зависимость нормализованной активности от продолжительности синтеза при разных температурах.

Дезактивация катализатора

На рис. 5 приведено сравнение скорости дезактивации катализатора СФТ при разных температурах, выраженное в виде нормализованной активности от времени в потоке. Хорошо видно, что с ростом температуры синтеза скорость дезактивации уменьшается.

По мнению многих авторов [5, 6, 13, 23, 24], зауглероживание поверхности катализатора и спекание частиц активного металла — наиболее существенные причины, приводящие к снижению активности катализатора в СФТ. Учитывая, что процесс спекания ускоряется с повышением температуры СФТ [13, 23], следовало ожидать наибольший его вклад в дезактивацию катализатора при максимальной в нашем исследовании температуре 225°С, что противоречит приведенным на рис. 5 результатам. Кроме того, на микрографиях ПЭМ не наблюдается существенного укрупнения наночастиц кобальта (средний размер 8 ± 2 против 11 ± 3 нм для, соответственно, исходного восстановленного катализатора и отработавшего

Таблица 1. Усредненные по времени в потоке показатели процесса в зависимости от продолжительности синтеза*

Период	Время в	Конверсия	Селективность, %				$G_{C5+},$
работы	потоке, ч	CO, %	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	$K\Gamma M_{Kat}^{-3} Y^{-1}$
Ι	1-75	53.8	12.3	13.8	73.7	0.2	86.0
II	76-219	45.2	14.3	15.8	69.5	0.4	70.2

Примечание: G_{C5+} , кг/(M_{KaT}^3 ч) – производительность по углеводородам C_{5+} . *Условия синтеза: $T = 210^{\circ}$ C, P = 6.0 МПа; ОСГ = 1000 ч⁻¹; H_2 /CO = 1.85; $K_{II} = 2.2$.

Период работы, ч	Протиту	Co	<u>О/П**</u>		
	Продукты	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	0/11
I***	н-Алканы	10.8	26.7	49.1	0.10
	изо-Алканы	0.2	0.8		
	Алкены	4.3	4.9		
	Оксигенаты	1.6	1.6		
	Сумма	16.9	34.0	49.1	
II***	н-Алканы	12.4	23.3	47.7	0.15
	изо-Алканы	0.2	0.6		
	Алкены	6.1	7.0		
	Оксигенаты	1.8	0.9		
	Сумма	20.5	31.8	47.7	

Таблица 2. Состав продуктов, полученных в периоды работы I и II*

* Условия синтеза: $P = 6.0 \text{ МПа}; \text{ ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}; \text{ H}_2/\text{CO} = 1.85; K_{II} = 2.2. ** O/\Pi - отношение содержания олефинов к пара$ финам. *** Состав синтезированных продуктов приведен без учета углеводородов, оставшихся на поверхности катализатора,стенках реактора и сборника.

Taxmananuna °C	Протити	Coo	0/П		
Temneparypa, C	продукты	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	0/11
205	н-Алканы	7.9	17.9	69.2	0.05
	изо-Алканы	0.2	0.5		
	Алкены	2.5	1.8		
	Сумма	10.6	20.2	69.2	
210	н-Алканы	10.5	25.9	53.8	0.10
	изо-Алканы	0.2	0.8		
	Алкены	4.2	4.7		
	Сумма	14.8	31.4	53.8	
215	н-Алканы	7.0	30.7	55.2	0.07
	изо-Алканы	0.2	0.9		
	Алкены	1.9	3.1		
	Сумма	9.4	35.4	55.2	
225	н-Алканы	7.2	30.0	51.2	0.11
	изо-Алканы	0.5	0.8		
	Алкены	3.4	6.9		
	Сумма	11.1	37.7	51.2	

Таблица 3. Состав продуктов, полученных при разной температуре СФТ*

* Условия синтеза: P = 6.0 МПа; ОСГ = 1000 ч⁻¹; H₂/CO = 1.85; $K_{II} = 2.2$.

100 ч при 225°С образца). Столь незначительное укрупнение наночастиц кобальта не сказывается заметным образом на активности катализатора (см., например, [13, 25]). Указанные факты свидетельствует о несущественном вкладе спекания частиц металла в потерю активности на протяжении периода I (рис. 4). Данные, полученные методами ДТА (рис. 3), позволяют исключить зауглероживание катализатора в качестве основной причины его дезактивации за первые 100 ч в потоке.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021



Рис. 6. Зависимость скорости дезактивации катализатора R_{cd} от температуры процесса (а) и селективности по углеводородам C_{19+} , $S(C_{19+})$ (б).

Ранее было предположено [10-12], что при относительно низких температурах и, соответственно, высокой вероятности роста цепи, дезактивация может осуществляться путем блокирования активной поверхности катализатора синтезированными восками. Повышение температуры должно уменьшить вероятность роста цепи и сместить селективность в сторону образования углеводородов с более короткой цепью и, как следствие, понизить скорость дезактивации [11]. Для проверки гипотезы были определены зависимости скорости дезактивации катализатора от температуры процесса (рис. 6а) и селективности образования углеводородов С₁₉₊, $S(C_{19+})$ (рис. 6б).

Действительно, повышение температуры синтеза приводит к снижению скорости дезактивации катализатора. При этом имеет место линейная корреляция скорости дезактивации с селективностью образования углеводородов C_{19+} . Это подтверждает гипотезу о блокировании активных центров роста цепи синтезированными тяжелыми восками как основную причину быстрой потери активности кобальтового катализатора в условиях высокопроизводительного синтеза длинноцепочечных углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы закономерности дезактивации катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ в условиях высокопроизводительного синтеза тяжелых восков при давлении 6.0 МПа в режиме рециркуляции газа. Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что наблюдаемое быстрое падение активности катализатора в первые двое суток его работы не связано ни с термической агломерацией частиц активного металла, ни с зауглероживанием поверхности катализатора. Обнаружена корреляция скорости дезактивации катализатора с селективностью образования углеводородов С₁₉₊. Этот факт позволяет заключить, что в рассмотренных условиях СФТ высокая селективность и производительность по тяжелым воскам приводят к блокировке активных центров роста цепи катализатора синтезированными продуктами, что препятствует диффузии к ним реагентов и снижает конверсию СО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90155 и Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № заявки 2019-0990 с использованием оборудования ЦКП "Нанотехнологии" ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Martinelli M., Gnanamani M.K., LeViness S., Jacobs G., Shafer W.D. // Appl. Catal. A: General. 2020. V. 608. № 117740.
- Van de Loosdrecht J., Botes F., Ciobica I., Ferreira A., Gibson P., Moodley D., Saib A., Visagie J., Weststrate C.J., Niemantsverdriet J. / Comprehensive Inorganic Chemistry II: from elements to applications. Amstrdam: Elsevier. 2013. P. 525.
- 3. Savosť yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. // Catal. Today. 2017. V. 279. P. 107.
- Yakovenko R.E., Savosť yanov A.P., Narochniy G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. № 22. P. 7613.
- Claeys M., Dry M.E., Steen E.V., Berge P., Booyens S., Crous R., Helden P., Labuschagne J., Moodley D., Saib A. // Amer. Chem. Soc. Catals. 2015. V. 5. № 2. P. 841.
- Keyvanloo K., Fisher M.J., Hecker W.C., Lancee R.J., Jacobs G., Bartholomew C.H. // J. Catal. 2015. V. 327. P. 33.
- 7. Jiang Z., Zhao Y., Huang C., Song Y., Li D., Liu Z., Liu Z. // Fuel. 2018. V. 226. P. 213.
- Wolf M., Gibson E.K., Olivier E.J., Neethling J.H., Catlow C.R.A., Fischer N., Claeys M. // Amer. Chem. Soc. Catal. 2019. V. 9. № 6. P. 4902.
- Ma W., Jacobs G., Shafer W.D., Pendyala V.R.R., Xiao Q., Hu Y., Davis B.H. // Catal. Lett. 2016. V. 146. № 7. P. 1204.
- Pölmann F., Kern C., Röbler S., Jess A. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 6593.

- Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Sulima S.I., Bakun V.G., Soromotin V.N., Mitchenko S.A. // Catal. Commun. 2017. V. 99. P. 25.
- Jinglin Y., Xuejin F., Yuebing X., Xiaohao L. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. № 4. P. 1182.
- Rahmati M., Safdari M., Fletcher T., Argyle M., Bartholomew C.H. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 10. P. 4455.
- 14. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Папета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 278.
- Митченко С.А., Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Сулима С.И., Якуба Э.О. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 1. С. 86.
- Moodley D., loosdrecht J., Saib A., Overett M., Datye A., Niemantsverdriet J. // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 354. № 1–2. P. 102.
- Choudhury H., Cheng X., Afzal S., Prakash A.V., Tatarchuk B.J., Elbashir N.O. // Catal. Today. 2020. V. 343. P. 112.
- Savost'yanov A.P., Eliseev O.L., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Maslakov K.I., Zubkov I.N., Soromotin V.N., Kozakov A.T., Nicolskii A.V., Mitchenko S.A. // Catal. Lett. 2020. V. 150. № 7. P. 1932.
- 19. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). 2012. URL: www.icdd.com.
- Loosdrecht J., Balzhinimaev B., Dalmon J., Niemantsverdriet J., Tsybulya S., Saib A., Berge P., Visagie J. // Catal. Today. 2007. V. 123. № 1–4. P. 293.
- 21. Todic B., Ma W., Jacobs G., Davis B.H., Bukur D.B. // J. Catal. 2014. V. 311. P. 325.
- 22. *Rytter E., Tsakoumis N.E., Holmen A. //* Catal. Today. 2016. V. 261. P. 3.
- Moodley D., Claeys M., van Steen E., van Helden P., Kistamurthy D., Weststrate K.-J., Niemantsverdriet H., Saib A., Erasmus W., van de Loosdrecht J. // Catal. Today. 2020. V. 342. P. 59.
- Weststrate C.J., Ciobica I.M., Saib A.M., Moodley D., Niemantsverdriet J. // Catal. Today. 2014. V. 228. P. 106.
- Bian G.-Z., Fujishita N., Mochizuki T., Ning W.-S., Yamada M. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 252. № 2. P. 251.

Reasons for Fast Deactivation of the Cobalt Catalyst in High-Efficiency Synthesis of C₁₉₊ Waxes via Fischer–Tropsch Protocol

V. N. Soromotin¹, R. E. Yakovenko¹, A. V. Medvedev¹, and S. A. Mitchenko^{1, *}

¹Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia *e-mail: samit rpt@mail.ru

The results of a study of the deactivation of an industrial catalyst $Co-Al_2O_3/SiO_2$ under the conditions of highlyproductive synthesis of long-chained hydrocarbons via Fischer-Tropsch protocol at high pressure (6 MPa) are presented. It was shown that an increase in the synthesis temperature leads to a decrease in the rate of catalyst deactivation. It has been established that influence of thermal agglomeration of cobalt particles and carbon deposition on

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

СОРОМОТИН и др.

the catalyst surface under the studied conditions are negligible. A correlation between the rate of catalyst deactivation and the selectivity for C_{19+} hydrocarbons was found, indicating the blocking of chain growth centers by synthesized waxes, which is the main reason for the rapid loss of catalyst activity. **Graphical abstract**

> Catalyst Carbon deposition deactivation (cd) Sintering Blocking of active sites of the catalyst with waxes C_{19+} *R*_{cd}, %/h 0.3 0.2 0.1 0 70 75 80 45 50 55 60 65 $S_{19+}, \%$

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, cobalt catalyst, deactivation, C_{19+} hydrocarbons, process selectivity



АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 62, 2021 г.

DOI: 10.31857/S0453881121060198

Aguiar L. G. см. Theodoro T. R. An Hualiang см. Li Shuaiqi

Carpegiani J. A. CM. Theodoro T. R.

Changwei An, Danfeng Zhang, Tong Liu. Mn Oxide/Carbon-Cloth Fiber and Its Photocatalytic Oxidation for Sulfanilamide and Tetracycline. \mathbb{N} 6 (англ).

Chen L. CM. Wei Y.

Chen M. CM. Ma H. Chen Shijun CM. Zhang Zhifang

Dias J. R. CM. Theodoro T. R. Dong P. CM. Li C. Dong Peng CM. Li Hui Dubey Amit CM. Verma Savita

El-Kalliny A. S. CM. Ghaly H. A. El-Sattar N. E. A. CM. Ghaly H. A.

Feng H. см. Ма H.

Ferhoune I., Guemini M., Rezgui Y. Влияние химической структуры углеводородов на эмиссию CO, CO₂ и прекурсоров сажи из пламен смеси циклогексана и бензола. \mathbb{N} 4, 416.

Gad-Allah T. A. CM. Ghaly H. A.

Ghaly H. A., El-Kalliny A. S., Gad-Allah T. A., El-Sattar N. E. A. Фотодеградация напроксена с использованием композита Ag/AgCl–PANI под действием солнечного света: продукты превращения и кинетика реакции. № 3, 325.

Gjyli S., Когра А. Высокая каталитическая активность цеолита на основе летучей золы и морской воды для алкилирования фенола. № 2, 214.

Godoy W. M. см. Theodoro T. R. Goel Anjali см. Pooja Guemini M. см. Ferhoune I. Guo T. см. Wei Y.

Han Xiaoxu см. Li Shuaiqi Hao Shijie см. Yang Ying Harmalani H. см. Kassem M.

Ji Dong см. Li Hui Ju Shaohua см. Le Thiquynhxuan

Kassem M., Harmalani H. Влияние структурных и текстурных особенностей гидрофосфата циркония, промотированного оловом, на фотокаталитическую активность. № 2, 208.

Korpa A. см. Gjyli S.

Kumar Sathasivam Pratheep см. Mandlimath Triveni Rajashekhar

La Parola V. см. Грабченко М. В.

Le T., Wang T., Ravindra A. V., Xuxiang Y., Ju S., Zhang L. Ускоренный синтез цеолита У субмикронных размеров путем микроволнового нагрева. № 3, 388.

Li C., Li G., Dong P., Li H., Meng W., Zhang D. Повышенная активность нового катализатора $V_2O_5/HZSM$ -5 в гидроксилировании бензола. N_2 2, 224.

Li Chunqiang см. Li Hui

Li G. см. Li C.

Li Guixian см. Li Hui

Li H. CM. Li C.

Li Hui, Dong Peng, Ji Dong, Zhao Xinhong, Li Chunqiang, Li Guixian. Реакция превращения метанола в ароматическве углеводороды на HZSM-5: совместный эффект десилицирования и осаждения SiO₂. № 3, 368.

Li S. см. Wei Y.

Li Shaoying CM. Zhang Zhifang

Li Shuaiqi, Han Xiaoxu, An Hualiang, Zhao Xinqiang, Wang Yanji. Повышение стабильности Ni/TiO₂-катализаторов в реакции конденсации этанола Гербе: влияние второго металлического компонента. № 5, 581.

Li W. см. Wei Y. Liang Xuezheng см. Wu Ruidong Liotta L. F. см. Грабченко М. В.

Ma H., Chen M., Sun L., Feng H., Zhan X., Xie Y. Кинетика селективного гидрирования пиролизного бензина на катализаторе Pd/Al_2O_3 . \mathbb{N} 6, 714.

Mandlimath Triveni Rajashekhar, Kumar Sathasivam Pratheep. Влияние способа приготовления на каталитическую активность FePO₄ в восстановлении *n*-нитрофенола. \mathbb{N} 4, 492.

Meng W. CM. Li C.

Moura J. O. V. CM. Theodoro T. R.

Микгі Bhaskar Devu. Катализатор Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2-δ} без благородных металлов с улучшенными характеристиками в трехмаршрутных каталитических процессах. № 6, 716.

Nurhayati, Saputra L., Awaluddin A., Kurniawan E. Converting Waste Cooking Oil to Biodiesel Catalyzed by NaOH-Impregnated Cao Derived from Cockle Shell (*Anadara granosa*). № 6 (англ).

Pooja, Goel Anjali. Ультрамелкие биметаллические наночастицы Ir—Cu типа ядро—оболочка и их применение в каталитическом окислении текстильного красителя, конго красного, ионами гексацианоферрата(III): кинетический подход. № 5, 549.

Ravindra A. V. CM. Le Thiquynhxuan Rezgui Y. CM. Ferhoune I.

Shao Shuai CM. Yang Ying Sun L. CM. Ma H.

Tan Ying CM. Zhang Zhifang

Тheodoro T. R., Moura J. O. V., Dias J. R., Carpegiani J. A., Godoy W. M., Aguiar L. G. Математическое моделирование сульфирования сополимера стирола с диметилметакрилатом этиленгликоля. № 1, 129.

Verma Savita, Dubey Amit. Vinyl phosphonic acid functionalized silica polymer nanocomposites for the acylation of phenol. \mathbb{N} 6, 692.

Wang Tian CM. Le Thiquynhxuan Wang X. CM. Wei Y. Wang Yanji CM. Li Shuaiqi Wei T. CM. Wei Y.

Wei Y., Xu P., Wei T., Chen L., Wang X., Li S., Guo T., Li W. Role of manganese doping TiO_2 hollow spheres under vacuum ultraviolet (VUV) irradiation. No 1, 36.

Wu Ruidong, Ying Haotian, Liang Xuezheng. Новый эффективный кислотный катализатор на основе полимерной ионной жидкости для синтеза биодизельного топлива из отработанного масла. № 4, 494.

Xie Y. см. Ma H. Xu P. см. Wei Y. Xu Zhongying см. Zhang Zhifang Xuxiang Yuquan см. Le Thiquynhxuan

Yang Ke CM. Yang Ying

Yang Ying, Yang Ke, Zhu Gangli, Shao Shuai, Zhang Na, Hao Shijie. Точно структурированный наностержень C@g-C₃N₄ для приготовления эффективных фотокатализаторов в видимом свете. \mathbb{N}_3 , 334.

Ying Haotian CM. Wu Ruidong

Zhan X. см. Ma H. Zhang D. см. Li C. Zhang Libo см. Le Thiquynhxuan Zhang Na см. Yang Ying

Zhang Zhifang, Xu Zhongying, Li Shaoying, Chen Shijun, Tan Ying. Селективное *о*-метилирование

фенола диметилкарбонатом на катализаторах, нанесенных на CaO. № 4, 446.

Zhao Xinhong см. Li Hui Zhao Xinqiang см. Li Shuaiqi Zhu Gangli см. Yang Ying

Абрамов И. Г. см. Шангареев Д. Р.

Азатян В. В. Определяющая роль законов цепных реакций в процессах горения, взрыва и детонации газов. № 2, 175.

Алтаф С. Т. см. Шабуня С. И.

Антипин А. В. см. Грабовский С. А.

Антонова Т. Н. см. Шангареев Д. Р.

Арутюнов В. С. см. Брюков М. Г.

Атрошенко Д. Л. см. Волков В. А.

Баева Г. Н. см. Рассолов А. В.

Баева Л. А. см. Якупова Л. Р.

Баженова Т. А. см. Чуканова О. М.

Безбожная Т. В. см. Любимова А. К.

Белая Н. И., Белый А. В., Щербаков И. Н., Будникова Е. А. Двухфакторная прогностическая модель антирадикальной активности гидроксибензойных кислот в средах с физиологическим pH. № 6, 678.

Белый А. В. см. Белая Н. И.

Белых Л. Б. см. Скрипов Н. И.

Беляев А. А. см. Брюков М. Г.

Беляев Б. А. см. Быков В. И.

Белякова Т. И. см. Ларин И. К.

Бондарева В. М. см. Зенковец Г. А.

Бондарева О. С. см. Тупикова Е. Н.

Брагина Г. О. см. Рассолов А. В.

Брук Л. Г. см. Пастухова Ж. Ю.

Брыжин А. А., Ростовщикова Т. Н., Маслаков К. И., Лукиянчук И. В., Васильева М. С., Устинов А. Ю., Гуревич С. А., Явсин Д. А., Тарханова И. Г. Нетрадиционные способы формирования "корочковых" катализаторов для окислительной десульфуризации. № 6, 791.

Брюков М. Г., Паланкоева А. С., Беляев А. А., Арутюнов В. С. Парциальное окисление этана в диапазоне температур 773–1023 К. № 6, 666.

Будникова Е. А. см. Белая Н. И.

Булавченко О. А. см. Кремнева А. М.

Бухтияров В. И. см. Жижина Е. Г.

Бухтияров В. И. см. Нуждин А. Л.

Бухтияров В. И. см. Смирнов М. Ю.

Бухтияров В. И. см. Ющенко Д. Ю.

Быков В. И., Беляев Б. А. Новый способ приготовления катализаторов алкилирования на основе гетерогенизированного AlCl₃. № 2, 277.

Быков В. И. см. Луковенков А. В. Быховский М. Я. см. Ильичев А. Н. Бычков В. Ю., Тюленин Ю. П., Горенберг А. Я., Гулин А. А., Корчак В. Н. Каталитические и структурные свойства поверхностных слоев кобальта, формирующихся в процессе автоколебательных реакций. № 6, 733.

Бычков В. Ю., Тюленин Ю. П., Горенберг А. Я., Корчак В. Н. Исследование поверхностных слоев никеля, формирующихся в процессе окисления метана в автоколебательном режиме. № 1, 120.

Варфоломеев С. Д. см. Луковенков А. В.

Васильева М. С. см. Брыжин А. А.

Видяева Е. В. см. Курохтина А. А.

Вишнецкая М. В. см. Иванова М. С.

Власов П. А., Плоскирев А. Е., Смирнов В. Н. Определение констант скорости реакций $Cr + O_2 + M \rightarrow CrO_2 + M \mu Cr + O_2 \rightarrow CrO + O$. № 4, 418.

Водянкина О. В. см. Грабченко М. В.

Волков В. А., Воронков М. В., Сажина Н. Н., Курилов Д. В., Вохмянина Д. В., Ямскова О. В., Мартиросян Ю. Ц., Атрошенко Д. Л., Мартиросян Л. Ю., Романова В. С. Механизм антиоксидантного действия и взаимосвязь строения и активности N-монозамещенных аминокислотных производных фуллерена С₆₀. № 3, 343.

Воробьев Е. С. см. Гамаюрова В. С. Воронков М. В. см. Волков В. А. Вохмянина Д. В. см. Волков В. А.

Гамаюрова В. С., Воробьев Е. С., Давлетшина Г. А., Ржечицкая Л. Э. Анализ кинетических параметров ферментативного катализа реакций этерификации в среде гексана. № 3, 316.

Герасимов Е. Ю. см. Исупова Л. А.

Герасимов Е. Ю. см. Чесноков В. В.

Гогин Л. Л. см. Жижина Е. Г.

Голубина Е. В. см. Рябошапка Д. А.

Горенберг А. Я. см. Бычков В. Ю.

Горлова А. М., Симонов П. А., Стонкус О. А., Пахарукова В. П., Снытников П. В., Потемкин Д. И. $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}$ -катализаторы паровой конверсии СО: морфология и каталитические свойства. N° 6, 773.

Грабовская Ю. С. см. Грабовский С. А.

Грабовский С. А., Грабовская Ю. С., Антипин А. В., Кабальнова Н. Н. Ингибирующее действие 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она на радикальноцепное окисление стирола. № 1, 14.

Грабченко М. В., Дорофеева Н. В., Лапин И. Н., La Parola V., Liotta L. F., Водянкина О. В. Исследование никелевых катализаторов, нанесенных на смешанные оксиды MnO_x -CeO₂ в процессе углекислотной конверсии метана. № 6, 718.

Грунский В. Н. см. Либерман Е. Ю.

Гулин А. А. см. Бычков В. Ю.

Гуревич С. А. см. Брыжин А. А.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

Давлетшина Г. А. см. Гамаюрова В. С. Довлитова Л. С. см. Зенковец Г. А. Дорофеева Н. В. см. Грабченко М. В.

Евтушок В. Ю. см. Субоч А. Н.

Ермаков А. Н. Катализ окисления сульфита ионами марганца(II). О кинетике реакции в избытке ионов металла. № 5, 518.

Жижина Е. Г., Гогин Л. Л. Гомогенные катализаторы окислительно-восстановительных процессов на основе растворов гетерополикислот. IV. Испытания катализатора синтеза метилэтилкетона в присутствии продуктов коррозии аппаратуры (катионов металлов). № 5, 536.

Жижина Е. Г., Гогин Л. Л., Родикова Ю. А., Бухтияров В. И. Катализаторы на основе высокованадиевых растворов молибдованадофосфорных гетерополикислот: достижения, проблемы, перспективы. Обзор. № 2, 135.

Журенок А. В. см. Марковская Д. В.

Заварухин С. Г., Родина В. О. Влияние внутридиффузионного сопротивления на химический процесс в зерне катализатора несферической формы. № 4, 501.

Заварухин С. Г., Яковлев В. А. Математическое моделирование неизотермического пиролиза биомассы сорго на основе трехкомпонентной кинетической модели. № 5, 547.

Занавескин К. Л. см. Иванин И. А.

Зенковец Г. А., Шутилов А. А., Бондарева В. М., Довлитова Л. С., Соболева В. И., Марчук А. С., Цыбуля С. В., Просвирин И. П. Свойства многокомпонентного катализатора MoVSbNbCeO_x/ SiO₂ в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен. № 2, 263.

Зенковец Г. А. см. Шутилов А. А.

Зинатуллина К. М., Касаикина О. Т., Храмеева Н. П., Индейкина М. И., Кононихин А. С. Взаимодействие глутатиона с ресвератролом в присутствии пероксида водорода. Кинетическая модель. № 2, 198.

Зубков И. Н. см. Яковенко Р. Е.

Иванин И. А., Кротова И. Н., Удалова О. В., Занавескин К. Л., Шилина М. И. Синергизм каталитического действия кобальта и церия в селективном окислении СО на модифицированных цеолитах Co/Ce/ZSM-5. № 6, 757.

Иванов Г. А. см. Рассолов А. В.

Иванова М. С., Савицкая Ю. В., Вишнецкая М. В., Томский К. О. Окисление диоксида серы во фторидах натрия и кальция. № 4, 466.

Изотова А. О. см. Либерман Е. Ю.

Ильичев А. Н., Быховский М. Я., Фаттахова З. Т., Шашкин Д. П., Корчак В. Н. Активность катализаторов 5% CuO/Ce_{1-x} Pr_xO_y в реакции окисления СО кислородом в избытке водорода. № 1, 44. Ильичев А. Н., Быховский М. Я., Фаттахова З. Т., Шашкин Д. П., Корчак В. Н. Природа активности катализаторов CoO/ZrO₂ в реакции окисления СО кислородом в избытке водорода. № 6, 744.

Ильичев А. Н. см. Матышак В. А.

Индейкина М. И. см. Зинатуллина К. М.

Исупова Л. А., Герасимов Е. Ю., Просвирин И. П. Перовскиты La $Mn_{1-x}Fe_xO_3$ (x = 0-1) в реакциях окисления метана и СО. № 1, 77.

Исупова Л. А. см. Саланов А. Н.

Кабальнова Н. Н. см. Грабовский С. А.

Казаков А. В. см. Рассолов А. В.

Каичев В. В. см. Кремнева А. М.

Калинин В. И. см. Шабуня С. И.

Калинкин А. В. см. Смирнов М. Ю.

Камаев А. О. см. Рябошапка Д. А.

Касаикина О. Т. см. Зинатуллина К. М.

Кацман Е. А. см. Пастухова Ж. Ю.

Кибис Л. С. см. Субоч А. Н.

Козлова Е. А. см. Марковская Д. В.

Кольцов Н. И. Законы сохранения и диссипативные структуры для химических реакций в открытом реакторе с диффузией реагентов. № 6, 657.

Кольцов Н. И. Многореагентные автономные кинетические инварианты химических реакций. № 4, 410.

Кольцов Н. И. Нелинейные кинетические законы сохранения в линейных химических реакциях. \mathbb{N} 1, 8.

Кольцов Н. И. Решение обратной задачи по стационарным данным для химических реакций с неидеальной кинетикой. № 4, 404.

Кольцов Н. И. Стационарные кинетические структуры химических реакций. № 1, 3.

Кононихин А. С. см. Зинатуллина К. М.

Конькова Т. В. см. Либерман Е. Ю.

Корнев А. Б. см. Чуканова О. М.

Корчак В. Н. см. Бычков В. Ю.

Корчак В. Н. см. Ильичев А. Н.

Корчак В. Н. см. Матышак В. А.

Краснякова Т. В. см. Яковенко Р. Е.

Кремнева А. М., Федоров А. В., Сараев А. А., Булавченко О. А., Яковлев В. А., Каичев В. В. *In situ* исследование окисления со на нанокомпозитных Cu–Fe–Al-оксидных катализаторах методами спектроскопии рентгеновского поглощения. № 1, 94.

Кротова И. Н. см. Иванин И. А.

Курилов Д. В. см. Волков В. А.

Курохтина А. А., Ларина Е. В., Видяева Е. В., Лагода Н. А., Шмидт А. Ф. Исследование стадии активации алкена в условиях "безлигандного" катализа реакции Мицороки–Хека с нереакционноспособными арилхлоридами. № 2, 254. Лагода Н. А. см. Курохтина А. А.

Лапин И. Н. см. Грабченко М. В.

Ларин И. К., Белякова Т. И., Мессинева Н. А., Спасский А. И., Трофимова Е. М. Гетерогенная реакция диметилсульфида с оксидом йода в области температур 291–365 К. № 2, 187.

Ларина Е. В. см. Курохтина А. А.

Ларичев Ю. В. Динамическое рассеяние света для анализа нанесенных металлических катализа-торов. № 4, 483.

Ларичев Ю. В. Развитие методик малоуглового рентгеновского рассеяния для анализа нанесенных катализаторов и нанокомпозитов. № 6, 782.

Левитин В. В. см. Пастухова Ж. Ю.

Левченко А. С. см. Скрипов Н. И.

Либерман Е. Ю., Симакина Е. А., Моисеев И. А., Изотова А. О., Конькова Т. В., Грунский В. Н. Синтез и активность нанодисперсных катализаторов SnO_2 —CeO₂ в реакции окисления CO и метана. № 1, 87.

Липатова И. А. см. Рябошапка Д. А.

Лисаченко А. А. см. Титов В. В.,

Лисицын А. С. см. Чесноков В. В.

Лобачев В. Л. см. Любимова А. К.

Локтева Е. С. см. Рябошапка Д. А.

Лукиянчук И. В. см. Брыжин А. А.

Луковенков А. В., Быков В. И., Варфоломеев С. Д. Идентификация механизмов линейных необратимых последовательных реакций. № 5, 509.

Любимова А. К., Безбожная Т. В., Лобачев В. Л. Активация пероксида водорода ацетонитрилом в окислении тиоэфиров. Кинетика и механизм реакций. № 3, 296.

Люлюкин М. Н. см. Марковская Д. В.

Манакин Ю. В. см. Чуканова О. М.

Марковская Д. В., Люлюкин М. Н., Журенок А. В., Козлова Е. А. Новые композитные фотокатализаторы на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, диоксида титана и платины для фотокаталитического восстановления углекислого газа парами воды под воздействием видимого света. № 4, 437.

Мартиросян Л. Ю. см. Волков В. А.

Мартиросян Ю. Ц. см. Волков В. А.

Марчук А. С. см. Зенковец Г. А.

Маслаков К. И. см. Брыжин А. А.

Маслаков К. И. см. Рябошапка Д. А.

Матышак В. А., Сильченкова О. Н., Ильичев А. Н., Корчак В. Н. Медьсодержащие катализаторы на основе церий-циркониевых оксидных носителей в реакции превращения этанола по данным ИКспектроскопии *in situ*. № 3, 354.

Медведев А. В. см. Соромотин В. Н.

Меньшов В. Н., Тубин Л. А. Роль водорода в реакциях синтеза аммиака и метанола. № 6, 706.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 6 2021

Мессинева Н. А. см. Ларин И. К. Минкина В. Г. см. Шабуня С. И. Митченко С. А. см. Соромотин В. Н. Митченко С. А. см. Яковенко Р. Е. Моисеев И. А. см. Либерман Е. Ю.

Нам А. В. см. Романова Е. В.

Насибуллина Р.А. см. Семикашева О. В. Непомнящих Ю. В. см. Пучков С. В.

Нуждин А. Л., Симонов П. А., Бухтияров В. И. Восстановительное аминирование 5-гидроксиметилфурфурола посредствам гидрирования промежуточных иминов на катализаторе Pt/Al₂O₃ в проточном реакторе. № 4, 459.

Ошанина И. В., Подтягина А. В., Пестунова У. В., Руснак И. Н., Темкин О. Н. Каталитическое окисление этилена в растворах катионных комплексов палладия(II) в бинарных и тройных водно-органических растворителях. № 6, 694.

Пай З. П. см. Ющенко Д. Ю.

Паланкоева А. С. см. Брюков М. Г.

Папета О. П. см. Яковенко Р. Е.

Пастухова Ж. Ю., Левитин В. В., Кацман Е. А., Брук Л. Г. Кинетика и механизм эпоксидирования аллилового спирта пероксидом водорода на титансиликалитном катализаторе TS-1. Выдвижение и дискриминация гипотетических механизмов. № 5, 551.

Пахарукова В. П. см. Горлова А. М.

Пестунова У. В. см. Ошанина И. В.

Платонов И. А. см. Тупикова Е. Н.

Плоскирев А. Е. см. Власов П. А.

Подтягина А. В. см. Ошанина И. В.

Подъячева О. Ю. см. Субоч А. Н.

Подъячева О. Ю. см. Чесноков В. В.

Потемкин Л. И. см. Горлова А. М.

Просвирин И. П. см. Зенковец Г. А.

Просвирин И. П. см. Исупова Л. А.

Просвирин И. П. см. Чесноков В. В.

Пучков С. В., Непомнящих Ю. В. Оценка реакционной способности СН-связей циклогексанона в реакциях с трет-бутилпероксирадикалом квантово-химическими методами. № 4, 426.

Рассолов А. В., Иванов Г. А., Брагина Г. О., Баева Г. Н., Смирнова Н. С., Казаков А. В., Усачев Н. Я., Стахеев А. Ю. Высокоселективный катализатор гидрирования нитробензола на основе интерметаллических частиц Rh₁In₁. № 5, 591.

Ржечицкая Л. Э. см. Гамаюрова В. С.

Родикова Ю. А. см. Жижина Е. Г.

Родина В. О. см. Заварухин С. Г.

Романова В. С. см. Волков В. А.

Романова Е. В., Нам А. В., Харламова Т. С. Особенности формирования активного компонента в нанесенных на алюмооксидный носитель медномолибдатных катализаторах горения сажи. № 5, 633.

Ростовщикова Т. Н. см. Брыжин А. А.

Руснак И. Н. см. Ошанина И. В.

Рябошапка Д. А., Локтева Е. С., Голубина Е. В., Харланов А. Н., Маслаков К. И., Камаев А. О., Шумянцев А. В., Липатова И. А., Школьников Е. И. Гидродехлорирование хлорбензола в паровой фазе на никелевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия: влияние структуры носителя и его модификации гетерополикислотой HSiW. № 1, 55.

Савицкая Ю. В. см. Иванова М. С.

Савостьянов А. П. см. Яковенко Р. Е.

Сажина Н. Н. см. Волков В. А.

Саланов А. Н. см. Смирнов М. Ю.

Саланов А. Н., Чеснокова Н. М., Серкова А. Н., Исупова Л. А. Локальный химический анализ поверхности зерен, "cauliflowers" и пор на Pt–Pd– Rh–Ru-сетках после окисления NH_3 при 1133 К. N_2 5, 602.

Санкир Н. Д. см. Шабуня С. И.

Сараев А. А. см. Кремнева А. М.

Сафиуллин Р. Л., Чайникова Е. М., Терегулова А. Н., Хурсан С. Л. Реакционная способность изомерных форм арилнитрозооксидов по отношению к бензохинонам. № 3, 335.

Сафиуллин Р. Л. см. Семикашева О. В.

Сафиуллин Р. Л. см. Якупова Л. Р.

Седов И. В. см. Чуканова О. М.

Семикашева О. В., Насибуллина Р.А., Якупова Л. Р., Сафиуллин Р. Л. Кинетические закономерности окисления метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100. I. Липидрастворимый инициатор 2,2'-азо-бисизобутиронитрил. № 5, 527.

Серкова А. Н. см. Саланов А. Н.

Сивова Т. С. см. Шангареев Д. Р.

Сильченкова О. Н. см. Матышак В. А.

Симакина Е. А. см. Либерман Е. Ю.

Симонов П. А. см. Горлова А. М.

Симонов П. А. см. Нуждин А. Л.

Скрипов Н. И., Белых Л. Б., Стеренчук Т. П., Левченко А. С., Шмидт Ф. К. Причины антибатной зависимости частоты оборотов гидрирования ненасыщенных соединений от концентрации палладиевого катализатора. № 2, 245.

Смирнов В. Н. см. Власов П. А.

Смирнов М. Ю., Калинкин А. В., Саланов А. Н., Сорокин А. М., Бухтияров В. И. Взаимодействие NO₂ с наночастицами родия, нанесенными на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) при комнатной температуре. № 5, 619.

Смирнова Н. С. см. Рассолов А. В.

Снытников П. В. см. Горлова А. М.

Соболев В. И. см. Чесноков В. В.

Соболева В. И. см. Зенковец Г. А.

Сорокин А. М. см. Смирнов М. Ю.

Соромотин В. Н., Яковенко Р. Е., Медведев А. В., Митченко С. А. Причины быстрой дезактивации кобальтового катализатора в условиях интенсивного синтеза углеводородов C_{19+} по Фишеру–Тропшу. № 6, 811.

Соромотин В. Н. см. Яковенко Р. Е.

Спасский А. И. см. Ларин И. К.

Стахеев А. Ю. см. Рассолов А. В.

Стеренчук Т. П. см. Скрипов Н. И.

Стонкус О. А. см. Горлова А. М.

Субоч А. Н., Евтушок В. Ю., Кибис Л. С., Холдеева О. А., Подъячева О. Ю. Углеродные нанотрубки, допированные азотом, как эффективные носители гетерогенных катализаторов селективного окисления алкенов. № 2, 233.

Тарханова И. Г. см. Брыжин А. А.

Темкин О. Н. см. Ошанина И. В.

Терегулова А. Н. см. Сафиуллин Р. Л.

Титов В. В., Лисаченко А. А. Моделирование кинетики процесса фотоактивированного изотопного обмена $O_2 \leftrightarrow$ оксид в проточном реакторе. № 1, 29.

Томский К. О. см. Иванова М. С.

Трофимова Е. М. см. Ларин И. К.

Тубин Л. А. см. Меньшов В. Н.

Тупикова Е. Н., Платонов И. А., Бондарева О. С., Хабарова Д. С. Каталитическая активность в полном окислении пропана продуктов автоклавного термолиза [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄], их морфология и фазовый состав. № 6, 803.

Тюленин Ю. П. см. Бычков В. Ю.

Удалова О. В. см. Иванин И. А.

Усачев Н. Я. см. Рассолов А. В.

Устинов А. Ю. см. Брыжин А. А.

Фаттахова З. Т. см. Ильичев А. Н. Федоров А. В. см. Кремнева А. М.

Хабарова Д. С. см. Тупикова Е. Н.

Харламова Т. С. см. Романова Е. В.

Харланов А. Н. см. Рябошапка Д. А.

Хлебникова Т. Б. см. Ющенко Д. Ю.

Холдеева О. А. см. Субоч А. Н.

Храмеева Н. П. см. Зинатуллина К. М. Хурсан С. Л. см. Сафиуллин Р. Л.

Цыбуля С. В. см. Зенковец Г. А.

Чайникова Е. М. см. Сафиуллин Р. Л. Чесалов Ю. А. см. Чесноков В. В.

Чесноков В. В., Лисицын А. С., Соболев В. И., Герасимов Е. Ю., Просвирин И. П., Чесалов Ю. А., Чичкань А. С., Подъячева О. Ю. Pt/N-графен в разложении муравьиной кислоты. № 4, 472.

Чеснокова Н. М. см. Саланов А. Н.

Чичкань А. С. см. Чесноков В. В.

Чуканова О. М., Баженова Т. А., Шеверденкина О. Г., Манакин Ю. В., Якушев И. А., Корнев А. Б., Седов И. В. Активность нового комплекса хрома(III) с пентадентантным основанием шиффа со связывающим узлом (N_3O_2) в реакции диоксида углерода с пропиленоксидом. N_2 3, 379.

Шабуня С. И., Минкина В. Г., Калинин В. И., Санкир Н. Д., Алтаф С. Т. Кинетика каталитического гидролиза концентрированных водных растворов NaBH₄ на порошке Co/TiO₂. № 3, 305.

Шангареев Д. Р., Антонова Т. Н., Абрамов И. Г., Сивова Т. С. Каталитическое жидкофазное окисление циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан. № 1, 38.

Шашкин Д. П. см. Ильичев А. Н.

Шеверденкина О. Г. см. Чуканова О. М.

Шилина М. И. см. Иванин И. А.

Школьников Е. И. см. Рябошапка Д. А.

Шмидт А. Ф. см. Курохтина А. А.

Шмидт Ф. К. см. Скрипов Н. И.

Шумянцев А. В. см. Рябошапка Д. А.

Шутилов А. А., Зенковец Г. А. Синергетический эффект добавки оксида железа в состав носителя Pt/TiO₂-катализатора в реакции окисления CO. № 5, 569.

Шутилов А. А. см. Зенковец Г. А.

Щербаков И. Н. см. Белая Н. И.

Ющенко Д. Ю., Хлебникова Т. Б., Пай З. П., Бухтияров В. И. Глифосат: Способы получения. Обзор. № 3, 283.

Явсин Д. А. см. Брыжин А. А.

Яковенко Р. Е., Зубков И. Н., Савостьянов А. П., Соромотин В. Н., Краснякова Т. В., Папета О. П., Митченко С. А. Гибридный катализатор селективного синтеза углеводородов топливного ряда методом Фишера–Тропша. № 1, 109.

Яковенко Р. Е. см. Соромотин В. Н.

Яковлев В. А. см. Заварухин С. Г.

Яковлев В. А. см. Кремнева А. М.

Якупова Л. Р., Баева Л. А., Сафиуллин Р. Л. Реакционная способность пероксильных радикалов по отношению к 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3н-пиразол-3-ону. № 1, 21.

Якупова Л. Р. см. Семикашева О. В. Якушев И. А. см. Чуканова О. М. Ямскова О. В. см. Волков В. А.