

СОДЕРЖАНИЕ

Том 62, номер 1, 2021

Стационарные кинетические структуры химических реакций <i>Н. И. Кольцов</i>	3
Нелинейные кинетические законы сохранения в линейных химических реакциях <i>Н. И. Кольцов</i>	8
Ингибирующее действие 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она на радикально-цепное окисление стирола <i>С. А. Грабовский, Ю. С. Грабовская, А. В. Антипин, Н. Н. Кабальнова</i>	14
Реакционная способность пероксильных радикалов по отношению к 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-ону <i>Л. Р. Якупова, Л. А. Баева, Р. Л. Сафиуллин</i>	21
Моделирование кинетики фотоактивированного изотопного обмена $O_2 \rightleftharpoons ZnO$ в проточном реакторе <i>В. В. Титов, А. А. Лисаченко</i>	29
Роль допирования марганцем полых сфер TiO_2 при облучении вакуумным ультрафиолетом <i>Y. Wei, P. Xu, T. Wei, L. Chen, X. Wang, S. Li, T. Guo, W. Li</i>	36
Каталитическое жидкофазное окисление циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан <i>Д. Р. Шангареев, Т. Н. Антонова, И. Г. Абрамов, Т. С. Сивова, А. С. Данилова</i>	38
Активность катализаторов $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ в реакции окисления со кислородом в избытке водорода <i>А. Н. Ильичев, М. Я. Быховский, З. Т. Фаттахова, Д. П. Шашкин, В. Н. Корчак</i>	44
Гидродеchlorирование хлорбензола в паровой фазе на никелевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия: влияние структуры носителя и его модификации гетерополиоксидной $HSiW$ <i>Д. А. Рябошапка, Е. С. Локтева, Е. В. Голубина, А. Н. Харланов, К. И. Маслаков, А. О. Камаев, А. В. Шумянецов, И. А. Липатова, Е. И. Школьников</i>	55
Перовскиты $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0-1$) в реакциях окисления метана и CO <i>Л. А. Исупова, Е. Ю. Герасимов, И. П. Просвири</i>	77
Синтез и активность нанодисперсных катализаторов SnO_2-CeO_2 в реакции окисления CO и метана <i>Е. Ю. Либерман, Е. А. Симакина, И. А. Моисеев, А. О. Изотова, Т. В. Конькова, В. Н. Грунский</i>	87
<i>In situ</i> исследование окисления CO на нанокompозитных Cu-Fe-Al-оксидных катализаторах методами спектроскопии рентгеновского поглощения <i>А. М. Кремнева, А. В. Федоров, А. А. Сараев, О. А. Булавченко, В. А. Яковлев, В. В. Каичев</i>	94
Гибридный катализатор селективного синтеза углеводородов топливного ряда методом Фишера-Тропша <i>Р. Е. Яковенко, И. Н. Зубков, А. П. Савостьянов, В. Н. Соромотин, Т. В. Краснякова, О. П. Папета, С. А. Митченко</i>	109

Исследование поверхностных слоев никеля, формирующихся в процессе окисления метана в автоколебательном режиме	
<i>В. Ю. Бычков, Ю. П. Тюленин, А. Я. Горенберг, В. Н. Корчак</i>	120
Математическое моделирование сульфирования сополимера стирола с диметилметакрилатом этиленгликоля	
<i>T. R. Theodoro, J. O. V. Moura, J. R. Dias, J. A. Carpegiani, W. M. Godoy, L. G. Aguiar</i>	129
<hr/>	
Материалы конференции “Проблемы эффективности и достоверности численного моделирования процессов горения, взрыва и детонации” (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 23 сентября 2020 г.)	130
<hr/>	
Приглашение. IV Российский конгресс по катализу РОСКАТАЛИЗ (2–25 сентября, 2021 г., Казань, Россия)	132
<hr/>	

СТАЦИОНАРНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. Н. И. Кольцов^а, *

^а 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 15.03.2020 г.

После доработки 16.08.2020 г.

Принята к публикации 17.08.2020 г.

Для многостадийных реакций установлены стационарные структуры, соответствующие нестационарным экспериментам с разными начальными условиями. Такие структуры образуются из различных пар комбинаций нестационарных концентраций реагентов и остаются постоянными во времени в течение реакции. Они образуют пересекающиеся в одной стационарной точке линии различной кривизны на графиках их зависимостей от концентрации любого реагента в одном из экспериментов. Построенные таким образом стационарные структуры специфичны для различных механизмов реакций, дополняют известные релаксационные характеристики и могут быть использованы для установления механизмов химических реакций по данным нестационарных экспериментов.

Ключевые слова: химическая кинетика, нестационарные эксперименты, стационарные структуры

DOI: 10.31857/S0453881121010056

Одной из нестационарных характеристик кинетики химических реакций являются автономные (не зависящие от времени) структуры, сохраняющиеся в течение всего переходного процесса реакции [1–10]. Для их исследования был разработан дуал-метод, основанный на двух нестационарных экспериментах с взаимно-обратными граничными (“термодинамическими”) начальными условиями [1–5]. Этот подход развит в публикациях [6–10], где изложен метод мультиэкспериментов, позволяющий использовать результаты двух и более нестационарных экспериментов с любыми начальными условиями (не только термодинамическими) и определять по каждому реагенту автономные структуры для линейных [8] и некоторых нелинейных [9, 10] реакций.

Целью данной работы являлось установление новых характеристик кинетики многостадийных химических реакций (протекающих в безградиентном реакторе), измеренных в серии экспериментов с разными начальными условиями.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через стадии вида

Обозначения: ОДУ – обыкновенные дифференциальные уравнения, н. у. – начальные условия.

$$\sum_j a_{ij} \mathbf{A}_j = \sum_j a_{-ij} \mathbf{A}_j, \quad i = 1, \dots, s, \quad (1)$$

где a_{ij} , a_{-ij} – стехиометрические коэффициенты реагентов \mathbf{A}_j ($j = 1, \dots, n$) в прямом и обратном направлениях стадии i соответственно. Динамика такой реакции в безградиентном реакторе описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ)

$$A_j' = \sum_{j=1, \dots, n} (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad (2)$$

где A_j – концентрации реагентов \mathbf{A}_j (мол. доля), $r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}}$ и $r_{-i} = k_{-i} \prod A_j^{a_{-ij}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях по закону действующих масс соответственно (1/с), k_i и k_{-i} – константы скоростей стадий (1/с), q_0 и q – начальная и текущая скорости реакционного потока (1/с), A_{0j} – начальные условия (н. у.). Для линейных реакций решения системы (2) имеют вид [11]:

$$A_j(t) = \sum C_{jk} \exp(\lambda_k t) + C_j, \quad (3)$$

$$j = 1, \dots, n, \quad k = 1, \dots, n,$$

где $C_{jk} = C_{jk}(k_i, k_{-i}, q, q_0, A_{0j})$, $C_j = C_j(k_i, k_{-i})$ – константы, λ_k – собственные числа. В работе [8] даны достаточные условия существования автономных структур в линейных реакциях

$$C_{jk} = 0, \quad k \neq k_0 \text{ и } C_{jk_0} \neq 0, \quad 0 \leq A_{0j} \leq 1. \quad (4)$$

Для пары экспериментов $\{p-q\}$ с н. у. (4) эта структура описывается соотношением [9, 10]:

$$A_{jq}(t) = \sum_{j=1, \dots, n} C_{jk,q} [(A_{jp}(t) - C_{j,pq})/C_{jk,p}]^{\lambda_j/\lambda_{k_0}} + C_{j,pq}, \quad (5)$$

где p и q – номера первого и второго экспериментов пары, $C_{j,pq}$ – стационарные концентрации реагентов (координаты стационарной точки). Эти соотношения наблюдаются для каждого реагента и каждой пары н. у. на графике концентрация–время в виде одной горизонтальной линии и остаются постоянными (стационарными) в течение всего переходного процесса, хотя концентрации реагентов (3) изменяются во времени.

Для бимолекулярных реакций автономные структуры принимают вид [9, 10]:

$$D_q \arctg[(a + 2cA_{jp}(t))/D_p] - D_p \arctg[(a + 2cA_{jq}(t))/D_q] = D_q z_{0p} - D_p z_{0q}, \quad (6)$$

где a , c , D_p , D_q , z_{0p} , z_{0q} – константы. Для тримолекулярных реакций аналогичные структуры становятся сложнее и здесь не приводятся.

Алгоритм построения стационарной кинетической структуры

Выберем один (любой) из реагентов (3) A_{0j} и первую пару экспериментов $\{1-2\}$ с н. у., отвечающими (4). Рассчитаем для них уравнение кривой (5) или (6) и изобразим их на графике $A_2(A_1)$. Проведем по тому же реагенту вторую пару экспериментов $\{1-3\}$ с другими н. у. (4). Изобразим соответствующее уравнение кривой $A_3(A_1)$ на том же графике. Проведем третью пару экспериментов $\{1-4\}$ с другими н. у., также отвечающими (4). Рассчитаем зависимость $A_4(A_1)$ и нанесем ее на тот же график и т.д. Повторим эти действия N раз и получим на графике N пересекающихся в одной точке линий, образующих стационарную кинетическую структуру – “звездочку”. Эта звездочка представляет собой своеобразный двумерный код реакции, соответствующий заданному набору $N + 1$ экспериментов с различными начальными условиями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример 1. Пусть реакция протекает по последовательной схеме



Динамика этой реакции в закрытой системе описывается ОДУ вида (2):

$$\begin{aligned} A' &= -k_1 A + k_{-1}(1 - A - C), \\ C' &= k_2(1 - A - C) - k_{-2} C. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Пусть $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, тогда решение (3) системы (1.2) для реагента \mathbf{A} запишется

$$A = (A_0 - C_0) \exp(-t)/2 + (A_0/2 + C_0/2 - 1/3) \exp(-3t) + 1/3. \quad (1.3)$$

Для любых пар экспериментов $\{p-q\}$ эти решения соответственно примут вид

$$A_p = (A_{0p} - C_{0p}) \exp(-t)/2 + (A_{0p}/2 + C_{0p}/2 - 1/3) \exp(-3t) + 1/3. \quad (1.4)$$

$$A_q = (A_{0q} - C_{0q}) \exp(-t)/2 + (A_{0q}/2 + C_{0q}/2 - 1/3) \exp(-3t) + 1/3. \quad (1.5)$$

Выберем н. у. для p -го эксперимента с учетом условия (4). Это можно сделать двумя способами, обнулив первое или второе слагаемое в (1.4). Обнулим, например, второе:

$$C_{0p} = 2/3 - A_{0p}. \quad (1.6)$$

Тогда из решений (1.4)–(1.6) следует $\exp(-t) = (1 - 3A_p)/(1 - 3A_{0p})$, $\exp(-3t) = (1 - 3A_p)^3/(1 - 3A_{0p})^3$. Подставим выражения для этих экспонент в (1.5) и получим семейство A -кривых (5):

$$\begin{aligned} A_q(t) &= (A_{0q} - C_{0q})(1 - 3A_p(t))/[2(1 - 3A_{0p})] + \\ &+ (A_{0q}/2 + C_{0q}/2 - 1/3) \times \\ &\times (1 - 3A_p(t))^3 / (1 - 3A_{0p})^3 + 1/3. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Это соотношение является аналитической записью стационарной кинетической A -структуры для последовательной реакции (1.1) и любой пары экспериментов, один из которых удовлетворяет н. у. (1.6), а н. у. для остальных экспериментов – любые. Соотношение (1.7) получено при равных значениях констант скоростей стадий и, в данном случае, является уравнением семейства кубических парабол. В общем случае (при любых значениях констант) оно описывается различными функциями, имеет громоздкий вид и поэтому здесь не приводится.

Проиллюстрируем соотношение (1.7) графически для серии пар экспериментов. Для этого зададим с учетом (1.6) н. у. для первого ($p = 1$) эксперимента, например, $A_{01} = 0$, $C_{01} = 2/3$, $B_{01} = 1/3$. Выберем произвольно н. у. для второго ($q = 2$) эксперимента, например, $A_{02} = 2/3$, $B_{02} = 0$, $C_{02} = 1/3$. Подставим эти н. у. в (1.7) и найдем A -кривую для пары экспериментов $\{1-2\}$:

$$A_2(t) = -2A_1(t) + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 2/3. \quad (1.8)$$

Выберем произвольно н. у. для третьего эксперимента $A_{03} = 3/4$, $B_{03} = 0$, $C_{03} = 1/4$, сформируем вторую пару экспериментов $\{1-3\}$, подставим эти н. у. в (1.7) и получим вторую A -кривую

$$A_3(t) = -9A_1(t)/4 + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 3/4. \quad (1.9)$$

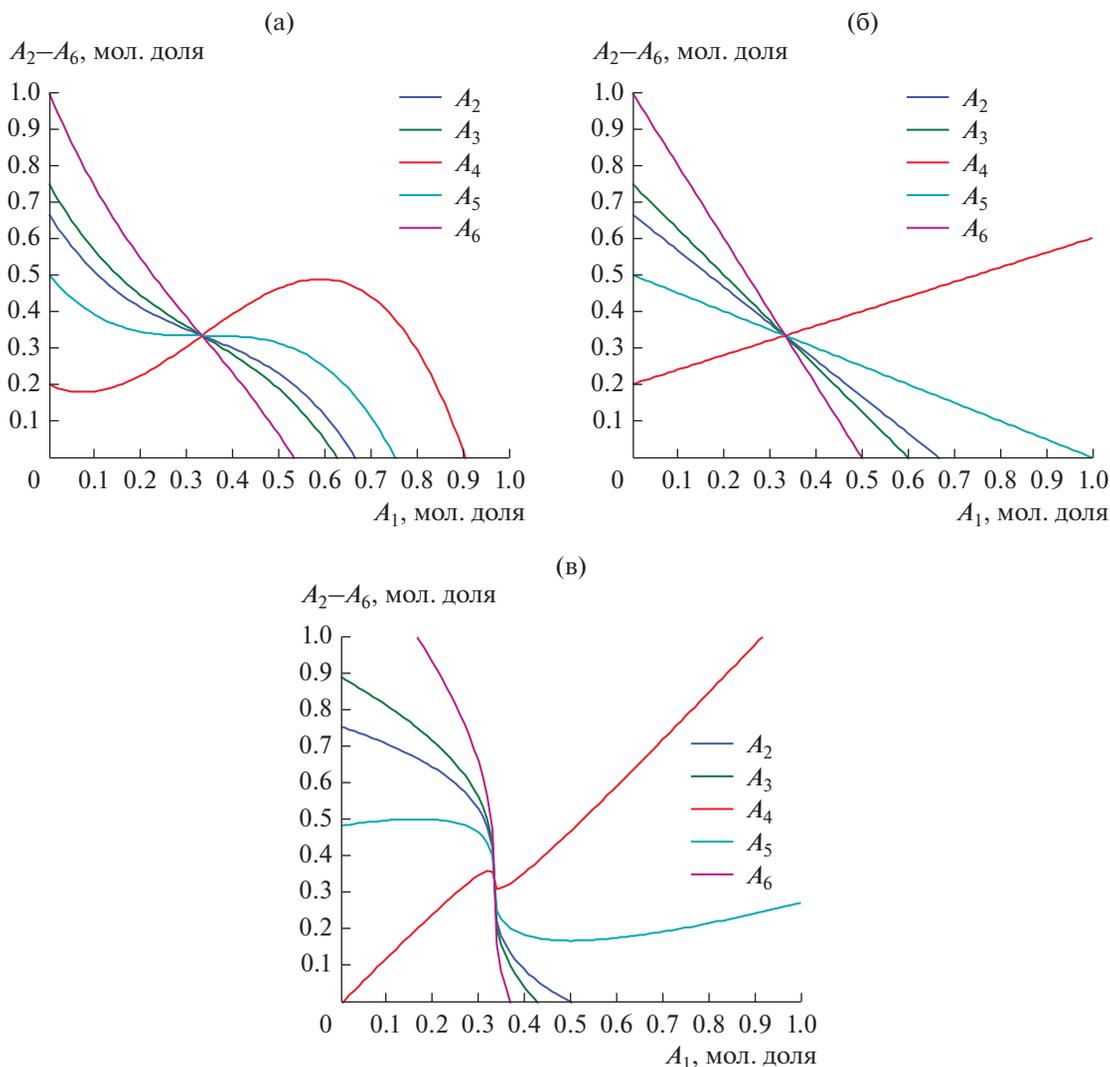


Рис. 1. Стационарные структуры по реагенту А для пар экспериментов {1–2}, {1–3}, {1–4}, {1–5}, {1–6} реакций: а – (1.1), б – (2.1), в – (3.1).

Выберем н. у. для четвертого эксперимента $A_{04} = 1/5$, $C_{04} = 4/5$, образуем третью пару {1–4}, подставим эти н. у. в (1.7) и получим третью А-кривую

$$A_4(t) = -3A_1(t)/5 + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 1/5. \quad (1.10)$$

Сформируем четвертую пару {1–5} с н. у. $A_{05} = 1/2$, $C_{05} = 1/2$, подставим в (1.7) и получим

$$A_5(t) = -3A_1(t)/2 + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 1/2. \quad (1.11)$$

Формирование стационарной структуры можно продолжать и дальше. Например, для пары взаимно-обратных граничных (термодинамических) н. у. {1–6} $A_{06} = 1$, $C_{06} = 0$, получим

$$A_6(t) = -3A_1(t) + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 1. \quad (1.12)$$

Уравнения (1.8)–(1.12) описывают семейство кубических парабол, связывающих нестационар-

ные концентрации реагента А, измеренные в описанной выше серии экспериментов с различными н. у. для последовательной реакции (1.1). Эти параболы образуют стационарную А-структуру в форме криволинейной “звездочки”, в центре которой находится стационарная точка (рис. 1а).

Пример 2. Рассмотрим параллельную реакцию



динамика которой описывается системой ОДУ

$$\begin{aligned} A' &= -k_1A + k_{-1}(1 - A - C) - k_2A + k_{-2}C, \\ C' &= k_2(1 - A - C) - k_{-2}C. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Решение системы (2.2) по реагенту А для пары н. у. {p–q} и тех же значениях кинетических констант ($k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$) запишется как

$$\begin{aligned} A_p &= (A_{0p} - 1/3) \exp(-3t) + 1/3, \\ A_q &= (A_{0q} - 1/3) \exp(-3t) + 1/3. \end{aligned} \quad (2.3)$$

В данном случае, условие (4) выполняется автоматически и из выражения (2.3) следуют A -кривые для разных пар экспериментов

$$A_q(t) = (A_{0q} - 1/3)(A_p(t) - 1/3)/(A_{0p} - 1/3) + 1/3. \quad (2.4)$$

Это соотношение является аналитической записью стационарной кинетической A -структуры для параллельной реакции (2.1) и любой пары экспериментов. Соотношение (2.4) получено при равных значениях констант скоростей стадий и, в данном случае, является уравнением семейства прямых линий. В общем случае оно описывается различными функциями и здесь не приводится. Для рассмотренных выше пяти пар экспериментов $\{1-2\}$ – $\{1-5\}$ из соотношений (2.4) следуют соотношения

$$\begin{aligned} A_2(t) &= 2/3 - A_1(t), \\ A_3(t) &= 3/4 - 5A_1(t)/4, \quad A_4(t) = 2A_1(t)/5 + 1/5, \\ A_5(t) &= 1/2 - A_1(t)/2, \\ A_6(t) &= 1 - 2A_1(t). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Уравнения (2.5) для параллельной реакции (2.1) образуют стационарную A -структуру в форме прямой линии “звездочки” с центром в стационарной точке (рис. 1б).

Пример 3. Пусть реакция протекает по схеме



Динамика этой реакции описывается ОДУ:

$$\begin{aligned} A' &= -k_1 A + k_{-1} C, \\ C' &= k_1 A - k_{-1} C + k_2(1 - A - C) - k_{-2} C. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Если $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, то решение системы (3.2) для реагента A запишется

$$\begin{aligned} A &= (A_0 + C_0/2 - 1/2) \exp(-t) - \\ &- (C_0 - 1/3) \exp(-3t)/2 + 1/3. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Для любых пар экспериментов $\{p-q\}$ эти решения соответственно примут вид

$$A_p = (A_{0p} + C_{0p}/2 - 1/2) \exp(-t) - (C_{0p} - 1/3) \exp(-3t)/2 + 1/3. \quad (3.4)$$

$$A_q = (A_{0q} + C_{0q}/2 - 1/2) \exp(-t) - (C_{0q} - 1/3) \exp(-3t)/2 + 1/3. \quad (3.5)$$

Выберем н. у. для p -го эксперимента с учетом условия (4):

$$C_{0p} = 1 - 2A_{0p}. \quad (3.6)$$

Тогда из выражений (3.4)–(3.6) следует $\exp(-3t) = 2(1 - 3A_p)/(3C_{0p} - 1)$ и $\exp(-t) = [2(1 - 3A_p)/(3C_{0p} -$

$- 1)]^{1/3}$. Подставим эти экспоненты в (3.5) и получим семейство A -кривых

$$\begin{aligned} A_q(t) &= (A_{0q} + C_{0q}/2 - 1/2) \times \\ &\times [2(1 - 3A_p(t))/(3C_{0p} - 1)]^{1/3} - \\ &- (C_{0q} - 1/3)(1 - 3A_p(t))/(3C_{0p} - 1) + 1/3. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Соотношение (3.7) является аналитической записью стационарной кинетической A -структуры для реакции (3.1) и любой пары экспериментов, один из которых удовлетворяет н. у. (3.6). Это уравнение представляет собой семейство парабол

$$\begin{aligned} A_2(t) &= 2/3(1 - 3A_1(t))^{1/3} + 1/3, \\ A_3(t) &= 3/4(1 - 3A_1(t))^{1/3} - 1/4 A_1(t) + 5/12, \\ A_4(t) &= 1/5(1 - 3A_1(t))^{1/3} + 7/5 A_1(t) - 2/15, \\ A_5(t) &= 1/2(1 - 3A_1(t))^{1/3} + 1/2 A_1(t) + 1/6, \\ A_6(t) &= (1 - 3A_1(t))^{1/3} - A_1(t) + 2/3. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Графическое изображение стационарной A -структуры (3.8) приведено на рис. 1в. Из рис. 1а–1в следует, что стационарные A -структуры различных реакций отличаются кривизной составляющих их линий и могут рассматриваться как двумерные коды этих реакций. Аналогично для реакций (1.1), (2.1) и (3.1) были построены B - и C -структуры по реагентам B и C , которые также отличаются формой составляющих линий.

Анализ показал, что для реакций (1.1), (1.2) и (1.3) координаты стационарных точек одинаковы $A = B = C = 1/3$, линейные времена релаксации (определяемые собственными числами λ_k) соответственно равны $\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 1/2$ и $\tau_3 = 1$ (с), длительность переходного процесса составляет $\eta_1 \approx 5$, $\eta_2 \approx 3$ и $\eta_3 \approx 5$ (с), что не позволяет однозначно различить эти схемы. Однако стационарные структуры для них различны и несут дополнительную информацию об этих реакциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для химических реакций, протекающих в безградиентном реакторе, существуют стационарные кинетические структуры, формирующиеся из различных пар комбинаций нестационарных концентраций реагентов, измеренных в серии экспериментов с разными начальными условиями. Эти структуры остаются постоянными в ходе протекания реакции (не зависят от времени, автономны) и на графиках их зависимостей от концентрации любого реагента реакции в разных парах экспериментов наблюдаются в виде пересекающихся в одной стационарной точке линий, специфичных по форме для различных механизмов реакции. Такие структуры могут использоваться для определения механизмов химических реакций и ранее в литературе не описывались.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за обсуждение работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yablonsky G., Constaes D., Marin G.B.* // Adv. Chem. Phys. 2014. V. 157. P. 69.
2. *Branco-Pinto D., Yablonsky G., Marin G., Constaes D.* // Entropy. 2015. V. 17. P. 6783.
3. *Branco P.D., Yablonsky G., Marin G.B., Constaes D.* // Chem. Eng. Sci. 2017. V. 158. P. 370.
4. *Branco P.D., Yablonsky G., Marin G.B., Constaes D.* // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 184. P. 25.
5. *Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D.* // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 196. P. 384.
6. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Вестн. технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 1. С. 119.
7. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23.
8. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 756.
9. *Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 482.
10. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 48.
11. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1978. 831 с.

Stationary Kinetic Structures of Chemical Reactions

N. I. Kol'tsov¹, *

¹ *Ulianov Chuvash State University, Cheboksary, Chuvash Republic, 428034 Russia*

**e-mail: koltsovni@mail.ru*

Stationary structures corresponding to non-stationary experiments with different initial conditions have been established for multistage reactions. Such structures are formed from various pairs of combinations of non-stationary reagent concentrations and remain constant over time during the reaction. They form lines of different curvature intersecting at one stationary point on the graphs of their dependences on the concentration of any reagent in one of the experiments. The stationary structures constructed in this way are specific for various reaction mechanisms, supplement the known relaxation characteristics, and can be used to identify the mechanisms of chemical reactions from the data of non-stationary experiments.

Keywords: chemical kinetics, non-stationary experiments, stationary structures

УДК 541.124/128

НЕЛИНЕЙНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ В ЛИНЕЙНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

© 2021 г. Н. И. Кольцов^а, *

^а 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 03.04.2020 г.

После доработки 21.08.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

Разработан не описанный ранее в литературе подход для установления новых нелинейных кинетических законов сохранения (НКЗС) в химических реакциях, протекающих по линейным многостадийным механизмам в изотермических безградиентных реакторах. Эти НКЗС представляют собой моноэкспериментную разновидность точных мультиреагентных кинетических автономных инвариантов, которые можно наблюдать на основе данных, измеренных в одном нестационарном эксперименте с определенными заданными начальными условиями. Показана применимость подхода для определения НКЗС конкретных реакций, протекающих в закрытом и открытом безградиентных реакторах.

Ключевые слова: химическая кинетика, линейные реакции, нелинейные законы сохранения

DOI: 10.31857/S0453881121010068

Нелинейные законы сохранения (ЗС) представляют собой не зависящие от времени (автономные) комбинации нестационарных концентраций реагентов и параметров реакции [1–14]. “Полный” набор автономных ЗС химической реакции включает линейные стехиометрические ЗС (ЛСЗС) и нелинейные кинетические ЗС (НКЗС). ЛСЗС зависят только от стехиометрии реакции и легко находятся. Установить линейные кинетические ЗС (ЛКЗС) и НКЗС сложнее, они зависят от кинетических параметров реакции и концентраций реагентов. В закрытых системах число независимых ЛСЗС определяется числом различных атомов, участвующих в реакции. В работах [2–4] было показано, что в закрытых системах точное число независимых ЛСЗС $N_s = n - R_k \geq 1$, а точное число ЛКЗС $N_k = R - R_k \geq 0$, где n – общее число реагентов (включая зависимые), R_k – ранг стехиометрической матрицы по комплексам реагентов (различным необратимым стадиям), R – ранг стехиометрической матрицы по всем реагентам (всем стадиям). Это означает, что в закрытых системах

всегда есть хотя бы один (основной) независимый ЛСЗС, а ЛКЗС могут отсутствовать. Число НКЗС неизвестно даже для закрытых систем, но отдельные их виды найдены для некоторых классов реакций [4, 5]. Недавно для закрытых и открытых систем были обнаружены новые виды НКЗС, основанные на данных нескольких экспериментов (мультиэкспериментные) [6–14]. По числу экспериментов и реагентов эти НКЗС делятся на двухэкспериментные мультиреагентные (ДМ) на основе двух взаимно-обратных граничных экспериментов и мультиэкспериментные монореагентные (ММ) на основе множества любых (необязательно граничных) экспериментов. ДМ-НКЗС (термодинамические временные инварианты, *thermodynamic time invariaces*) найдены для линейных и некоторых нелинейных реакций в закрытых системах [6–11]. ММ-НКЗС (автономные кинетические инварианты, *autonomous kinetic invariants*) найдены для линейных и некоторых нелинейных реакций в закрытых и открытых системах [12–14]. Определение новых видов автономных НКЗС, особенно в открытых системах, является актуальным, так как они могут быть использованы при решении обратных задач химической кинетики.

В данной статье описана новая разновидность автономных ММ-НКЗС для линейных многостадийных реакций, основанных на одном нестаци-

Обозначения: ЗС – законы сохранения, НКЗС – нелинейные кинетические законы сохранения, ЛСЗС – линейные стехиометрические ЗС, ЛКЗС – линейные кинетические ЗС, ДМ – двухэкспериментные мультиреагентные, ММ – мультиэкспериментные монореагентные, ОДУ – обыкновенные дифференциальные уравнения.

онарном эксперименте в закрытых и открытых изотермических безградиентных системах.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через s линейных элементарных стадий

$$\sum_i a_{ij} A_j = \sum_i a_{-ij} A_j, \quad i = 1, \dots, s, \quad (1)$$

где a_{ij} , a_{-ij} – стехиометрические коэффициенты реагентов A_j , $j = 1, \dots, n$ в левых и правых частях стадии i . В закрытых системах для каждой линейной стадии выполняются ЛЗСЗ атомов $\sum_j a_{ij} = \sum_j a_{-ij} = 1$. В открытых системах эти ЛЗСЗ могут нарушаться. Динамика таких реакций в открытом изотермическом безградиентном реакторе в рамках закона действующих масс описывается системой линейных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ)

$$A_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad (2)$$

$$j = 1, \dots, n,$$

где A_j – концентрации реагентов A_j (мол. д.), A_{0j} – начальные условия (н. у.), $r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}}$ и $r_{-i} = k_{-i} \prod A_j^{a_{-ij}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях соответственно (1/с), k_i и k_{-i} – константы скоростей прямой и обратной стадий соответственно (1/с), q_0 и q – начальная и текущая скорости реакционного потока соответственно (1/с) (в закрытом безградиентном реакторе $q = q_0 = 0$).

Общее решение системы (2) запишется как

$$A_j(t) = A_{j\infty} + \sum_k C_{jk} \exp(\lambda_k t), \quad (3)$$

$$j = 1, \dots, n, \quad k = 1, \dots, n,$$

где $A_{j\infty}(k_i, k_{-i}, A_{0j}, q_0)$ – координаты единственного устойчивого стационарного состояния, $C_{jk}(k_i, k_{-i}, A_{0j}, q_0)$ – константы, $\lambda_k(k_i, k_{-i}, A_{0j}, q_0) < 0$ – различные собственные числа.

В закрытом безградиентном реакторе для реакции (1) всегда выполняется как минимум один основной автономный ЛЗСЗ

$$\sum_j A_j = \sum_j A_{0j} = \sum_j A_{j\infty} = 1. \quad (4)$$

В открытом безградиентном реакторе с ростом q этот ЛЗСЗ нарушается и формируется новый ЗС

$$\sum_j A_j' = q_0 \sum_j A_{0j} - q \sum_j A_j,$$

который после интегрирования принимает вид

$$\sum_j A_j = \sum_j A_{0j} [q_0 + \exp(-qt)(q - q_0)]/q. \quad (5)$$

При $q \neq q_0$ этот ЗС зависит от времени (неавтономный), но при $q = q_0$ он становится автономным и совпадает с выражением (4). Это означает, что при постоянной скорости потока открытый безградиентный реактор становится подобным закрытому безградиентному реактору.

В работе [12] дан критерий существования ММ-НКЗС с использованием двух и более экспериментов с разными н. у. (мультиэкспериментов). При использовании только одного эксперимента (моноэксперимента) аналогичный критерий можно переписать в виде

$$C_{j_0 k} = 0 \text{ при } k \neq k_0, \quad (6)$$

$$C_{j_0 k_0} \neq 0, \quad C_{j k_1} \neq 0 \text{ при } j \neq j_0.$$

Если условия (6) выполнимы при физических значениях параметров реакции, то решения (3) могут быть представлены в виде

$$A_{j_0}(t) = A_{j_0\infty} + C_{j_0 k_0} \exp(\lambda_{k_0} t), \quad (7)$$

$$A_j(t) = A_{j\infty} + C_{j k_1} \exp(\lambda_{k_1} t) + \sum_k C_{j k} \exp(\lambda_k t), \quad (8)$$

$$j \neq j_0, \quad k \neq k_1.$$

Соотношения (7) позволяют выразить все экспоненты через одну (любую) выбранную экспоненту, концентрации реагентов и кинетические параметры реакции

$$\exp(\lambda_k t) = [\exp(\lambda_{k_0} t)]^{\lambda_k / \lambda_{k_0}} = [(A_{j_0} - A_{j_0\infty}) / C_{j_0 k_0}]^{\lambda_k / \lambda_{k_0}}, \quad k = 1, \dots, n. \quad (9)$$

Подстановка этих равенств в выражение (8) дает до $n - 1$ моноэкспериментных p -реагентных НКЗС

$$K_{pj}(t) \equiv A_j - C_{j k_1} [(A_{j_0} - A_{j_0\infty}) / C_{j_0 k_0}]^{\lambda_{k_1} / \lambda_{k_0}} - \sum_k C_{j k} [(A_{j_0} - A_{j_0\infty}) / C_{j_0 k_0}]^{\lambda_k / \lambda_{k_0}} = A_{j\infty}, \quad j \neq j_0. \quad (10)$$

Таким образом, если реакция протекает через линейные стадии (1) в закрытой или открытой изотермических безградиентных системах при выполнении условий (6), то для нее, кроме ЛЗСЗ вида (4), реализуются p -реагентные моноэкспериментные НКЗС вида (10). Покажем это на примерах конкретных реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример 1. Пусть реакция протекает с участием только двух ($n = 2$) реагентов

$$1) \mathbf{A} = \mathbf{B}. \quad (1.1)$$

Для схемы (1.1) ОДУ (2) в открытом и закрытом ($q_0 = q = 0$) изотермических безградиентных реакторах запишутся как

$$\begin{aligned} A' &= -k_1 A + k_{-1} B + q_0 A_0 - q A, \\ B' &= k_1 A - k_{-1} B + q_0 B_0 - q B. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Из (1.2) видно, что, если реакция (1.1) протекает в закрытой системе, то для нее выполняется один автономный ЛСЗС вида (4)

$$A + B = 1.$$

В открытом безградиентном реакторе этот ЛСЗС не выполняется, а справедлив неавтономный ЗС вида (5)

$$A + B = [q_0 + \exp(-qt)(q - q_0)]/q.$$

Проанализируем возможность существования для реакции (1.1) автономных НКЗС в открытом и закрытом безградиентных реакторах. Для этого запишем решение (3) для системы (1.2):

$$\begin{aligned} A &= A_\infty + C_{A1} \exp(\lambda_1 t) + C_{A2} \exp(\lambda_2 t), \\ B &= B_\infty + C_{B1} \exp(\lambda_1 t) + C_{B2} \exp(\lambda_2 t), \end{aligned} \quad (1.3)$$

где $C_{A1} = k_{-1}(k_{-1}A_0q + qk_{-1}B_0 + A_0q^2 + q^2B_0 - q_0A_0k_1 - q_0A_0k_{-1} - k_{-1}q_0B_0 - q_0B_0k_1 + A_0qk_1 + k_1qB_0 - qq_0B_0 - q_0A_0q)/S$,

$C_{A2} = q(-k_{-1}^2B_0 + A_0k_{-1}k_1 - k_{-1}B_0k_1 + k_{-1}q_0k_{-1} - qk_{-1}B_0 - q_0A_0k_1 + A_0k_1^2 + A_0qk_1)/S$,

$C_{B1} = k_1(k_{-1}A_0q + qk_{-1}B_0 + A_0q^2 + q^2B_0 - q_0A_0k_1 - q_0A_0k_{-1} - k_{-1}q_0B_0 - q_0B_0k_1 + A_0qk_1 + k_1qB_0 - qq_0B_0 - q_0A_0q)/S$,

$C_{B2} = -C_{A2}$, $A_\infty = q_0[k_{-1}(A_0 + B_0) + A_0q]/[q(k_1 + k_{-1} + q)]$, $B_\infty = q_0[k_1(A_0 + B_0) + B_0q]/[q(k_1 + k_{-1} + q)]$, $S = (k_1 + k_{-1})/[q(k_1 + k_{-1} + q)]$, $\lambda_1 = -q$, $\lambda_2 = -(k_1 + k_{-1} + q)$.

Критерий (6) выполняется, если $C_{A1} = 0$, $C_{B1} \neq 0$ или $C_{A2} = 0$, $C_{B2} \neq 0$. Однако оба эти случая невозможны, так как пары C_{A1} и C_{B1} или C_{A2} и C_{B2} обращаются в ноль одновременно при $q = q_0$ или $q = q_0 - (k_1 + k_{-1})$ соответственно. Следовательно, в открытом и закрытом изотермических безградиентных реакторах для реакции (1.1) не существуют автономные НКЗС вида (10). Для нее выполняется только автономный ЛСЗС $A + B = 1$ в закрытом изотермическом безградиентном реакторе.

Пример 2. Пусть реакция протекает по параллельной схеме с тремя ($n = 3$) реагентами

$$1) \mathbf{A} = \mathbf{B}, \quad 2) \mathbf{A} = \mathbf{C}. \quad (2.1)$$

Динамика этой реакции в закрытом безградиентном изотермическом реакторе описывается системой ОДУ

$$A' = -k_1 A + k_{-1} B - k_2 A + k_{-2} C, \quad (2.2)$$

$$B' = k_1 A - k_{-1} B,$$

$$C' = k_2 A - k_{-2} C,$$

из которой следует, что для реакции (2.1) существует один автономный ЛСЗС

$$A + B + C = 1.$$

Решения уравнений (2.2) имеют вид

$$A = C_{A1} \exp(\lambda_1 t) + C_{A2} \exp(\lambda_2 t) + A_\infty, \quad (2.3)$$

$$B = C_{B1} \exp(\lambda_1 t) + C_{B2} \exp(\lambda_2 t) + B_\infty,$$

$$C = C_{C1} \exp(\lambda_1 t) + C_{C2} \exp(\lambda_2 t) + C_\infty,$$

где C_{A1} , C_{A2} , C_{B1} , C_{B2} , C_{C1} , C_{C2} — константы,

$\lambda_{1,2} = -(k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2})/2 \pm [(k_1^2 + k_{-1}^2 + k_{-2}^2 + k_2^2 + 2k_1k_2 + 2k_2k_{-2} + 2k_1k_{-1} - 2k_1k_{-2} - 2k_{-1}k_{-2} - 2k_2k_{-1})^{1/2}]/2$,

$A_\infty = k_{-1}k_{-2}/S$, $B_\infty = k_2k_{-1}/S$,

$C_\infty = k_1k_2/S$, $S = k_{-1}k_{-2} + k_1k_{-2} + k_2k_{-1}$. Анализ показал, что критерий (6) выполняется, например, при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, тогда $C_{A1} = 0$, $C_{B1} \neq 0$, $C_{C1} \neq 0$, $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = -3$, $A_\infty = B_\infty = C_\infty = 1/3$ и решения (2.3) примут вид

$$A = (A_0 - 1/3) \exp(-3t) + 1/3, \quad (2.4)$$

$$B = (1/2 - A_0/2 - C_0) \exp(-t) + (1/6 - A_0/2) \exp(-3t) + 1/3,$$

$$C = (A_0/2 + C_0 - 1/2) \exp(-t) + (1/6 - A_0/2) \exp(-3t) + 1/3.$$

Отсюда следует $\exp(-3t) = (A - 1/3)/(A_0 - 1/3)$, $\exp(-t) = \exp^{1/3}(-3t) = [(A - 1/3)/(A_0 - 1/3)]^{1/3}$ и НКЗС

$$C = (A_0/2 + C_0 - 1/2) \times [(A - 1/3)/(A_0 - 1/3)]^{1/3} - A/2 + 1, \quad (2.5)$$

$$B = (1/2 - A_0/2 - C_0) \times [(A - 1/3)/(A_0 - 1/3)]^{1/3} - A/2 + 1. \quad (2.6)$$

При $A_0 \geq 1/3$, например, $A_0 = 2/3$, $B_0 = 1/3$, $C_0 = 0$ эти НКЗС принимают физические значения

$$K_{21} = C - 1/6(A - 1/3)^{1/3} / (1/3)^{1/3} + A/2 = 1/2, \quad (2.7)$$

$$K_{22} = B + 1/6(A - 1/3)^{1/3} / (1/3)^{1/3} + A/2 = 1/2 \quad (2.8)$$

и соответствуют горизонтальным (не зависящим от времени) прямым (см. рис. 1). Отметим, что для реакции (2.1) автономные НКЗС (2.5) и (2.6) существуют при любых n . у. и равных значениях констант скоростей стадий. В общем случае, при других значениях параметров НКЗС возможны только при определенных n . у. Например, при $k_1 = 1$,

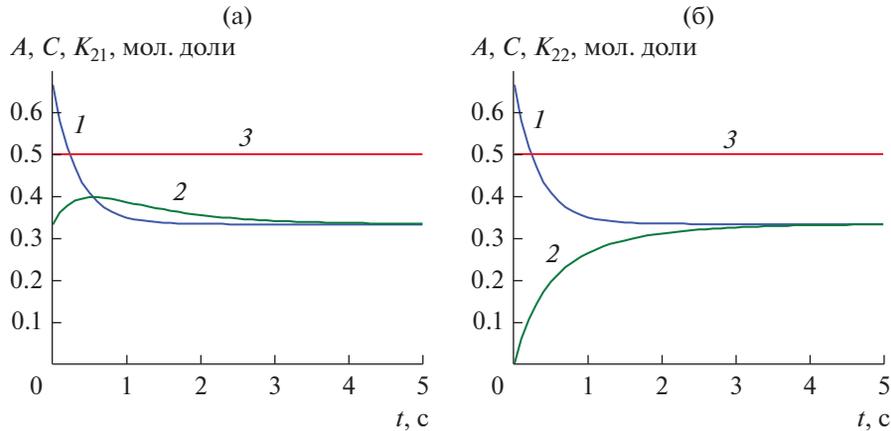


Рис. 1. Концентрационные зависимости от времени и нелинейные кинетические законы сохранения для реакции (2.1) в закрытом изотермическом безградиентном реакторе при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$: а – 1 – $A(t)$, 2 – $C(t)$, 3 – $K_{21}(t)$; б – 1 – $A(t)$, 2 – $B(t)$, 3 – $K_{22}(t)$.

$k_{-1} = 2, k_2 = k_{-2} = 1$ они наблюдаются при н. у. $C_0 = 1 + A_0(2^{-1/2} - 1)$. Следовательно, в закрытом изотермическом безградиентном реакторе для параллельной реакции с тремя реагентами, кроме ЛСЗС, могут наблюдаться и моноэкспериментные автономные НКЗС вида (10).

Пример 3. Динамика той же реакции (2.1) в открытом изотермическом безградиентном реакторе описывается ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}B - k_2A + k_{-2}C + q_0A_0 - qA, \quad (3.1)$$

$$B' = k_1A - k_{-1}B + q_0B_0 - qB,$$

$$C' = k_2A - k_{-2}C + q_0C_0 - qC.$$

Для этой системы ЛСЗС не существуют, а ее решения запишутся как

$$A = C_{A1}\exp(\lambda_1 t) + C_{A2}\exp(\lambda_2 t) + C_{A3}\exp(\lambda_3 t) + A_\infty, \quad (3.2)$$

$$B = C_{B1}\exp(\lambda_1 t) + C_{B2}\exp(\lambda_2 t) + C_{B3}\exp(\lambda_3 t) + B_\infty,$$

$$C = C_{C1}\exp(\lambda_1 t) + C_{C2}\exp(\lambda_2 t) + C_{C3}\exp(\lambda_3 t) + C_\infty,$$

где $\lambda_{2,3} = -q - (k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2})/2 \pm [k_1^2 + k_{-1}^2 + k_2^2 + k_{-2}^2 + 2(k_1k_2 + k_2k_{-2} + k_1k_{-1} - k_1k_{-2} - k_2k_{-1} - k_{-1}k_{-2})^{1/2}]/2$,

$$\lambda_1 = -q, A_\infty = q_0[A_0(q^2 + k_{-2}q + k_{-1}q + k_{-1}k_{-2}) + B_0(k_{-1}q + k_{-1}k_{-2}) + C_0(k_{-2}q + k_{-1}k_{-2})]/S,$$

$$B_\infty = q_0[A_0(k_1q + k_1k_{-2}) + B_0(q^2 + k_{-1}q + k_2q + k_{-2}q + k_1k_{-2}) + C_0k_1k_{-2}]/S,$$

$$C_\infty = q_0[A_0(k_2q + k_2k_{-1}) + B_0k_2k_{-1} + C_0(q^2 + k_{-1}q + k_2q + k_1q + k_2k_{-1})]/S,$$

$$S = q[q(q + k_1 + k_2 + k_{-1} + k_{-2}) + k_1k_{-2} + k_{-1}k_{-2} + k_2k_{-1}];$$

$C_{A1}, C_{A2}, C_{A3}, C_{B1}, C_{B2}, C_{B3}, C_{C1}, C_{C2}, C_{C3}$ – константы.

Анализ показал, что критерий (6) выполняется, например, при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1, q_0 = q = 1$, тогда $\lambda_1 = -1, \lambda_2 = -2, \lambda_3 = -4$,

$$A_\infty = A_0/2 + B_0/4 + C_0/4,$$

$$B_\infty = A_0/4 + 5B_0/8 + C_0/8,$$

$$C_\infty = A_0/4 + B_0/8 + 5C_0/8,$$

$$C_{A1} = C_{A2} = 0, C_{A3} = A_0/2 - C_0/4 - B_0/4,$$

$$C_{B1} = 0, C_{B2} = B_0/4 - C_0/4, C_{B3} = -A_0/4 + C_0/8 + B_0/8,$$

$$C_{C1} = 0, C_{C2} = C_0/4 - B_0/4, C_{C3} = -A_0/4 + C_0/8 + B_0/8$$

и решения (3.2) примут вид

$$A = C_{A3}\exp(-4t) + A_\infty, \quad (3.3)$$

$$B = C_{B2}\exp(-2t) + C_{B3}\exp(-4t) + B_\infty,$$

$$C = C_{C2}\exp(-2t) + C_{C3}\exp(-4t) + C_\infty.$$

Отсюда следует:

$$\exp(-4t) = (A - A_\infty)/C_{A3},$$

$$\exp(-2t) = \exp^{1/2}(-4t) = [(A - A_\infty)/C_{A3}]^{1/2}$$

и НКЗС

$$B = C_{B2}[(A - A_\infty)/C_{A3}]^{1/2} + C_{B3}[(A - A_\infty)/C_{A3}] + B_\infty, \quad (3.4)$$

$$C = C_{C2}[(A - A_\infty)/C_{A3}]^{1/2} + C_{C3}[(A - A_\infty)/C_{A3}] + C_\infty. \quad (3.5)$$

При $C_{A3} > 0$ эти НКЗС принимают физические значения. Например, для $A_0 = 2/3, B_0 = 1/3, C_0 = 0$ получим $A_\infty = 5/12, B_\infty = 3/8, C_\infty = 5/24, C_{A3} = 1/4, C_{B2} = 1/12, C_{B3} = -1/8, C_{C2} = -1/12, C_{C3} = -1/8$ и

$$K_{21} = B - 1/6(A - 5/12)^{1/2} + (A - 5/12)/2 = 3/8, \quad (3.6)$$

$$K_{22} = C + 1/6(A - 5/12)^{1/2} + (A - 5/12)/2 = 5/24. \quad (3.7)$$

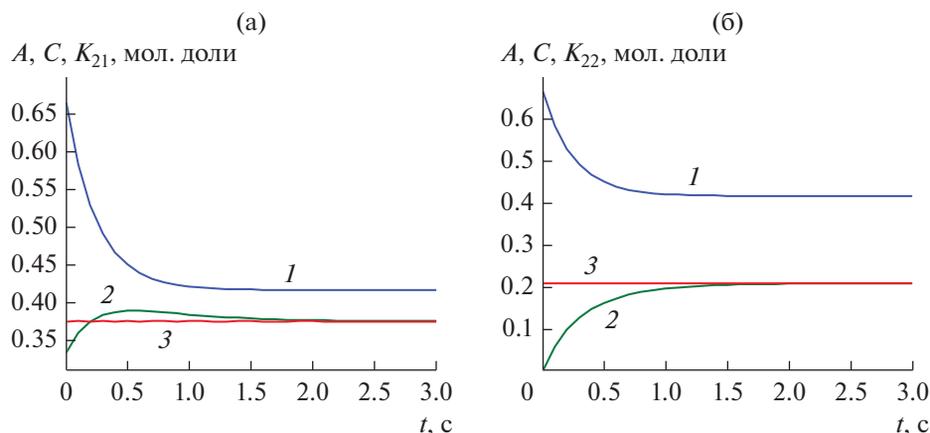


Рис. 2. Концентрационные зависимости от времени и нелинейные кинетические законы сохранения для реакции (3.1) в открытом изотермическом безградиентном реакторе при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$: а – $1 - A(t)$, $2 - B(t)$, $3 - K_{21}(t)$; б – $1 - A(t)$, $2 - C(t)$, $3 - K_{22}(t)$.

Эти НКЗС и кривые изменения концентраций во времени приведены на рис. 2. Следовательно, и в открытом изотермическом безградиентном реакторе для параллельной реакции с тремя реагентами, несмотря на отсутствие ЛСЗС, справедливы моноэкспериментальные автономные НКЗС вида (10).

Проведенный анализ показал, что НКЗС вида (10) существуют и для более сложных многостадийных линейных реакций, протекающих в закрытых и открытых безградиентных изотермических реакторах. Такие НКЗС представляют собой не зависящие от времени (автономные) комбинации кинетических параметров реакции и концентраций реагентов, измеренных в одном нестационарном эксперименте с заданными начальными условиями. Однако следует учитывать, что на практике эти НКЗС могут выполняться только приближенно с погрешностью, определяемой точностью используемого оборудования. Для повышения точности НКЗС и надежности следующих из них выводов необходимо проведение повторных экспериментов с теми же или другими начальными условиями и усреднение полученных результатов. Описанные в статье нелинейные кинетические законы сохранения расширяют представления о релаксационных закономерностях химических реакций и могут быть использованы при решении обратных задач химической кинетики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены новые нелинейные моноэкспериментальные кинетические законы сохранения (НКЗС) для многостадийных линейных химических реакций, протекающих в закрытых и открытых безградиентных изотермических реакторах. Такие НКЗС представляют собой не зависящие от времени (автономные) комбинации кинетических параметров реакции и концентраций реагентов, измеренных в одном нестационарном эксперименте с заданными начальными условиями. Однако следует учитывать, что на практике эти НКЗС могут выполняться только приближенно с погрешностью, определяемой точностью используемого оборудования. Для повышения точности НКЗС и надежности следующих из них выводов необходимо проведение повторных экспериментов с теми же или другими начальными условиями и усреднение полученных результатов. Описанные в статье нелинейные кинетические законы сохранения расширяют представления о релаксационных закономерностях химических реакций и могут быть использованы при решении обратных задач химической кинетики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за обсуждение работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с.
2. Корзунин М.Д. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845.
3. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
4. Кольцов Н.И. Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2007. 294 с.
5. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3069.
6. Yablonsky G.S., Gorban A.N., Constales D., Galvita V.V., Marin G.B. // Europhys. Lett. 2011. V. 93. № 2. Art. 20004.
7. Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 73. P. 20.
8. Yablonsky G.S. // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 551.
9. Peng B., Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B., Muhler M. // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 191. P. 262.
10. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constales D. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 196. P. 384.
11. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constales D. // Chem. Eng. Sci. 2020. V. 211. Art. 115291.
12. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 756.
13. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 48.
14. Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 482.

Non-Linear Kinetic Conservation Laws in Linear Chemical Reactions

N. I. Kol'tsov¹. *

¹*Ulianov Chuvash State University, Cheboksary, Chuvash Republic, 428034 Russia*

**e-mail: koltsovni@mail.ru*

An approach, not previously described in the literature, has been developed for establishing new non-linear kinetic conservation laws (NKCL) in chemical reactions, proceeding according to linear multistage mechanisms in isothermal gradientless reactors. These NKCL are a mono-experimental variety of exact multi-reagent kinetic autonomous invariants that can be observed based on data measured in a single non-stationary experiment with certain specified initial conditions. The approach is shown to be applicable for determining the NKCL of specific reactions, occurring in closed and open gradientless reactors.

Keywords: chemical kinetics, linear reactions, non-linear kinetic conservation laws

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ 4-ГИДРОКСИ-2,5-ДИМЕТИЛФУРАН-3-ОНА НА РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СТИРОЛА

© 2021 г. С. А. Грабовский^{а, *}, Ю. С. Грабовская^а, А. В. Антипин^а, Н. Н. Кабальнова^а

^аУфимский институт химии УФИЦ РАН, просп. Октября, 69, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: stas_g@anrb.ru

Поступила в редакцию 14.05.2020 г.

После доработки 21.07.2020 г.

Принята к публикации 15.08.2020 г.

Расчеты прочности О–Н-связи, выполненные методами G4 и M06-2X/MG3S для 2-гидрокси-3-метилциклопент-2-ен-1-она (кленовый лактон), 4-гидрокси-2,3-диметил-2H-фуран-5-она (сото-лон), 4-гидрокси-5-метилфуран-3-она, 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она (клубничный фуранон), (2R)-2-[(1S)-1,2-дигидроксиэтил]-3,4-дигидрокси-2H-фуран-5-она (аскорбиновая кислота), 5-гидрокси-2-(гидроксиметил)пиран-4-она (койевая кислота), 3-гидрокси-2-метилпиран-4-она (мальтол), 3-гидрокси-2-этилпиран-4-она (этилмальтол), 4-гидрокси-6-метилпиран-2-она и 5-гидрокси-6-метил-3,4-дигидро-2H-пиран-4-она (дигидромальтол), свидетельствуют о наличии слабой О–Н-связи, менее 82.0 ккал/моль, в производных 4-гидроксифуран-3-она. Экспериментально измеренная константа скорости реакции соединения с наиболее низкой прочностью О–Н-связи – 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она – с пероксильными радикалами в хлорбензоле и ацетонитриле сравнима с данными для ионола, однако стехиометрический коэффициент ингибирования равен 0.17 (PhCl) и 0.66 (MeCN), что значительно меньше, чем для ионола. Рассчитанное методом SMD(PhCl)-M05/MG3S значение энтальпии активации для отрыва атома водорода от 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она пероксильными радикалами хорошо коррелирует с данными для производных 5-гидрокси и 5-аминоурацила, что свидетельствует об общем механизме взаимодействия этих соединений с пероксильными радикалами.

Ключевые слова: окисление, стирол, антиоксиданты, 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-он, ароматизаторы, *ab initio*

DOI: 10.31857/S0453881121010020

ВВЕДЕНИЕ

Среди веществ, обнаруженных в натуральных пищевых продуктах, антиоксиданты наиболее интенсивно исследовались в качестве соединений, предотвращающих заболевания, связанные с окислительным стрессом. Активные формы кислорода могут приводить к нежелательным последствиям для живых организмов, включая канцерогенез, мутагенез, старение и атеросклероз [1–3]. На-

пример, накопление сложных эфиров холестерина вызвано окислением липидов плазмы крови [4] и тесно связано с атеросклерозом и эндотелиальной дисфункцией [5, 6].

В литературе обсуждается наличие антиоксидантной активности у вкусоароматических добавок, в частности, производных фуран-3-она, пиранона и родственных соединений. Так, было обнаружено, что 4-гидрокси-5-метилфуран-3-он, 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-он, 4-гидрокси-2-этил-5-метилфуран-3-он и 4-гидрокси-5-этил-2-метилфуран-3-он проявляют антиоксидантные свойства, однако константы скорости реакции с пероксильными радикалами определены не были [7, 8]. Соединение 4-гидрокси-5-метилфуран-3-он ингибирует окисление метил линолеата и линолевой кислоты в водной среде. При этом его эффективность ниже, чем у (2R)-2-[(1S)-1,2-дигидроксиэтил]-3,4-дигидрокси-2H-фуран-5-она [9, 10], и оба соединения ингибируют окисление липидов в плазме крови [11, 12]. В

Сокращения и обозначения: AIBN – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил; St – стирол; α -TP – α -токоферол; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; w_i – скорость инициирования; w_0 – скорость поглощения кислорода при окислении без ингибитора; w – скорость поглощения кислорода ингибированного окисления в начальный момент времени; w_i – скорость поглощения кислорода ингибированного окисления в момент времени t ; f – стехиометрический коэффициент ингибирования; F – степень торможения; t_{ind} – период индукции; k_7 – константа скорости реакции пероксильного радикала и ингибитора; k_6 – константа скорости рекомбинации пероксильных радикалов; v – длина цепи окисления.

работе [13] было установлено, что 2-гидрокси-3-метилциклопент-2-ен-1-он, выделенный из кофе, селективно ингибирует реакции с участием пероксинитрита и незначительно – с супероксид анион-радикалом. Антиоксидантные свойства проявляют и производные пиранона. Так, 3-гидрокси-2-метилпиран-4-он ингибирует накопление пероксидов при окислении липидов в присутствии ионов железа, в то время как 2,6-диметилпиран-4-он не оказывает на процесс окисления никакого влияния [14]. Обнаружено, что экстракты корейского красного женьшеня ингибируют перекисное окисление липидов в печени крыс, и основным компонентом, ответственным за антиоксидантное действие, является 3-гидрокси-2-метилпиран-4-он [15]. Это соединение показало хороший защитный эффект как антиоксидант при легочной форме отравления кислородом [16]. Близкое по строению соединение 5-гидрокси-2-(гидроксиметил)пиран-4-он проявляет антиоксидантные свойства при проведении тестов в биологических системах [17] и ингибирует накопление пероксидов при окислении соевого масла [8]. Исследования, описанные в литературе, выполнены различными методами, при этом сравнимые количественные данные отсутствуют.

В настоящей работе рассчитаны прочности O–H-связей производных фуран-3-она, пиранона, а также некоторых родственных соединений, и изучено ингибирующее действие 2-гидрокси-3-метилциклопент-2-ен-1-она, 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она, 4-гидрокси-2,3-диметил-2H-фуран-5-она и 3-гидрокси-2-этилпиран-4-она на радикально-цепное окисление стирола, инициированное 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом в хлорбензоле и ацетонитриле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

2,2'-Азо-бис-изобутиронитрил (AIBN) очищали двукратной перекристаллизацией из 96%-ного этилового спирта. Стирол (St) очищали от ингибитора на колонке с окисью алюминия с последующей вакуумной перегонкой при 40°C/15 мм рт. ст. Растворители хлорбензол ($\geq 98\%$) и ацетонитрил ($\geq 99\%$) перегоняли непосредственно перед использованием. Коммерчески доступные соединения 2-гидрокси-3-метилциклопент-2-ен-1-он, 4-гидрокси-2,5-диметил-фуран-3-он, 4-гидрокси-2,3-диметил-2H-фуран-5-он, 3-гидрокси-2-этилпиран-4-он и α -токоферол с чистотой $\geq 98\%$ использовали без дополнительной очистки.

Инициированное окисление стирола

Антиоксидантную активность изучали в модельной системе инициированного AIBN окисления стирола в хлорбензоле и ацетонитриле при

310 К в атмосфере воздуха ($P_0 = 1$ атм) [18]. В предварительных экспериментах с использованием УФ-спектрофотометрии и ВЭЖХ было установлено, что соединения не расходуются в насыщенных кислородом растворах в отсутствие и в присутствии AIBN без кислорода. Количество поглощенного кислорода определяли с помощью манометрической дифференциальной установки с датчиком перепада давления в кинетическом режиме, коэффициент Генри при 310 К ($C_{\text{жидк}}/C_{\text{газ}}$) составлял 0.198 и 0.19 для смеси хлорбензол–стирол и ацетонитрил–стирол соответственно [19, 20]. Скорость инициирования (w_i) предварительно находили по формуле, приведенной ниже, в серии экспериментов из периода индукции (t_{ind}), используя α -токоферол (α -ТР) в качестве эталонного антиоксиданта [18]:

$$w_i = 2[\alpha\text{-ТР}]_0/t_{\text{ind}}.$$

Период индукции определяли численным интегрированием согласно уравнению [21]:

$$t_{\text{ind}} = \int_0^{\infty} (1 - (w_t/w_0)^2) dt.$$

На основании полученных данных вычисляли стехиометрический коэффициент ингибирования по формуле $f = w_i t_{\text{ind}}/[InH]_0$, где $[InH]_0$ – концентрация ингибитора в начальный момент времени [18]. Расчет константы скорости реакции с пероксильными радикалами проводили, исходя из зависимости значения степени торможения $F = w_0/w - w/w_0$ от концентрации ингибитора согласно уравнению [21, 22]:

$$F = fk_7 [InH]_0 \sqrt{2k_6 w_i}.$$

Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты проводили с помощью программного пакета Gaussian-09, Revision C1 [23]. Для визуализации полученных результатов использовали программу ChemCraft [24]. Для вычисления энтальпии диссоциации связей применяли композитный метод G4 [25] и гибридный мета-GGA функционал M06-2X [26] с базисным набором MG3S [27]. Для поиска переходного состояния использовали метод M05/MG3S [28]. Расчеты геометрии и энергии проведены для газовой фазы и принимая во внимание влияние растворителя в рамках сольватационной модели SMD [29], как с учетом специфического влияния растворителя, так и без него. Для включения в модель специфической сольватации рассматривали комплекс ацетонитрила с 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-оном по –ОН-группе, принимая во внимание неспецифическую сольватацию ацетонитрилом. Все геометрические параметры молекул оптимизированы без ограничения по симметрии.

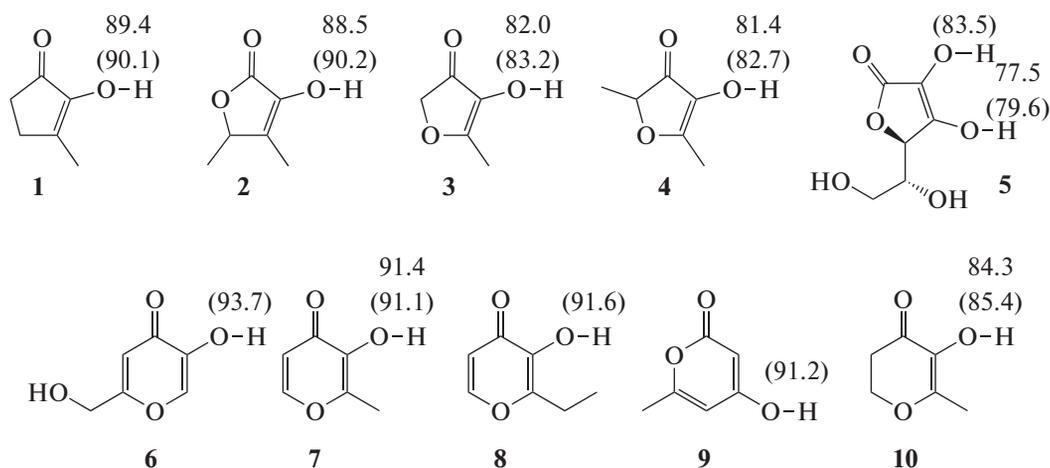


Рис. 1. Энтальпия диссоциации O–H-связей (при 298 К) в некоторых производных фуранона и пирона, рассчитанная методами G4 и M06-2X/MG3S (приведена в скобках).

рии. Соответствие найденных структур минимумам или максимумам на поверхности потенциальной энергии устанавливали по отсутствию отрицательных частот в матрице Гессе или наличию единственной отрицательной частоты соответственно. Энергии для найденных структур корректировали с учетом энергии нулевых колебаний, используя фактор 0.977 и 0.981 для M05/MG3S и M06-2X/MG3S соответственно [30]. Энтальпию активации вычисляли как разность между переходным состоянием и предреакционным комплексом. Все квантово-химические расчеты проведены на суперкомпьютерном кластере центра коллективного пользования Уфимского института химии УФИЦ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакционная способность пероксильных радикалов по отношению к ингибиторам в большинстве случаев зависит от прочности разрываемой X–H-связи (где X – O, N, S, Se) [31, 32]. Нами были рассчитаны прочности наиболее слабых O–H-связей в некоторых производных фуранона и пирона – 2-гидрокси-3-метилциклопент-2-ен-1-он (**1**, кленовый лактон), 4-гидрокси-2,3-диметил-2*H*-фуран-5-он (**2**, сотолон), 4-гидрокси-5-метилфуран-3-он (**3**), 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-он (**4**, клубничный фуранон), (2*R*)-2-[(1*S*)-1,2-дигидроксиэтил]-3,4-дигидрокси-2*H*-фуран-5-она (**5**, аскорбиновая кислота), 5-гидрокси-2-(гидроксиметил)пиран-4-она (**6**, койевая кислота), 3-гидрокси-2-метилпиран-4-она (**7**, мальтол), 3-гидрокси-2-этилпиран-4-она (**8**, этилмальтол), 4-гидрокси-6-метилпиран-2-она (**9**) и 5-гидрокси-6-метил-3,4-дигидро-2*H*-пиран-4-она (**10**, дигидромальтол). Расчеты были выполнены с использованием композитного метода G4 и гибридного мета-GGA функционала M06-2X

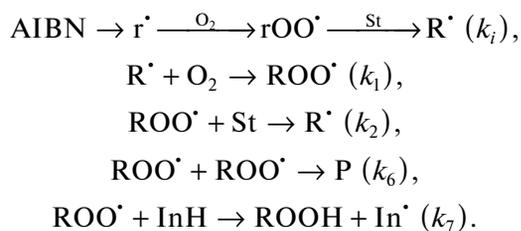
с базисным набором MG3S, которые позволяют получать данные близкие к экспериментальным [33, 34]. Результаты приведены на рис. 1.

Согласно расчетам, выполненным методом G4, самой низкой прочностью O–H-связи обладает соединение **5** – 77.5 ккал/моль (рис. 1), что хорошо согласуется с экспериментальным значением 78.0 ± 0.5 ккал/моль [35]. Замена гидроксильной группы на метильную (соединения **2** и **5**) приводит к увеличению прочности связи в оставшейся на 5 ккал/моль. При этом отличающиеся наличием гетероатома в кольце соединения **2** и **1** имеют сравнимые прочности O–H-связи. Наиболее близкими по прочности связи к **5** среди изученных соединений с пятичленным циклом являются **3** и **4**. Из производных пирона самая низкая прочность O–H-связи у соединения **10**, остальные имеют прочность связи более 88 ккал/моль, в связи с чем их ингибирующее действие на радикально-цепное окисление пренебрежимо мало [31, 32]. Таким образом, среди соединений **1–10** наиболее перспективным для исследования ингибирующего действия на процесс радикально-цепного окисления, за исключением **5**, является соединение **4** (рис. 1), обладающее наименьшей прочностью O–H-связи. Прочность связи в соединении **4** сравнима с таковой для известного фенольного ингибитора 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (81.7 ккал/моль) [35]. Необходимо помнить, что эта характеристика может быть использована лишь для предварительной оценки реакционной способности [32]. Так, для близких по прочности связи соединений α -токоферола и **5** (78.5 и 78.0 ккал/моль соответственно [35]) константы скорости реакции с пероксильными радикалами отличаются более чем на порядок (в хлорбензоле 32×10^5 и 1.4×10^5 моль⁻¹ л с⁻¹ соответственно) [18, 36, 37].

Ранее была исследована реакционная способность производных соединения **5** в неводных средах, где ключевая реакция ингибирования – отрыв атома водорода пероксильным радикалом [36, 37]. Показано, что в ацетонитриле и хлорбензоле аскорбиновая кислота является ингибитором средней силы, константы скорости реакции с пероксильными радикалами составляют 0.84×10^5 и 1.4×10^5 моль⁻¹ л с⁻¹ соответственно. Ожидаемое значение константы скорости реакции для **4** должно быть сравнимым или ниже. Для экспериментального изучения была выбрана система инициированного окисления стирола в хлорбензоле или ацетонитриле, позволяющая определять константы скорости в пределах от 0.31×10^4 до 6.0×10^6 моль⁻¹ л с⁻¹ [18]. Выбор растворителей связан с большим набором данных по реакционной способности ингибиторов различного строения [31, 32] в этих растворителях, что позволит сопоставить характеристики исследованного соединения с уже имеющимися в литературе сведениями. Кроме того, использованная система хорошо зарекомендовала себя, и получаемые с ее помощью результаты сравнимы с данными метода импульсного радиолиза [18–21, 32].

При окислении стирола в присутствии **4** в концентрации 3×10^{-5} моль/л и выше скорость поглощения кислорода снижается, и наблюдается индукционный период (рис. 2). В этих же условиях соединения **1**, **2** и **8** не влияют на скорость поглощения кислорода в диапазоне концентраций $(3–20) \times 10^{-5}$ моль/л. После завершения индукционного периода скорость поглощения кислорода равна скорости окисления без добавок **4** (рис. 2), т.е. продукты цепного окисления не ингибируют окисление.

Расчет кинетических параметров проводили в рамках механизма цепного окисления:



По кинетическим кривым поглощения кислорода рассчитана начальная скорость окисления w и период индукции t_{ind} . Длина цепи окисления $\nu = w/w_i$ (w_i – скорость инициирования) без ингибитора составляет 67 (PhCl) и 77 (MeCN). При добавлении **4** длина цепи снижается, и при концентрации 17×10^{-5} моль/л этот показатель в обоих растворителях составляет 19. Таким образом, в изученном диапазоне концентраций ингибитора $(3–17) \times 10^{-5}$ моль/л окисление протекает по цепному механизму.

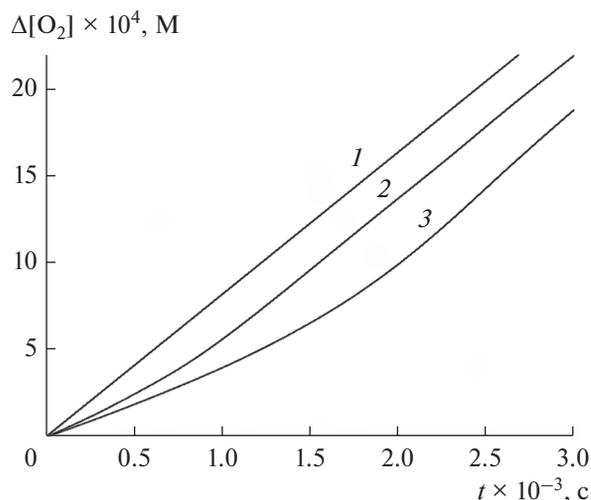


Рис. 2. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода при окислении стирола в присутствии 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она: 1 – без ингибитора; 2 – $[4]_0 = 3.0 \times 10^{-5}$ моль/л; 3 – $[4]_0 = 8.8 \times 10^{-5}$ моль/л. Растворитель – хлорбензол, $[St]_0 = 1.71$ моль/л, 310 К, $w_i = 1.22 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹.

Из кинетических кривых поглощения кислорода были рассчитаны значения степени торможения $F = w_0/w - w/w_0$, и из концентрационных зависимостей $F = fk_7 [4]_0 \times (w_i \times 2k_6)^{-1/2}$, где $[4]_0$ – начальная концентрация **4**, вычислены константы ингибирования fk_7 . Стехиометрический коэффициент ингибирования рассчитан из концентрационной зависимости $w_i \times t_{\text{ind}} = f \times [4]_0$. Полученные значения констант скорости и коэффициента ингибирования приведены в табл. 1. Константы скорости реакции для **4** ниже, чем для производных аскорбиновой кислоты [36], и близки к таковым для ионола ($k_7 = 1.4 \times 10^4$ моль⁻¹ л с⁻¹ [18]). Стехиометрические коэффициенты ингибирования для **4** и производных **5** близки (0.15 и 1.0 в PhCl и MeCN соответственно [36, 37]), но для 2,6-дигретбутил-4-метилфенола f больше (2.0 в обоих растворителях [18]). Низкое значение f для **4** связано, по-видимому, как и в случае с производными аскорбиновой кислоты, с наличием канала ге-

Таблица 1. Константы скорости реакции 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она с пероксильными радикалами и стехиометрический коэффициент ингибирования*

Растворитель	$k_7 \times 10^{-4}$, моль ⁻¹ л с ⁻¹	F
Хлорбензол	2.7 ± 0.4	0.17 ± 0.05
Ацетонитрил	2.1 ± 0.4	0.66 ± 0.05

* Условия реакции: $[St]_0 = 1.71$ М, $T = 310$ К.

Таблица 2. Ключевые геометрические параметры и энтальпия активации отрыва атома водорода от 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она *t*-BuOO[•] радикалом вычисленные методом (SMD)-M05/MG3S

Среда	$r(\text{O}-\text{H})$, Å	$r(\text{H}-\text{OO})$, Å	$r(\text{OO})$, Å	$\angle(\text{ONO})$	$\angle(\text{CCOH})$	ΔH_{298}^\ddagger , ккал/моль
Газовая фаза	1.199	1.183	1.344	177.3	2.3	11.6
PhCl	1.120	1.255	1.333	169.9	62.3	8.8
MeCN	1.110	1.270	1.331	172.5	66.4	7.6 (8.5*)

* С учетом специфической и неспецифической сольватации. Примечание. Величины углов приведены в градусах.

нерации активных радикалов из радикала ингибитора [32, 36, 37].

В дополнение к экспериментальным исследованиям проведено квантово-химическое моделирование реакции отрыва атома водорода от O–H-группы 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она *t*-BuOO[•]-радикалом в газовой фазе, хлорбензоле и ацетонитриле. Расчеты были выполнены с использованием метода (SMD)-M05/MG3S, позволяющего получать результаты, сопоставимые с данными такого ресурсоемкого метода, как RMP2/aug-cc-pVTZ//MRMP2/MG3S [38]. Результаты расчетов представлены в табл. 2 и на рис. 3.

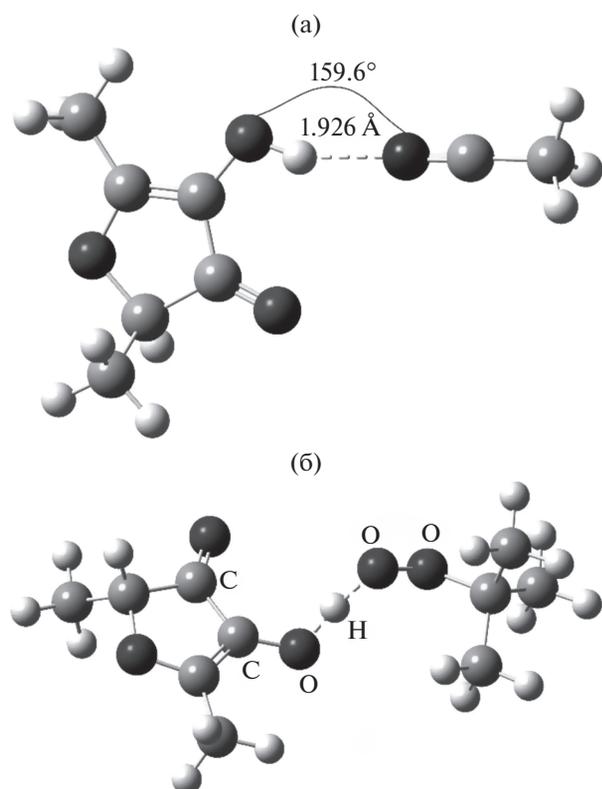


Рис. 3. Геометрии: а – комплекс 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она с ацетонитрилом, рассчитанный методом SMD(MeCN)-M05/MG3S; б – переходное состояние отрыва H-атома от 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она радикалом *t*-BuOO[•], рассчитанное на уровне теории SMD(Ph-Cl)-M05/MG3S.

Геометрии переходного состояния в газовой фазе и растворе отличаются диадеральным углом $\angle(\text{CCOH})$, т.е. в растворителе в переходном состоянии разрушается водородная связь между кислородом карбонильной группы и водородом гидроксильной группы, что связано с уменьшением прочности этой связи с 6.2 ккал/моль в газовой фазе до 3.0 ккал/моль (SMD-M05/MG3S) в растворе хлорбензола. Аналогичное явление описано для производных 5-гидрокси-1,3-диметилурацила [19]. Полученное значение энтальпии активации в хлорбензоле хорошо коррелирует с данными для производных 5-гидрокси и 5-амино-1,3-диметилурацила [19] (рис. 4), что может свидетельствовать о близком механизме реакций этих неароматических соединений с пероксильными радикалами.

В случае расчета энтальпии активации в ацетонитриле с учетом неспецифической сольватации получаемое значение 7.6 ккал/моль явно занижено, принимая во внимание близкие константы скорости реакции в MeCN и Ph-Cl. Однако при

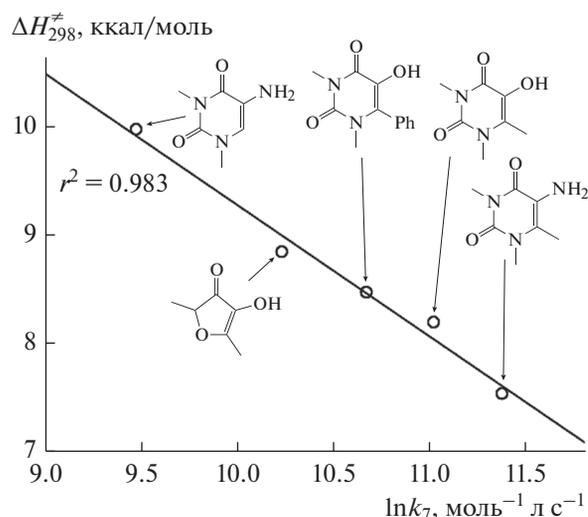


Рис. 4. Корреляционная зависимость между $\ln k_7$ в хлорбензоле и рассчитанными методом SMD(хлорбензол)-M05/MG3S значениями ΔH_{298}^\ddagger для отрыва атома водорода от 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она и некоторых производных 1,3-диметилурацила.

дополнении модели специфической сольватацией гидроксильной группы, одной молекулой ацетонитрила, энтальпия активации становится близкой к рассчитанной для хлорбензола (табл. 2). Наличие специфической сольватации гидроксильных групп антиоксидантов в ацетонитриле отмечали и авторы [39], основываясь на снижении их реакционной способности в MeCN по сравнению с другими растворителями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным расчетов прочности O—H-связи производных фуран-3-она и пиранона (соединения 1–10), выполненных на уровне теории G4 и M06-2X/MG3S, низкой прочностью связи обладают производные 4-гидроксифуран-3-она. Экспериментально измеренная константа скорости реакции с пероксильными радикалами для соединения с наиболее низкой прочностью O—H-связи — 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она — сравнима с таковой для известного ингибитора 2,6-дитретбутил-4-метилфенола в хлорбензоле и ацетонитриле. Однако стехиометрический коэффициент ингибирования в 11 (PhCl) и 3 раза (MeCN) меньше, чем для 2,6-дитретбутил-4-метилфенола. Полученные кинетические данные свидетельствуют, что 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-он является неэффективным ингибитором, особенно в неполярном растворителе — хлорбензоле. В полярном растворителе — ацетонитриле — его эффективность возрастает. Рассчитанное методом SMD(хлорбензол)-M05/MG3S значение энтальпии активации для отрыва атома водорода от 4-гидрокси-2,5-диметилфуран-3-она пероксильными радикалами хорошо коррелирует с данными для производных 5-гидрокси и 5-амино-1,3-диметилурацила, что указывает на общий механизм взаимодействия этих соединений с пероксильными радикалами. На основании сравнения расчетных значений энтальпии активации отрыва атома водорода пероксильным радикалом в рамках неспецифической и специфической сольватации с экспериментальным значением $\ln k_7$ можно утверждать, что при моделировании реакционной способности O—H-групп производных 4-гидроксифуран-3-она в ацетонитриле необходимо пользоваться моделью специфической сольватации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Химия” УФИХ УФИЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ Уфимского института химии УФИЦ РАН № госрегистрации АААА-А20-120012090025-2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Birben E., Sahiner U.M., Sackesen C., Erzurum S., Kalayci O. // WAO Journal. 2012. V. 5. № 1. P. 9.
2. Halliwell B., Gutteridge J.M.C. Free Radicals in Biology and Medicine, New York: Oxford University Press, 2015. 944 p.
3. Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Кузьмин В.А., Храмеева Н.П. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 281. (Zinatullina K.M., Kasaikina O.T., Kuz'min V.A., Khrameeva N.P. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. P. 266.)
4. Retsky K.L., Freeman M.W., Frei B. // J. Biol. Chem. 1993. V. 268. P. 1304.
5. Schmidt A.M., Hori O., Brett J., Yan D.D., Wauitier J.L., Stern D. // Arterioscler. Thrombosis. 1994. V. 14. P. 1521.
6. Tesfamariam B. // Free Radic. Biol. Med. 1994. V. 16. P. 383.
7. Slaughter J.C. // Biol. Rev. 1999. V. 74. № 3. P. 259.
8. Yoon H.S., Kwon J.H., Choi J.C. // Korean J. Food Sci. Technol. 1984. V. 14. № 3. P. 265.
9. Koga T., Moro K., Matsudo T. // J. Agric. Food Chem. 1998. V. 46. № 3. P. 946.
10. Liégeois C., Lermusieau G., Collin S. // J. Agric. Food Chem. 2000. V. 48. № 4. P. 1129.
11. Miyake T., Shibamoto T. // J. Agric. Food Chem. 1998. V. 46. № 9. P. 3694.
12. Mi H., Hiramoto T., Kujirai K., Ando K., Ikarashi Y., Kikugawa K. // J. Agric. Food Chem. 2001. V. 49. № 10. P. 4950.
13. Kim A.R., Zou Y., Kim H.S., Choi J.S., Chang, G.Y., Kim Y.J., Chung H.Y. // J. Pharm. Pharmacol. 2002. V. 54. № 10. P. 1385.
14. Murakami K., Ito M., Tanemura Y., Yoshino M. // Biomed. Res. 2001. V. 22. № 4. P. 183.
15. Lee D., Ghafoor K., Moon S., Kim S.H., Kim S., Chun H., Park J. // Qual. Assur. Saf. Crop. 2015. V. 7. № 4. P. 493.
16. Hwang S.J., Cho S.H., Yon D.R. // Korean J. Prev. Med. 1993. V. 26. № 4. P. 551.
17. Gupta A.K., Gover M.D., Nouri K., Taylor S. // J. Am. Acad. Dermatol. 2006. V. 55. № 6. P. 1048.
18. Burton G.W., Doba T., Gabe E.J., Hughes L., Lee F.L., Prasad L., Ingold K.U. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 24. P. 7053.
19. Grabovskiy S.A., Antipin A.V., Grabovskaya Y.S., Andriayshina N.M., Akchurina O.V., Kabal'nova N.N. // Lett. Org. Chem. 2017. V. 14. № 1. P. 24.
20. Антупин В.А., Грабовский С.А., Грабовская Ю.С., Кабальнова Н.Н. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 343. (Antipin A.V., Grabovskii S.A.,

- Grabovskaya Y.S., Kabal'nova N.N.* // Kinet. Catal. 2020. V. 61. P. 369.)
21. *Loshadkin D., Roginsky V., Pliss E.* // Int. J. Chem. Kin. 2002. V. 34. No. 3. P. 162.
22. *Howard J.A., Ingold K.U.* // Can. J. Chem. 1965. V. 43. P. 2729.
23. *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., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F. et al.* Gaussian 09, Revision C.01. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2010.
24. *Zhurko G.A.* ChemCraft, Version 1.6 (build 332). <http://www.chemcraftprog.com>
25. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. No. 8. P. 084108.
26. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. No. 1–3. P. 215.
27. *Lynch B.J., Zhao Y., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. No. 9. P. 1384.
28. *Zhao Y., Schultz N.E., Truhlar D.G.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 161103.
29. *Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. No. 18. P. 6378.
30. *Alecu I.M., Zheng J., Zhao Y., Truhlar D.G.* // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 2872.
31. *Denisov E.T., Khudyakov I.V.* // Chem. Rev. 1987. V. 87. No. 6. P. 1313.
32. *Ingold K.U., Pratt D.A.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. No. 18. P. 9022.
33. *Somers K.P., Simmie J.M.* // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. No. 33. P. 8922.
34. *Grabovskii S.A., Andriyashina N.M., Grabovskaya Y.S., Antipin A.V., Kabal'nova N.N.* // J. Phys. Org. Chem. 2020. V. 33. No. 8. P. e4065.
35. *Warren J.J., Tronic T.A., Mayer J.M.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. No. 12. P. 6961.
36. *Amorati R., Pedulli G.F., Valgimigli L.* // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. No. 10. P. 3792.
37. *Грабовский С.А., Грабовская Ю.С., Антипин А.В., Кабальнова Н.Н.* // Вест. Башкирск. Ун-та. 2019. Т. 24. No. 4. С. 830. (*Grabovskii S.A., Grabovskaja Y.S., Antipin A.V., Kabal'nova N.N.* // Vestn. Bashkir. Univ. 2019. V. 24. No. 4. P. 830.)
38. *Tishchenko O., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. No. 19. P. 2834.
39. *Tikhonov I., Roginsky V., Pliss E.* // Int. J. Chem. Kinet. 2009. V. 41. No. 2. P. 92.

Inhibiting Effect of 4-Hydroxy-2,5-Dimethylfuran-3-One on Radical Chain Oxidation of Styrene

S. A. Grabovskii¹, *, Y. S. Grabovskaja¹, A. V. Antipin¹, and N. N. Kabal'nova¹

¹*Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences, pr. Oktjabrja, 69, Ufa, 450054 Russia*

**e-mail: stas_g@anrb.ru*

The strength of the O–H bond calculated by the G4 and the M06-2X/MG3S methods for 2-hydroxy-3-methylcyclopent-2-en-1-one (maple lactone), 4-hydroxy-2,3-dimethyl-2H-furan-5-one (sotolon), 4-hydroxy-5-methylfuran-3-one, 4-hydroxy-2,5-dimethylfuran-3-one (strawberry furanone), (2R)-2-[(1S)-1,2-dihydroxyethyl]-3,4-dihydroxy-2H-furan-5-one (ascorbic acid), 5-hydroxy-2-(hydroxymethyl)pyran-4-one (kojic acid), 3-hydroxy-2-methylpyran-4-one (maltol), 3-hydroxy-2-ethylpyran-4-one (ethylmaltol), 4-hydroxy-6-methylpyran-2-one and 5-hydroxy-6-methyl-3,4-dihydro-2H-pyran-4-one (dihydromaltol) was indicated the presence of a weak O–H bond, less than 82.0 kcal/mol, in 4-hydroxyfuran-3-one derivatives. The experimentally measured reaction rate constant of the compound with the lowest O–H bond strength, 4-hydroxy-2,5-dimethylfuran-3-one, with peroxy radicals in chlorobenzene and acetonitrile was comparable to the data for dibutylhydroxytoluene, but the stoichiometric inhibition coefficient was 0.17 (PhCl) and 0.66 (MeCN), which was significantly less than for dibutylhydroxytoluene. The activation enthalpy for the hydrogen atom abstraction from 4-hydroxy-2,5-dimethylfuran-3-one by peroxy radicals calculated by the SMD(PhCl)-M05/MG3S method was correlated well with the data for 5-hydroxy and 5-aminouracil derivatives, which may indicate about the general mechanism of interaction of these compounds with peroxy radicals.

Keywords: oxidation, styrene, antioxidants, 4-hydroxy-2,5-dimethylfuran-3-one, flavoring, *ab initio*

УДК 544.421:542.978:547.775

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К 5-МЕТИЛ- 4-[(ПРОПИЛСУЛЬФАНИЛ)МЕТИЛ]-2,4-ДИГИДРО-3*H*-ПИРАЗОЛ-3-ОНУ

© 2021 г. Л. Р. Якупова^а, *, Л. А. Баева^а, Р. Л. Сафиуллин^а

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

*e-mail: stargar@inbox.ru

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 22.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Показано, что 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-он является ингибитором радикально-цепного окисления 1,4-диоксана, этилбензола и метилолеата. Найдено, что на одной молекуле (пропилсульфанилметил)замещенного 2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-она гибнет один пероксильный радикал. Константа скорости реакции изученного соединения с пероксильным радикалом зависит от строения последнего и уменьшается в ряду: пероксильный радикал 1,4-диоксана, этилбензола, метилолеата ($k_7 \times 10^4$, л моль⁻¹ с⁻¹, 333 К: 5.7, 4.1, 1.1). Обсуждается причина наблюдаемой зависимости.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, константа скорости реакции, 1,4-диоксан, этилбензол, метилолеат, ингибирование, 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-он, антиоксидантная активность

DOI: 10.31857/S0453881121010160

ВВЕДЕНИЕ

Производные пиразолона обладают широким спектром биологической активности, включая противовоспалительную [1–3], анальгетическую [1, 2], противотуберкулезную [3–5], противоопухолевую [3], антибактериальную [5], противомикробную, антивирусную [3], антидепрессантную, противосудорожную [1, 3] и фунгицидную [2]. На основе пиразол-3(5)-онов получены болеутоляющие и жаропонижающие препараты – антипирин (феназон), пропиофеназон, аминофеназон, метамизол (анальгин), седативное средство

Сокращения и обозначения: АИБН – 2,2'-азо-*bis*(изобутиронитрил); 3*H*-пиразол-3-он – 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-он; ДМСО-*d*₆ – диметилсульфоксид-*d*₆; ТМС – тетраметилсилан; τ – индукционный период; F – степень тормозящего действия ингибитора; w_1 – скорость инициирования; w_0 – скорость неингибированного окисления; w – скорость ингибированного окисления; f – стехиометрический коэффициент ингибирования; k_1 – константа скорости инициирования; k_1 и k_2 – константы скорости продолжения цепи; k_p – константа скорости распада инициатора; k_6 – константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов; k_7 – константа скорости ингибирования; $[InH]$ – начальная концентрация 3*H*-пиразол-3-она, RH – окисляемый субстрат (1,4-диоксан, этилбензол, метилолеат); R^\cdot , RO_2^\cdot , $ROOH$ – алкильный, пероксильный радикалы и гидропероксид, образующиеся из субстрата.

со снотворным эффектом – дихлоралфеназон, агонист тромбоцетиновых рецепторов – элтромбопаг, а также эдаравон, проявляющий нейропротекторные свойства [2–4]. В последние годы активно изучаются антиоксидантные свойства замещенных пиразолонов [2, 3, 6–8]. Методом хемилюминесценции показана высокая антирадикальная активность 3-метил- и 4-амино-2,3-диметил-1-фенилпиразол-5-онов при окислении этилбензола кислородом воздуха в гомогенной системе – константа скорости реакции пероксильного радикала этилбензола с этими соединениями лежит в диапазоне $(1.8–3.7) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹ [8]. В системе инициированного окисления подсолнечного масла в присутствии 1-фенил-3-метилпиразол-5-она измерен стехиометрический коэффициент ингибирования ($f = 1.5–1.7$) и предположено, что на обрыв цепи влияет кето-енольная таутомеризация ингибитора [9]. В качестве субстрата использовано свежее подсолнечное масло. Следовательно, результат может отражать совместное действие 1-фенил-3-метилпиразол-5-она и эндогенных ингибиторов, присутствующих в продукте. В работе [10] предположено, что один из механизмов лечебного действия эдаравона (3-метил-

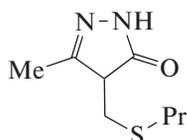
1-фенил-2-пиразолин-5-она) основан на способности связывать свободные радикалы.

Целью настоящей работы было изучение антиоксидантной активности нового 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-она, в молекуле которого сочетаются пиразолоновый цикл и алкилсульфанилметильная группа. Известно, что соединения серы способствуют разрушению гидропероксидов [11], поэтому поиск перспективных эффективных антиоксидантов среди соединений с несколькими функциональными группами, способных к комбинированному действию, является актуальным.

Антиоксидантную активность изучали в модельной системе радикально-цепного окисления индивидуальных субстратов, регистрируя кинетику поглощения кислорода манометрическим методом. Такое проведение исследования является одним из наиболее надежных методов количественной оценки антиоксидантной активности [12–14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,4-Диоксан, этилбензол, метилолеат (метилвый эфир олеиновой кислоты), 2,2'-азо-бис(изобутиронитрил) (**АИБН**) и хлорбензол очищали согласно [15–17]. Критерием чистоты субстрата служил параметр его окисляемости. 5-Метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-он (**3*H*-пиразол-3-он**) получали методом гетероциклизации этил 2-[(пропилсульфанил)метил]-3-оксобутаноата с помощью гидразина в среде этанола при комнатной температуре [18], он представляет собой белые кристаллы с $T_{пл.} = 140–142^{\circ}\text{C}$.



5-Метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-он (**3*H*-пиразол-3-он**)

Индивидуальность соединения подтверждали методами элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Элементный анализ выполнен на СНNS-анализаторе EA 3000 (“NEKAtech”, Германия). ИК-спектр зарегистрирован на спектрометре Prestige-21 (“Shimadzu”, Япония). Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H записаны на спектрометре AM-300 (“Bruker”, Германия, 75 и 300 МГц соответственно) в $\text{DMSO}-d_6$ относительно ТМС. Анализ методом газо-жидкостной хроматографии проводили на хроматографе Chrom 5 (Чехия), колонка $2.4 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, неподвижная фаза SE-30 (5%) на хроматоне N-AW-DMCS (0.16–0.20 мм), рабочая температура 50–300 $^{\circ}\text{C}$, детектор пламенно-ионизаци-

онный, газ-носитель – гелий. Спектральные характеристики реагента соответствовали данным [18], его чистота по данным газо-жидкостной хроматографии и спектроскопии ЯМР была не менее 95%.

Окисление 1,4-диоксана, этилбензола и метилолеата кислородом воздуха осуществляли по методике, описанной в работах [16, 17, 19]. Кинетические опыты проводили в стеклянном реакторе, в который загружали субстрат (4.9 мл 1,4-диоксана, 2.7 мл этилбензола, 2 мл метилолеата) и раствор инициатора АИБН в хлорбензоле (1 мл – при окислении в 1,4-диоксане, 0.2 мл – в этилбензоле, 0.4 мл – в метилолеате). Объем газовой фазы составлял 25 мл. Реактор термостатировали при температуре 333 К в течение 20 мин, затем микрошприцем вводили 0.1 мл раствора ингибитора в 1,4-диоксане.

Скорость иницирования рассчитывали по уравнению: $w_i = k_i[\text{АИБН}] = 2ek_p[\text{АИБН}]$. При расчете использовали следующие значения константы скорости распада АИБН: в 1,4-диоксане $\lg k_p = 15.8 - 132.9/\theta$ [c^{-1}], $\theta = 2.303RT \times 10^{-3}$ кДж/моль [20], $2e = 1$ [21]; в этилбензоле $\lg k_p = 15.4 - 130.5/\theta$ [c^{-1}], $\theta = 2.303RT \times 10^{-3}$ кДж/моль, $2e = 1.2$ [22]; в метилолеате $\lg k_p = 15 - 127.5/\theta$ [c^{-1}], $\theta = 2.303RT \times 10^{-3}$ кДж/моль, $2e = 0.65$ [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Константа скорости реакции пероксильных радикалов 1,4-диоксана с 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-оном*

Жидкофазное ингибированное окисление 1,4-диоксана в условиях нашего эксперимента ([1,4-диоксан] = 9.8 моль/л, $w_i = 1.0 \times 10^{-7}$ моль $\text{л}^{-1} \text{c}^{-1}$, 333 К) протекает согласно схеме 1 [19]:

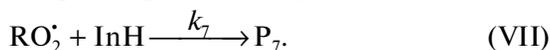
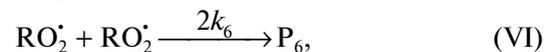
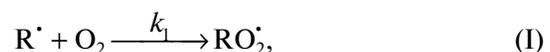
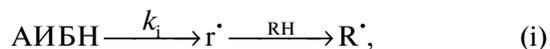


Схема 1.

Здесь АИБН – инициатор, RH – 1,4-диоксан (окисляемый субстрат), RO_2^{\cdot} – пероксильный радикал, образующийся из 1,4-диоксана, P_6 и P_7 – продукты, неактивные в радикальных реакциях, приводящих к продолжению цепи, InH – 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-он (ингибитор).

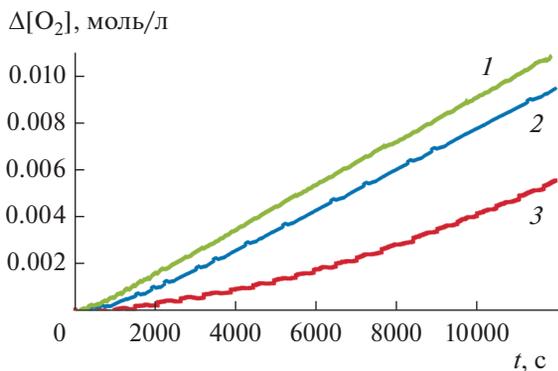


Рис. 1. Типичные кинетические кривые расходования кислорода, полученные при инициированном окислении 1,4-диоксана: без ингибитора (1); в присутствии **3H-пиразол-3-она** в концентрации 0.9×10^{-4} (2) и 3.9×10^{-4} моль/л (3). Условия реакции: [1,4-диоксан] = 9.8 моль/л, $w_i = 1.0 \times 10^{-7}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 333 К.

Окисление 1,4-диоксана в присутствии **3H-пиразол-3-она** протекает с индукционным периодом (рис. 1), длительность которого определяли, обрабатывая кинетические кривые интегральным методом по уравнению (1) [24]:

$$\tau = \int_0^{\infty} \left(1 - \left(\frac{w}{w_0} \right)^2 \right) dt, \quad (1)$$

где τ – индукционный период, w – скорость ингибированного окисления, w_0 – скорость неингибированного окисления.

Полученные значения длины индукционного периода приведены в табл. 1.

Для количественной оценки эффективности ингибирования изучали зависимость начальной скорости окисления 1,4-диоксана от концентрации **3H-пиразол-3-она** (рис. 2) и обрабатывали ее в координатах уравнения (2) [11]:

$$F = w_0(w)^{-1} - (w)(w_0)^{-1} = fk_7[\text{InH}](2k_6w_i)^{-0.5}, \quad (2)$$

где w_0 и w – начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно, [InH] – начальная концентрация **3H-пиразол-3-она**, $2k_6$ – константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов 1,4-диоксана.

Удовлетворительная линеаризация зависимости параметра F от [InH] (рис. 2) позволяет рассчитать эффективную константу скорости реакции **3H-пиразол-3-она** с пероксильным радикалом 1,4-диоксана. В результате получено: $fk_7 = (5.4 \pm 0.3) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ (при расчете принимали $2k_6 = 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹ [19, 25]).

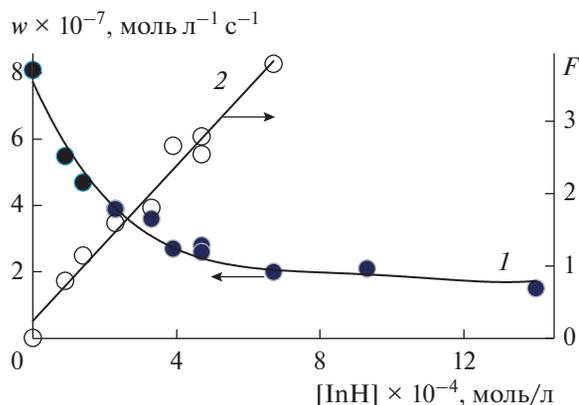


Рис. 2. Зависимость начальной скорости окисления субстрата от концентрации ингибитора и ее преобразование в координатах уравнения (2). Условия реакции: [1,4-диоксан] = 9.8 моль/л, $w_i = 1.0 \times 10^{-7}$ моль л⁻¹ с⁻¹, ингибитор – **3H-пиразол-3-он**, 333 К.

Стехиометрический коэффициент ингибирования (f) рассчитывали, опираясь на значение индукционного периода, из соотношения (3):

$$\tau = f[\text{InH}]/w_i. \quad (3)$$

Найдено $f = 0.95 \pm 0.14$.

Константа скорости реакции пероксильного радикала этилбензола с 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-оном

Кинетику ингибированного **3H-пиразол-3-оном** окисления этилбензола изучали при температуре

Таблица 1. Зависимость скорости окисления 1,4-диоксана и длины индукционного периода от начальной концентрации **3H-пиразол-3-она***

[InH] × 10 ⁻⁴ , моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ , с
0	8.1	0
0.9	5.5	691
1.4	4.7	821
2.3	3.9	2181
3.3	3.6	2954
3.9	2.7	4465
4.7	2.8	4784
4.7	2.6	5389
6.7	2.0	6782
9.3	2.1	8474
14.0	1.5	–**

* Условия реакции: [1,4-диоксан] = 9.8 моль/л, $w_i = 1 \times 10^{-7}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 333 К.

** Не проводили опыт до выхода из индукционного периода.

Таблица 2. Зависимость скорости окисления этилбензола и длины индукционного периода от начальной концентрации **3Н-пиразол-3-она** и константа скорости реакции k_7^*

$[\text{InH}] \times 10^{-4}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ , с	$k_7 \times 10^4$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	7.7	0	—**
0.2	6.6	167	—***
0.5	4.4	655	—***
0.6	4.2	1224	—***
0.9	3.6	2500	4.5
1.5	1.6	3555	5.2
1.9	1.4	4500	5.5
3.7	0.9	7986	5.3
5.6	0.8	10056	3.8

* Условия реакции: [этилбензол] = 7.4 моль/л, $w_i = 4.4 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 333 К.

** Неингибированное окисление.

*** Не рассчитывали, так как в этих условиях возможен вклад реакции (VI).

333 К. Инициирование осуществляли АИБН, скорость инициирования $w_i = 4.4 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, концентрация субстрата составляла 7.4 моль/л. В этих условиях процесс протекает согласно схеме 1 [17].

Окисление этилбензола в присутствии **3Н-пиразол-3-она** также протекает с индукционным периодом. Полученные значения индукционного

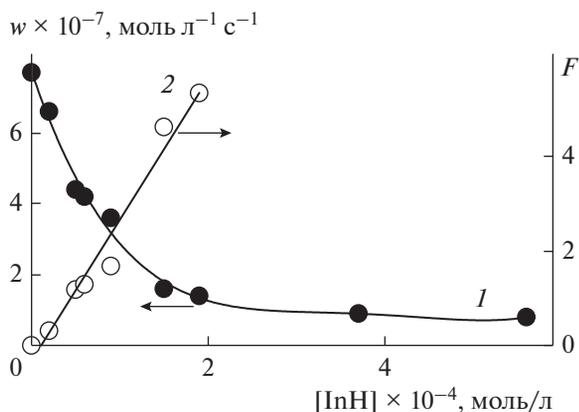


Рис. 3. Зависимости начальной скорости окисления этилбензола от концентрации ингибитора и ее преобразование в координатах уравнения (2). Условия реакции: [этилбензол] = 7.4 моль/л, $w_i = 4.4 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, ингибитор — **3Н-пиразол-3-он**, 333 К.

периода приведены в табл. 2. Стехиометрический коэффициент ингибирования (f) определяли, подставляя значение индукционного периода в уравнение (3). Найдено $f = 0.93 \pm 0.15$.

Зависимость начальной скорости окисления этилбензола от концентрации **3Н-пиразол-3-она** и ее преобразование в координатах уравнения (2) представлены на рис. 3. Удовлетворительная линеаризация зависимости параметра F от $[\text{InH}]$ позволяет рассчитать эффективную константу скорости реакции **3Н-пиразол-3-она** с пероксильным радикалом этилбензола. В результате получено $fk_7 = (3.8 \pm 0.3) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ (при расчете принимали $2k_6 = 3.8 \times 10^7$ л моль⁻¹ с⁻¹ [26]).

Также для определения константы скорости k_7 применяли уравнение (4) [11]:

$$\Delta[\text{O}_2] = -k_2(k_7)^{-1}[\text{RH}]\ln(1 - t/\tau), \quad (4)$$

где $\Delta[\text{O}_2]$ — количество поглощенного кислорода, k_2 — константа скорости продолжения цепи, k_7 — константа скорости обрыва цепи окисления на молекулах ингибитора, τ — индукционный период.

При использовании уравнения (3) нет необходимости знать точную концентрацию ингибитора. Это важно, так как известно, что некоторые ингибиторы в ходе радикально-цепного окисления могут расходоваться не только по реакции с пероксильными радикалами [27, 28]. Из тангенса угла наклона участка зависимости $\Delta[\text{O}_2]$ от $\ln(1 - t/\tau)$ находили k_7 для опытов, в которых длина цепи в процессе ингибированного окисления составляет не менее 3 звеньев [29, 30]. При вычислении учитывали, что $k_2 = 2.5$ л моль⁻¹ с⁻¹ [26]. В результате получено значение константы скорости взаимодействия пероксильного радикала этилбензола с **3Н-пиразол-3-оном** $k_7 = (4.9 \pm 0.6) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ (табл. 1).

Таким образом, реакционная способность пероксильного радикала этилбензола по отношению к **3Н-пиразол-3-ону** ниже, чем у пероксильного радикала 1,4-диоксана, при этом на одной молекуле ингибитора гибнет также один пероксильный радикал.

*Константа скорости реакции
пероксильного радикала метилолеата с 5-метил-
4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-
3Н-пиразол-3-оном*

Жидкофазное окисление метилолеата проводили при температуре 333 К со скоростью инициирования $w_i = 6.6 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹ при концентрации метилолеата 2.4 моль/л. Зависимость начальной скорости окисления метилолеата от концентрации

3H-пиразол-3-она обрабатывали в координатах уравнения (2) (табл. 3, рис. 4). В результате найдена эффективная константа скорости реакции пероксильных радикалов метилолеата с исследуемым веществом $fk_7 = (9.6 \pm 1.2) \times 10^3 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (при расчете принимали $2k_6 = 10^6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [31]. Обработка кинетических кривых в координатах уравнения (4) приводит к значению $k_7 = (1.1 \pm \pm 0.2) \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (в данном случае использовано значение константы скорости $k_2 = 5.3 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [16]). Стехиометрический коэффициент ингибирования $f = (0.94 \pm 0.15)$.

В табл. 4 представлены эффективные константы скорости (fk_7) реакции пероксильных радикалов с 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-оном, а также константы скорости k_7 , полученные из соотношения fk_7/f , которые согласуются со значениями, найденными при обработке кинетических зависимостей расхода кислорода с применением уравнения (4) (табл. 2 и 3). Это свидетельствует о достоверности полученных данных.

Таким образом, исследуемое соединение является эффективным ингибитором окисления. При этом константа скорости k_7 зависит от структуры пероксильного радикала. Наиболее реакционно-способным радикалом по отношению к **3H-пиразол-3-ону** является пероксильный радикал 1,4-диоксана. Это коррелирует с прочностью связи в образующемся гидропероксиде. Энергия связи $D(\text{OO}-\text{H})$ в гидропероксиде 1,4-диоксана составляет 370.0 кДж/моль и больше, чем в гидропероксиде этилбензола — 357.6 кДж/моль [32, 33]. Если предположить, что прочность связи $\text{OO}-\text{H}$ слабо зависит от количества звеньев $-\text{CH}_2-$ в молекуле, то энергия связи $D(\text{OO}-\text{H})$ в гидропероксиде метилолеата составляет ~ 356.6 кДж/моль, как это было показано для соединения $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OON})\text{CH}_2\text{CH}_3)$ [32], и близка к значению для $D(\text{OO}-\text{H})$ в гидропероксиде этилбензола. Однако константа скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с исследуемым ингибитором в 4 раза ниже таковой для реакции с участием пероксильного радикала этилбензола. Вероятно, данный факт объясняется строением пероксильного радикала метилолеата, способного к формированию внутримолекулярного комплекса [32]. Другой возможной причиной снижения константы скорости реакции может быть образование водородной связи между атомом кислорода эфирной группы метилолеата и атомом водорода $-\text{NH}-$ или $-\text{OH}-$ групп инги-

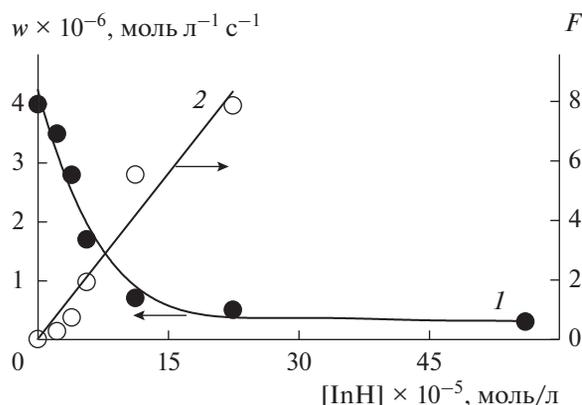


Рис. 4. Зависимости начальной скорости окисления метилолеата от концентрации ингибитора и ее преобразование в координатах уравнения (2). Условия реакции: [метилолеат] = 2.4 моль/л, $w_1 = 6.6 \times 10^{-8} \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$, ингибитор — **3H-пиразол-3-он**, 333 К.

битора, вследствие чего снижается активность антиоксиданта [34].

Как правило стехиометрический коэффициент ингибирования составляет $f = 2$ при условии, что кроме реакции (VII) (схема 1) протекает реакция (VIII) [11]:



Таблица 3. Зависимость скорости окисления метилолеата и длины индукционного периода от начальной концентрации **3H-пиразол-3-она** и константа скорости реакции k_7^*

[InH] × 10 ⁻⁵ , моль/л	w × 10 ⁻⁶ , моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ, с	k ₇ × 10 ⁴ , л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	4.0	0	—**
2.2	3.5	257	—***
3.9	2.8	449	1.2
5.6	1.7	1100	1.4
11.2	0.7	1842	1.4
22.4	0.5	3200	1.1
56.0	0.3	7660	0.8
78.4	0.2	9570	0.8

* Условия реакции: [метилолеат] = 2.4 моль/л, $w_1 = 6.6 \times 10^{-8} \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$, 333 К.

** Неингибированное окисление.

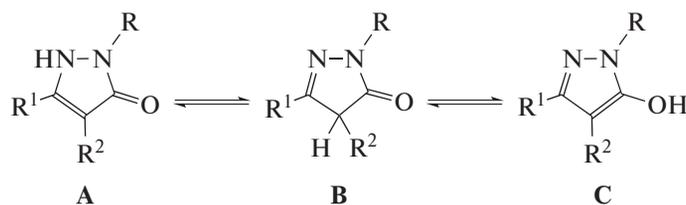
*** Не рассчитывали, так как в этих условиях возможен вклад реакции (VI).

Таблица 4. Константа скорости реакции k_7 взаимодействия 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-она с пероксильными радикалами и стехиометрический коэффициент ингибирования f (333 K)

Среда (источник радикала RO_2^{\cdot})	$fk_7 \times 10^4$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	f	$k_7 \times 10^4$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
1,4-Диоксан	5.4 ± 0.3	0.95 ± 0.14	5.7
Этилбензол	3.8 ± 0.3	0.93 ± 0.15	4.1
Метилолеат	1.0 ± 0.1	0.94 ± 0.15	1.1

Для изученных систем $f = \sim 1$. Этот параметр зависит от участия ингибитора в побочных реакциях. Так, для систем радикально-цепного окисления 1,4-диоксана и этилбензола в присутствии производных 5-амино-6-метилурацила параметр $f \leq 1$, и наблюдается расходование InH по реакции с пероксильным радикалом самого ингибитора. Поэтому при концентрации ингибитора бо-

лее 2×10^{-4} моль/л скорость окисления значительно повышается за счет цепного окисления 5-амино-6-метилурацила [17]. В нашем случае при увеличении концентрации 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-она до 1.4×10^{-3} моль/л скорость окисления находится на предельно низком уровне, стремящемся к значению w_i (рис. 2–4). Следовательно, ингибитор в побочных реакциях не расходуется. Стехиометрический коэффициент ингибирования $f = 1$ свидетельствует о том, что образующийся из ингибитора радикал In^{\cdot} с пероксильным радикалом не реагирует, поэтому реакция $RO_2^{\cdot} + In^{\cdot}$ не протекает. По данным работы [35] отрыв атома водорода от молекулы производного пиразолона увеличивает плоскостность структуры, что максимизирует делокализацию электронной плотности по пиразолоновому кольцу, тем самым повышая стабильность образующегося радикала In^{\cdot} . Это подтверждает наше предположение о неактивности этого радикала. Полученные результаты свидетельствуют о том, что пероксильные радикалы отрывают атом водорода от N–H-связи пиразолона (А), что согласуется с данными работы [35], в которой рассмотрена возможность таутомеризации пиразолона:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новый реагент 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-он является ингибитором окисления 1,4-диоксана, этилбензола и метилолеата. По силе антиоксидантной активности он не уступает иону [16]. Стехиометрический коэффициент ингибирования, равный 1, свидетельствует о том, что на молекуле 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-она гибнет один радикал. Установлено, что реакционная способность пероксильного радикала в изученной реакции снижается в ряду: пероксильный радикал 1,4-диоксана, этилбензола, метилолеата.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН по теме “Кинетические закономерности и механизмы реакций с участием нитрозооксидов и пероксильных радикалов” АААА-А17-117011910034-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alam Md.J., Alam O., Alam P., Naim M.J. // Int. J. Pharm. Sci. Res. 2015. V. 6. № 12. P. 1433.

2. *Küçükgülzel Ş.G., Şenkardeş S.* // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 97. P. 786.
3. *Zhao Z., Dai X., Li C., Wang X., Tian J., Feng Y., Xie J., Ma C., Nie Z., Fan P., Qian M., He X., Wu S., Zhang Y., Zheng X.* // Eur. J. Med. Chem. 2019. V. 186. 111893.
4. *Keri R.S., Chand K., Ramakrishnapa T., Nagaraja B.M.* // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2015. V. 348. № 5. P. 299.
5. *Xu Z., Gao C., Ren Q.-C., Song X.-F., Feng L.-S., Lv Z.-S.* // Eur. J. Med. Chem. 2017. V. 139. P. 429.
6. *Ganesh A.* // Int. J. Pharm. Bio. Sci. 2013. V. 4. № 2. P. 727.
7. *Silva V.L.M., Elguero J., Silva A.M.S.* // Eur. J. Med. Chem. 2018. V. 156. P. 394.
8. *Моренко В.В., Книга О.П., Тихонова Г.А., Игнатьева В.В., Стрельцова Н.Ю.* // Хим.-фарм. журн. 2020. Т. 54. № 2. С. 13.
9. *Николаевский А.Н., Филиппенко Т.А., Мирошниченко Т.Н., Бовкуненко О.П.* // Изв. вузов. Пищевая технология. 1997. № 2–3. С. 32.
10. *Fujiwara N., Som A.T., Pham L.D., Lee B.J.* // Neurosci. Lett. 2016. V. 633. P. 7.
11. *Денисов Е.Т., Азатян В.В.* Ингибирование цепных реакций. Черногловка: Изд-во РАН, 1997. 266 с.
12. *Amorati R., Baschieri A., Valgimigli L.* // J. Chem. 2017. V. 2017. P. 1.
13. *Якупова Л.Р., Сахаутдинов И.М., Маликова Р.Н., Сафиуллин Р.Л.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 25. (*Yakupova L.R., Sakhautdinov I.M., Malikova R.N., Safiullin R.L.* // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 1. P. 21.)
14. *Якупова Л.Р., Насибуллина Р.А., Гимадиева А.Р., Сафиуллин Р.Л.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 763. (*Yakupova L.R., Nasibullina R.A., Gimadieva A.R., Safiullin R.L.* // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 6. P. 783.)
15. *Якупова Л.Р., Иванова А.В., Сафиуллин Р.Л., Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 3. P. 507. (*Yakupova L.R., Ivanova A.V., Safiullin R.L., Gimadieva A.R., Chernyshenko Yu.N., Mustafin A.G., Abdrahmanov I.B.* // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 3. P. 517.)
16. *Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 6. С. 806. (*Yakupova L.R., Safiullin R.L.* // Kinet. Catal. 2011. V. 52. № 6. P. 785.)
17. *Якупова Л.Р., Сахаутдинова Р.А., Фаттахов А.Х., Гимадиева А.Р., Сафиуллин Р.Л.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 3. С. 291. (*Yakupova L.R., Sakhautdinova R.A., Fattakhov A.Kh., Gimadieva A.R., Safiullin R.L.* // Kinet. Catal. 2013. T. 54. № 3. P. 279.)
18. *Баева Л.А., Нугуманов Р.М., Бикташева Л.Ф., Нугуманов Т.Р., Фатыхов А.А.* // Журн. орг. химии. 2019. Т. 55. № 4. С. 531. (*Baeva L.A., Nugumanov R.M., Biktasheva L.F., Nugumanov T.R., Fatykhov A.A.* // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. № 4. P. 442.)
19. *Якупова Л.Р., Хайруллина В.Р., Герчиков А.Я., Сафиуллин Р.Л., Баймуратова Г.Р.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 387. (*Yakupova L.R., Khairullina V.R., Gerchikov A.Ya., Safiullin R.L., Baimuratova G.R.* // Kinet. Catal. 2008. V. 49. № 3. P. 366.)
20. *Moroni A.F.* // Makromol. Chem. 1967. V. 105. № 6. P. 43.
21. *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. Москва: Наука, 1971. 712 с.
22. *Кулицки З.И., Терман Л.М., Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 2. С. 253.
23. *Письменский А.В., Психа Б.Л., Харитонов В.В.* // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 2. С. 112.
24. *Loshadkin D., Roginsky V., Pliss E.* // Int. J. Chem. Kinet. 2002. V. 34. № 3. P. 162.
25. *Сафиуллин Р.Л., Запольских В.В., Якупова Л.Р., Зарипов Р.Н., Терегулова А.Н.* // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 5. С. 110. (*Safiullin R.L., Zapol'skikh V.V., Yakupova L.R., Zaripov R.N., Teregulova A.N.* // Khim. Fiz. 2001. V. 20. № 5. P. 110.)
26. *Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я.* // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 6. С. 870.
27. *Якупова Л.Р., Сахаутдинова Р.А., Панкратьев Е.Ю., Сафиуллин Р.Л.* // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 6. С. 708. (*Yakupova L.R., Sakhautdinova R.A., Pankratyev E.Y., Safiullin R.L.* // Kinet. Catal. 2012. V. 53. № 6. P. 665.)
28. *Насибуллина Р.А., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 6. С. 767. (*Nasibullina R.A., Yakupova L.R., Safiullin R.L.* // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 6. P. 758.)
29. *Цепалов В.Ф.* / Исследование синтетических и природных антиоксидантов *in vitro* и *in vivo*: Сб. науч. ст. Москва: Наука, 1992. С. 16.
30. *Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 797. (*Yakupova L.R., Safiullin R.L.* // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 6. P. 878.)
31. *Howard J.A., Ingold K.U.* // Can. J. Chem. 1967. T. 45. № 8. P. 793.
32. *Сахаутдинова Р.А., Гимадиева А.Р., Якупова Р.Л., Борисов И.М., Сафиуллин Р.Л.* // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 2. С. 139. (*Sakhautdinova R.A., Gimadieva A.R., Yakupova L.R., Borisov I.M., Safiullin R.L.* // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 2. P. 125.)
33. *Насибуллина Р.А., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л.* / XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике: тезисы докладов. Москва: МГУ, 2014. С. 32.
34. *Денисов Е.Т., Александров А.Л., Щередин В.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1964. № 9. С. 1583.
35. *Orabi E.A., Orabi M.A.A., Mahross M.H., Abdel-Nakim M.* // J. Saudi Chem. Soc. 2018. V. 22. № 6. P. 705.

The Reactivity of Peroxyl Radicals Toward 5-Methyl-4-[(Propylsulphanyl)methyl]-2,4-Dihydro-3H-Pyrazole-3-One

L. R. Yakupova^{1,*}, L. A. Baeva¹, and R. L. Safiullin¹

¹*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya, 71, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia*

**e-mail: stargar@inbox.ru*

5-Methyl-4-[(propylsulfonyl)methyl]-2,4-dihydro-3H-pyrazole-3-one inhibits peroxidation of 1,4-dioxane, ethylbenzene and methyl oleate, was shown. One peroxyl radical is trapped by each molecule (propylsulfonylmethyl)-substituted 2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-one, was found. The reaction rate constant of the studied compound with a peroxyl radical depends on the structure of the latter and decreases in the row: the peroxyl radical of 1,4-dioxane, ethylbenzene, and methyl oleate ($k_7 \times 10^4, 1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, 333 \text{ K}$: 5.7, 4.1, 1.1). The reason for the observed dependence is discussed.

Keywords: radical chain oxidation, reaction rate constant, 1,4-dioxane, ethylbenzene, methyl oleate, inhibition, 5-methyl-4-[(propylsulfonyl)methyl]-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-one, antioxidant activity

УДК 544.421

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОАКТИВИРОВАННОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА $O_2 \rightleftharpoons ZnO$ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

© 2021 г. В. В. Титов^а, А. А. Лисаченко^{а, *}^аСанкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, ул. Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: a.lisachenko@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.02.2020 г.

После доработки 20.05.2020 г.

Принята к публикации 21.08.2020 г.

Предложена теоретическая модель разложения взаимодействия газа O_2 с оксидом цинка по трем каналам: 1) фотоадсорбция, 2) обмен в газовой фазе (гомообмен) и 3) обмен оксид цинка–газ (гетерообмен), при проведении фотоактивированного изотопного обмена (ФИО) в проточном реакторе. По сравнению с использованными ранее предложенная методика учитывает фотоадсорбцию как увеличение скорости обновления смеси, что устраняет возможные искажения временных зависимостей вычисляемых скоростей. Приведены вывод формул и обработка экспериментальных данных на примере ФИО в системе O_2 – ZnO при освещении в областях межзонного и экситонного поглощения и поглощения дефектами структуры ZnO .

Ключевые слова: фотоактивированный изотопный обмен кислорода, оксид цинка, фотокатализ, фотоадсорбция, фотодесорбция, проточный режим, кинетические уравнения

DOI: 10.31857/S0453881121010123

Фундаментальные исследования изотопного обмена кислорода в системе $O_{2(\text{газ})}$ –оксид металла, выполненные школой акад. Г.К. Борескова, дали ключ к пониманию механизма каталитических редокс-реакций на оксидных катализаторах [1]. Моделирование процессов в значительной степени опирается на математический аппарат и вычислительные методы, развитые в работе [2]. Анализ кинетики фотоактивированного изотопного обмена (ФИО) кислорода является одним из эффективных методов исследования механизмов фотокаталитических редокс-реакций. С помощью ФИО были получены сведения о механизмах фотоактивации наиболее активных фотокатализаторов TiO_2 и ZnO в условиях, не осложненных присутствием исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции [3–5]. Изучаемая система O_2 –оксид металла является простейшей бинарной.

Для исследований обычно используют кислород газовой фазы, обогащенный изотопом ^{18}O , и оксид природного изотопного состава (99.75% ^{16}O). Газовая фаза состоит из молекул $^{16}O^{16}O$, $^{16}O^{18}O$ и

$^{18}O^{18}O$, имеющих массы 32, 34 и 36 а. е. м. соответственно.

Изотопный состав газа удобно определять тремя параметрами [6]: суммарное давление P и две безразмерные изотопные переменные α и Y (α – доля атомов ^{18}O в газовой фазе, Y – отклонение отношения давлений 32 : 34 : 36 от статистически равновесного $(1 - \alpha)^2 : 2\alpha(1 - \alpha) : \alpha^2$).

$$\alpha \equiv \frac{P_{34} + 2P_{36}}{2(P_{32} + P_{34} + P_{36})},$$

$$Y \equiv 2\alpha(1 - \alpha) - \frac{P_{34}}{P_{32} + P_{34} + P_{36}}.$$

Если проводить изотопный обмен в замкнутом объеме, гомомолекулярный обмен приводит смесь в состояние равновесия ($Y = 0$), после чего невозможно определять скорость гомомолекулярного обмена. Для снятия этого ограничения можно создать поток газа O_2 через реактор (рис. 1). При этом поступающая неравновесная смесь O_2 постоянно поддерживает неравновесность смеси в реакторе.

На рис. 2 приведен пример полученных на масс-спектрометре в такой системе показателей при $T = 300$ К и световых потоках 10–100 мВт (по-

Обозначения: ФИО – фотоактивированный изотопный обмен.

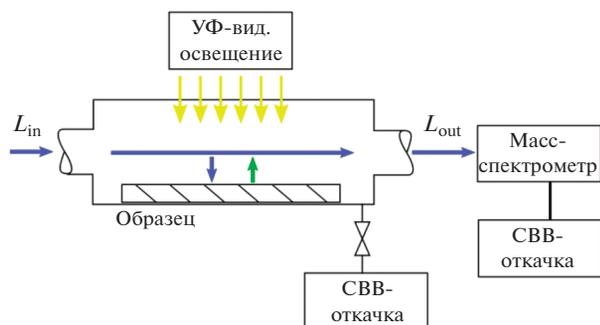


Рис. 1. Схема проточного режима. Поток газа O_2 L_{in} поступает в предварительно откаченный до сверхвысокого вакуума (СВВ) реактор идеального смешения. В нем газ взаимодействует с образцом ZnO. Объем реактора непрерывно вакуумируется через ионный источник масс-спектрометра. При этом измеряются количество выходящего газа L_{out} и его изотопный состав.

дробно условия измерений см. в [4, 7]). В отсутствие освещения оксид ZnO не влияет на протекающий поток O_2 , и масс-спектрометр регистрирует изотопный состав поступающего потока (L_0). Облучение ZnO светом с $\lambda = 365, 385, 405$ и 546 нм вызывает ФИО и фотоадсорбцию кислорода с разнообразными амплитудами, соотношениями и временными зависимостями.

Задача данной работы состояла в нахождении из измеренных зависимостей вытекающего пото-

ка и его состава от времени временных зависимостей скоростей фотоадсорбции, фотодесорбции и изотопного обмена двух типов.

Чтобы понять, как именно эти процессы влияют на состав газа в реакторе, построим модель, дадим определения процессов и укажем, как они меняют состав в реакторе идеального смешения.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ

1. Фотодесорбция

В газовую фазу выделяется $R_{PD}dt$ молекул O_2 . Изотопный состав заранее неизвестен, так как возможна десорбция как решеточного кислорода (природного изотопного состава), так и адсорбированного, частично или полностью обмененного с газовой фазой.

На наших образцах оксида цинка рост давления фиксировали только при очень низких давлениях ($\sim 10^{-7}$ Торр/ 10^{-5} Па).

2. Фотоадсорбция

Этот процесс забирает $R_{PA}dt$ молекул изотопного состава газовой фазы. К фотоадсорбции отнесем любое поглощение кислорода образцом оксида: как обратимое увеличение покрытия O_2 (O_2 можно выделить обратно облучением или на-

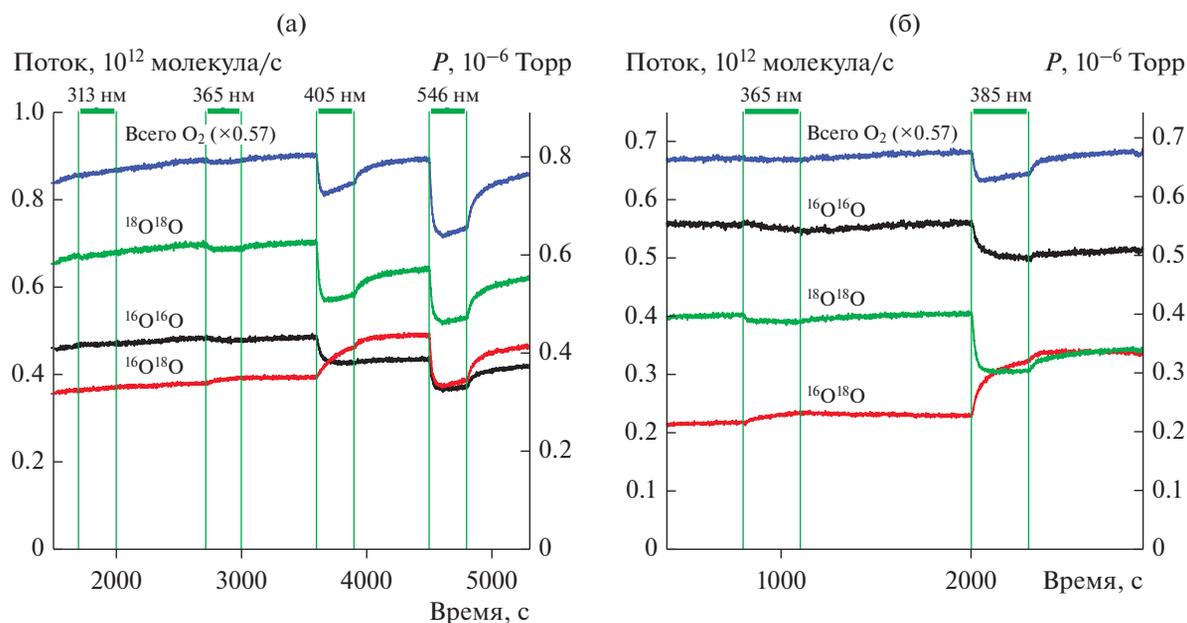


Рис. 2. а, б – Примеры изотопного обмена кислорода на ZnO при различных потоках газа. Освещение отмечено П-образными контурами (сверху указаны длины волн). Отчетливо видны одновременно значительная фотоадсорбция (падение суммарного давления), гомообмен (рост давления $^{34}O_2$ за счет падения давлений $^{32}O_2$ и $^{36}O_2$) и гетерообмен (различие скоростей падения $^{32}O_2$ и $^{36}O_2$). Условия эксперимента описаны в статьях [4, 7].

гревом), так и необратимое поглощение (например, фотореакция с превращением O_2 в другие соединения). В примере на рис. 2 фотоадсорбция необратима: при нагреве обратно выделялась лишь незначительная доля поглощенного O_2 (на рисунке не показано).

Фотоадсорбцию и фотодесорбцию регистрировали по падению или росту давления в газовой фазе соответственно. При их одновременном протекании скомпенсированные их доли отнесем к изотопному обмену. Тогда если давление растет, то это только фотодесорбция, а если падает, то это только фотоадсорбция.

3. Гомообмен

Такой процесс забирает $R_q dt$ молекул и возвращает $R_q dt$ молекул уравновешенного изотопного состава ($\alpha = \alpha_g$, но $Y = 0$). Размерность R_q – молекула/с.

4. Гетерообмен

Гетерообмен забирает $0.5R_x dt$ молекул из газа и отдает $0.5R_x dt$ молекул $^{16}O_2$ (т.е. $\alpha = 0^*$, $Y = 0$). Множитель $1/2$ добавлен для того, чтобы скорость имела размерность ат/с, а не молекула/с как в случае R_q . (*Для природного кислорода $\alpha \approx 0.002$. Но на фоне других неточностей (нелинейность, шум, разрешение масс-спектрометра, воспроизводимость состояния образца и т.д.) ошибка, вносимая округлением 0.002 до нуля, незначительна.)

На давление и состав газа в реакторе в проточном режиме влияют еще два процесса – натекание и откачка.

5. Входящий поток

Вносит $L_{in} dt$ молекул состава $\alpha = \alpha_0$, $Y = Y_0$.

6. Выходящий поток

Выносит $N dt / \tau$ молекул, где N – количество молекул O_2 в газовой фазе в реакторе, τ – постоянная времени откачки/обновления смеси (с). Именно этот поток измеряется масс-спектрометром.

В публикации [6] изотопный обмен дикислорода газовой фазы с твердым оксидом металла описан тремя скоростями – K_1 , K_2 и K_3 . K_1 связана с обменом атомами между молекулами газовой фазы без участия кислорода образца оксида. K_2 и K_3 описывают обмены между оксидом и газовой фазой, вовлекающие в одном акте один или два атома оксида соответственно. К сожалению, из

величин изменения парциальных давлений трех масс невозможно получить эти три скорости. Поэтому, учитывая специфику наших экспериментов, для обработки кинетик мы объединили K_2 и K_3 в одну скорость “гетерообмена” – R_x , а K_1 переобозначили как скорость “гомообмена” – R_q .

Формулы для получения скоростей процессов из экспериментальных кинетических кривых в проточном режиме ранее были выведены нами для TiO_2 [3] в предположении, что: (1) скорость гетерообмена много меньше скорости гомообмена ($R_q \gg R_x$) и (2) суммарное давление O_2 не меняется ($R_{PA} \ll L_{in}$). При таких предположениях R_x влияет исключительно на α , а R_q – на Y , что сильно упрощает обработку экспериментальных данных. В отличие от системы O_2-TiO_2 в системе O_2-ZnO скорости гетеро- и гомообмена могут быть сопоставимы, причем наблюдается интенсивная фотоадсорбция: давление кислорода над образцом ZnO существенно падает при освещении в УФ и видимой областях спектра (рис. 2). Поэтому нужны новые формулы, где эти предположения были бы сняты.

ВЫВОД ФОРМУЛ

Запишем уравнение изменения состава газа в реакторе в результате процессов 1–5. Уравнение имеет вид $dN =$ (молекулы, прибывшие за время dt) – (молекулы, убывшие за время dt) по одному уравнению на каждый вариант изотопного состава O_2 , т.е. всего 3 уравнения. Их удобно записать как одно уравнение в векторной форме.

$$\frac{d\vec{N}}{dt} = \vec{F}_{in} - \vec{F}_{out} - R_{PA} \frac{\vec{N}}{|\vec{N}|} + \vec{R}_{PD} + \frac{1}{2} R_x \left(-\frac{\vec{N}}{|\vec{N}|} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right) + R_q \left(-\frac{\vec{N}}{|\vec{N}|} + \begin{pmatrix} \alpha^2 \\ 2\alpha\bar{\alpha} \\ \alpha^2 \end{pmatrix} \right). \quad (1)$$

Здесь:

– компоненты векторов – соответствующие величины для масс 32, 34, 36;

– модули векторов – суммы всех компонентов: $N \equiv |\vec{N}| \equiv N_{32} + N_{34} + N_{36}$;

– $\alpha = \frac{N_{36} + 0.5 \cdot N_{34}}{|\vec{N}|}$ – безразмерная, зависящая от времени изотопная переменная (“обогащение”), которая показывает долю изотопа ^{18}O среди всех молекул газовой фазы;

– $\bar{\alpha} \equiv (1 - \alpha)$ – (обогащение по ^{16}O) безразмерная, зависящая от времени величина;

– \bar{N} , R_x , R_q , \bar{F}_{out} , \bar{F}_{in} , R_{PA} – зависят от времени;

– \bar{N} – количество молекул O_2 в реакторе с массами 32, 34 и 36;

– \bar{F}_{out} – выходящий поток (молекула/с) ($\bar{F}_{\text{out}} = \frac{\bar{N}}{\tau}$), измеряется на масс-спектрометре;

– \bar{F}_{in} – входящий поток (молекула/с), задается в эксперименте.

Первые два члена правой части уравнения (1) отражают процессы 5 и 6 (проточный режим). Третий член представляет процесс 1 (фотоадсорбцию), четвертый – процесс 2 (фотодесорбцию), пятый – процесс 3 (гетерообмен) и шестой – процесс 4 (гомообмен).

Известно, что:

– \bar{F}_{out} измеряется масс-спектрометром. \bar{N} и $\frac{d\bar{N}}{dt}$ связаны с ним непосредственно как $\bar{F}_{\text{out}} = \frac{\bar{N}}{\tau}$ (τ измеряли независимо по падению давления после резкого перекрывания входящего потока);

– \bar{F}_{in} – величина постоянная, ее значение определяли по начальному участку \bar{F}_{out} .

Надо найти: R_{PA} , \bar{R}_{PD} , R_x и R_q .

Уравнение (1) – дифференциальное нелинейное. Однако величина под дифференциалом известна, а, следовательно, и ее производная, и уравнение становится алгебраическим.

В проведенных опытах фотодесорбцию не наблюдали, поэтому \bar{R}_{PD} считаем равным нулю.

R_{PA} легко получить, просуммировав все компоненты:

$$R_{\text{PA}} = -\tau \frac{dF_{\text{out}}}{dt} + F_{\text{in}} - F_{\text{out}}.$$

Подставив найденное и преобразовав уравнение, имеем:

$$\frac{d\bar{N}}{dt} - \bar{F}_{\text{in}} + \bar{F}_{\text{out}} + R_{\text{PA}} \frac{\bar{N}}{|\bar{N}|} = \frac{1}{2} R_x \left(-\frac{\bar{N}}{|\bar{N}|} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right) + R_q \left(-\frac{\bar{N}}{|\bar{N}|} + \begin{pmatrix} \bar{\alpha}^2 \\ 2\alpha\bar{\alpha} \\ \alpha^2 \end{pmatrix} \right).$$

Левая часть интересна сама по себе. Обозначим ее как \bar{A} :

$$\bar{A} = \frac{d\bar{N}}{dt} - \bar{F}_{\text{in}} + \bar{F}_{\text{out}} + R_{\text{PA}} \frac{\bar{N}}{|\bar{N}|}.$$

\bar{A} содержит данные о скоростях перераспределения (молекула/с) между изотопами с массами 32, 34 и 36 а. е. м., не осложненные проточным режимом и фотоадсорбцией. Сумма компонентов \bar{A} равна нулю. Возможно рассчитать такую же величину для кинетики в замкнутом объеме, дальнейшие преобразования универсальны.

$$\bar{A} = \frac{1}{2} R_x \left(-\frac{\bar{N}}{|\bar{N}|} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right) + R_q \left(-\frac{\bar{N}}{|\bar{N}|} + \begin{pmatrix} \bar{\alpha}^2 \\ 2\alpha\bar{\alpha} \\ \alpha^2 \end{pmatrix} \right).$$

R_x легко получить, вычтя уравнение для изотопа 36 а. е. м. из уравнения для изотопа 32 а. е. м.

$$R_x = \frac{A_{32} - A_{36}}{\alpha}.$$

R_q получается из уравнения для изотопа 34 а. е. м.:

$$R_q = \frac{A_{34} + \alpha\bar{\alpha}R_x}{Y} - \frac{1}{2} R_x.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Итак, предложен следующий алгоритм:

$$R_{\text{PA}} = -\tau \frac{dF_{\text{out}}}{dt} + F_{\text{in}} - F_{\text{out}}, \quad (2)$$

$$\bar{A} = \frac{d\bar{N}}{dt} - \bar{F}_{\text{in}} + \bar{F}_{\text{out}} + R_{\text{PA}} \frac{\bar{N}}{|\bar{N}|}, \quad (3)$$

$$R_x = \frac{A_{32} - A_{36}}{\alpha}, \quad (4)$$

$$R_q = \frac{A_{34} + \alpha\bar{\alpha}R_x}{Y} - \frac{1}{2} R_x. \quad (5)$$

Все это справедливо, если предположить:

– *быструю диффузию газа по объему реактора*. Принципиально, чтобы изотопные составы газа над поверхностью оксида и на входе в масс-спектрометр совпадали (реактор идеального смешения). Это одна из двух главных причин, почему мы работаем при низких ($<10^{-3}$ Торр) давлениях, когда длина свободного пробега молекул порядка размеров реактора максимизирует скорость диффузии;

– *остаточный вакуум по O_2 в масс-спектрометре и в системе откачки много меньше давления*

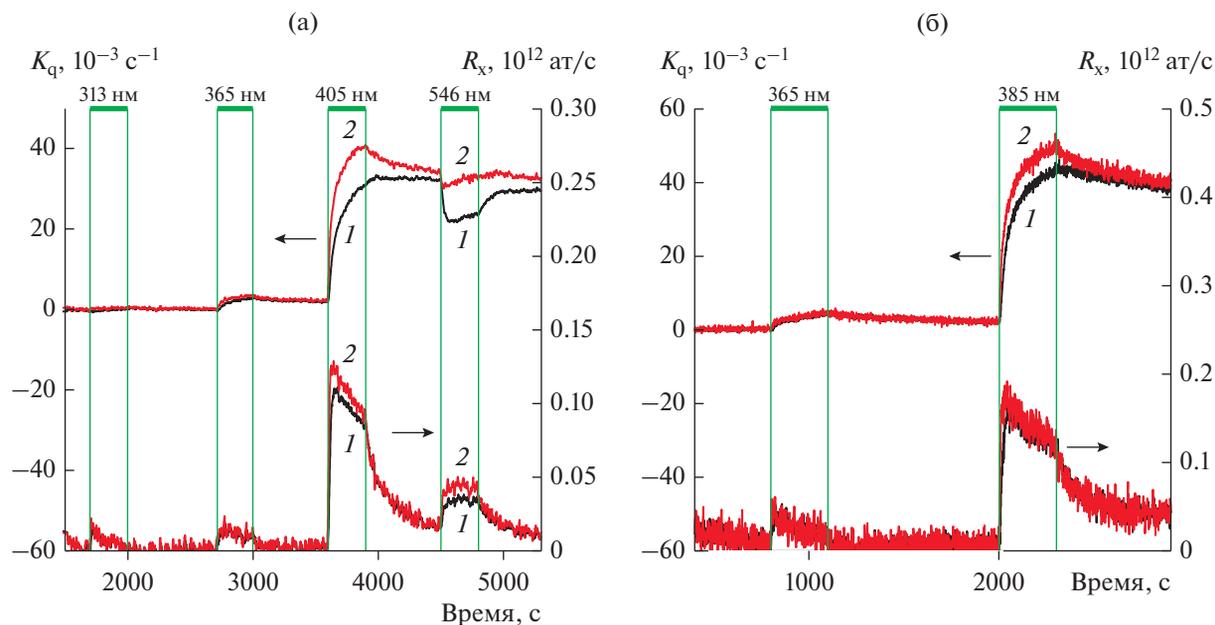


Рис. 3. а, б – Обработка кинетик, приведенных на рис. 2: 1 – по формулам из [3, 5] с использованием TiO_2 , 2 – по предложенному алгоритму, учитывающему фотоадсорбцию. Видно, что обработка по [3, 5] дает ложное падение скорости обмена при освещении при 546 нм (что вызывает сильную фотоадсорбцию).

в реакторе, что позволяет не учитывать обратные потоки;

– отсутствие фотодесорбции – $R_{PA} > R_{PD}$;

– образец оксида исходно содержит только кислород изотопа ^{16}O , что заложено в член (1,0,0) в формулах.

У нас на практике R_q обычно существенно больше R_x . Если $R_q \ll L$ и Y не стремится к нулю, то приближенно $R_q = \frac{A_{34}}{Y}$. Это эквивалентно ранее использованной упрощенной формуле в случае TiO_2 [3, 5].

“Константы скорости” обменов двух типов можно получить, разделив R_q и R_x на N : $K_{q,x} \equiv R_{q,x}/N$ [с⁻¹]. На графиках построены R_x и K_q . Такой выбор связан с тем, что разумно предположить (опираясь на механизм обмена для TiO_2), что R_x не зависит от давления, а R_q пропорциональна давлению, тогда R_x и K_q не зависят от рабочего давления и полученные скорости можно сравнить напрямую в экспериментах при разных давлениях.

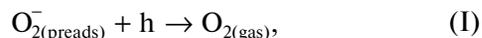
На рис. 3 показан результат обработки кинетик по формулам (2)–(5) (“новые” формулы), в сравнении со “старыми” формулами из [3, 5], в которых фотоадсорбцией пренебрегали. Хорошо

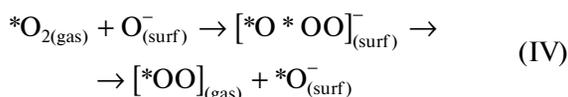
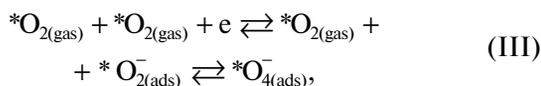
видна разница в кинетиках K_q в момент выключения освещения при 405 нм. По старым формулам кажется, что реакция на выключение света запаздывает, а после выключения скорость гомообмена не падает. По новым формулам, напротив, видно, что нарастание еще не закончилось, реакция на гашение света мгновенна и сразу начинается спад. При последующем освещении при 546 нм, вызывающем сильную фотоадсорбцию, скорость гомообмена K_q сильно падает во время освещения, если считать по старым формулам; форма падения практически повторяет скорость фотоадсорбции. По новым формулам K_q тоже понижается, но существенно меньше, и форма понижения не повторяет кинетику фотоадсорбции. Природа этого явления пока неясна.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реально, скорости гетеро- и гомообмена могут быть связаны различными способами со скоростями реальных процессов, происходящих на поверхности.

Рассмотрим примеры взаимодействия электронов и дырок на фотоактивированной поверхности ZnO с O_2 :





(*атомы O, перешедшие из газовой фазы).

Процесс (I) – фотодесорбция. Если это единственный процесс, то нарушается предположение об отсутствии десорбции и вычислять R_x и R_q бессмысленно. Вычисление R_{PA} даст отрицательную величину, равную скорости этого процесса.

Процесс (II) – фотоадсорбция. Если это единственный процесс, то в результате обработки R_{PA} даст скорость этого процесса, а R_x и R_q должны быть нулевыми.

Если процессы (I) и (II) идут одновременно, то: R_{PA} даст разность их скоростей, R_x будет равна удвоенной скорости процесса (I), а R_q должна остаться равной нулю.

Процесс (III) – это в чистом виде гомообмен. Он вносит вклад только в скорость R_q .

Процесс (IV) несколько сложнее. Рассмотрим два варианта его.

(IV)-1: обмен на одном центре, активируемый одним фотоном, однократен, а центров много. Тогда в начальный момент R_x равна скорости обмена, а R_q примет значение порядка R_x . По мере того как поверхность насыщается изотопом ^{18}O , R_x будет падать (при постоянной скорости процесса (IV)), а R_q будет стремиться к скорости процесса (IV). Когда поверхность полностью насытится изотопом ^{18}O , останется только скорость R_q .

(IV)-2: многократный обмен на одном центре от одного фотона (аналогично обмену на TiO_2 [3]). В этом случае первый цикл центра внесет вклад в скорость R_x , а последующие циклы центра будут давать вклад только в скорость R_q . В результате получается, что:

– R_x = скорость активации (количество центров в секунду, переходящих из состояния O_2^- в O^- за счет фотоактивации) в начальный момент; повторная фотоактивация того же центра вклада в R_x не даст;

– $R_q \approx$ частота циклов процесса (IV);

– $R_q/R_x \approx$ количество циклов на одном центре от его активации до дезактивации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный механизм разложения позволяет следить за изменением изотопного состава покрытия образца ZnO по R_x и наблюдать за скоростью каталитической пересборки молекул кислорода R_q . Эти скорости удобны для построения зависимостей (от давления, от состояния образца, от длины волны и интенсивности фотовозбуждения, температуры и т.д.). Сопоставляя R_x и R_q , можно судить о механизме обмена.

В предыдущей нашей работе [7] конечные формулы (2)–(5) были использованы для сравнения эффективности активации фотокатализатора ZnO в областях межзонного и экситонного поглощения. Приведенный в настоящей статье вывод и анализ системы уравнений, описывающих ФИО в системе O_2 –оксид цинка, позволяет количественно анализировать разнообразие каналов взаимодействия газовой фазы с поверхностью оксида и критически оценивать получаемые результаты.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00754).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрушкевич Т.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 152.
2. Слинко М.М., Макеев А.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 447.
3. Mikhaylov R.V., Lisachenko A.A., Titov V.V. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 44. P. 23332.
4. Titov V.V., Lisachenko A.A., Akopyan I.K., Labzovskaya M.E., Novikov B.V. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 11. P. 2134.
5. Titov V.V., Mikhaylov R.V., Lisachenko A.A. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 38. P. 21986.
6. Boreskov G.K., Muzykantov V.S. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1973. V. 213. № 1. P. 137.
7. Titov V.V., Lisachenko A.A., Labzovskaya M.E., Akopyan I.K., Novikov B.V. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 45. P. 27399.

Modeling of the Kinetics of Photoactivated O₂ Isotope Exchange O₂ ⇌ ZnO in a Flow-Through Reactor

V. V. Titov¹ and A. A. Lisachenko^{1, *}

¹*Department of Physics, Saint-Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya, 1, Saint-Petersburg, 198504 Russia*

**e-mail: a.lisachenko@spbu.ru*

We suggest a three channels model to represent the interaction of the O₂ gas with zinc oxide: 1) photoadsorption, 2) exchange in the gas phase (homo exchange), and 3) exchange of zinc oxide–gas (hetero exchange) during the photoactivated oxygen isotope exchange (POIE) in a flow-through reactor. Compared to the previous methods, the proposed one considers the photoadsorption as an increase in the rate of mixture renewal, eliminating the possible distortions of the time dependences of the calculated rates. The formulas are derived and the experimental data are processed on the example of POIE in the O₂–ZnO system under the illumination in the regions of interband and exciton absorption and in the region of absorption by the defects of the ZnO structure.

Keywords: photo induced oxygen isotope exchange, zinc oxide, photocatalysis, photoadsorption, photodesorption, flow-through mode, kinetic equations

УДК 541.145:547.533:546.711'824-31

РОЛЬ ДОПИРОВАНИЯ МАРГАНЦЕМ ПОЛЫХ СФЕР TiO_2 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОМ¹

© 2021 г. Y. Wei^a, P. Xu^a, T. Wei^a, L. Chen^a, X. Wang^b, S. Li^a, T. Guo^a, *, W. Li^a, **

^aKey Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, Institute of Industrial Ecology and Environment, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027 China

^bTechnology Innovation and Training Center, Polytechnic Institute, Zhejiang University, Hangzhou, 310015 China

*e-mail: tguo@zju.edu.cn

**e-mail: w_li@zju.edu.cn

Поступила в редакцию 06.03.2020 г.

После доработки 07.07.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

В последние два десятилетия фотокатализ активно изучали, поскольку он обладает свойствами сильного окислителя в умеренно мягких условиях проведения реакции. Кроме того, фотокатализ при облучении вакуумным ультрафиолетом (ВУФ) рассматривали как перспективный метод удаления летучих органических соединений. Однако остаточный озон может давать вторичное загрязнение. В настоящей работе полые сферы TiO_2 , допированные марганцем ($\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$), были применены для разложения остаточного озона, а также для промотирования удаления толуола при облучении ВУФ. Толуол использовали для оценки каталитической способности фотокатализаторов при облучении ВУФ. Физические и химические свойства катализаторов были охарактеризованы методами СЭМ, ТЭМ, рентгеновской дифрактометрии, БЭТ, РФЭС и УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения. Эти данные использовали для установления корреляции между свойствами фотокатализаторов и наблюдаемой активностью. Показано, что, благодаря кооперации между Mn и Ti, полые сферы $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ обладают отличной каталитической активностью. Предложен механизм удаления толуола под действием ВУФ.

Ключевые слова: допирование Mn, полые сферы TiO_2 , ВУФ облучение, удаление толуола, разложение озона

DOI: 10.31857/S0453881121010135

¹ Полная версия статьи на английском языке опубликована в “Kinetics and Catalysis”, 2021, № 1.

Role of Manganese Doping TiO₂ Hollow Spheres under Vacuum Ultraviolet Irradiation

Y. Wei¹, P. Xu¹, T. Wei¹, L. Chen¹, X. Wang², S. Li¹, T. Guo¹*, and W. Li¹**

¹Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, Institute of Industrial Ecology and Environment, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027 China

²Technology Innovation and Training Center, Polytechnic Institute, Zhejiang University, Hangzhou, 310015 China

*e-mail: tguo@zju.edu.cn

**e-mail: w_li@zju.edu.cn

In the past two decades, photocatalysis has been widely studied due to its strong oxidizing power and moderate reaction conditions. In addition, photocatalysis with vacuum ultraviolet (VUV) irradiation has been considered a promising method for volatile organic compounds removal. However, residual O₃ can cause secondary pollution. In this study, manganese doped TiO₂ hollow spheres (MnO₂/TiO₂) were applied to degrade the residual ozone as well as to promote removal of toluene under VUV irradiation. Toluene was used to evaluate the catalytic ability of the photocatalysts under VUV irradiation. SEM, TEM, XRD, BET, XPS and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy were used to determine physical and chemical properties of the catalysts in order to correlate these properties to the observed activities. The results obtained showed that through the cooperation between Mn and Ti, MnO₂/TiO₂ hollow spheres demonstrated excellent photocatalytic activity. The mechanism of toluene removal under VUV process was also proposed.

Keywords: Mn doping, TiO₂ hollow spheres, VUV irradiation, toluene removal, ozone decomposition

УДК 547.518:542.943'7

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООКТЕНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В 1,2-ЭПОКСИЦИКЛООКТАН

© 2021 г. Д. Р. Шангареев^а, Т. Н. Антонова^{а, *}, И. Г. Абрамов^а, Т. С. Сивова^а, А. С. Данилова^а

^а Ярославский государственный технический университет, Московский просп., 88, Ярославль, 150999 Россия

*e-mail: antonovtn@ystu.ru

Поступила в редакцию 14.11.2019 г.

После доработки 10.06.2020 г.

Принята к публикации 17.06.2020 г.

Исследованы закономерности жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в присутствии ряда катализаторов в сравнении с его инициированным окислением. Показано, что использование каталитической системы, включающей соединения молибдена, увеличивает содержание эпоксида в продуктах окисления в 1.5 раза при той же конверсии циклоолефина, что и при инициированном окислении.

Ключевые слова: катализ, каталитическая система, кинетика жидкофазного окисления, циклооктен, 1,2-эпоксициклооктан

DOI: 10.31857/S0453881121010093

В последние годы большое внимание исследователей и разработчиков методов получения циклоолефинов привлекает процесс селективного гидрирования циклодиенов, получаемых в ряде синтезов [1–7]. Гидрированные аналоги циклодиенов – соответствующие циклоолефины – представляют интерес для последующего получения на их основе производных различной функциональности. К ним относятся, прежде всего, эпоксиды – важнейшие продукты промышленного органического синтеза [8].

1,2-Эпоксициклооктан, получаемый на основе циклооктена, может быть использован для создания эпоксидных смол, которые имеют хорошие диэлектрические показатели, стабильны в широком интервале температур, а также отличаются высокой тепло- и атмосферостойкостью. Они находят применение в производстве лакокрасочных материалов, пленочных покрытий для радиоэлектроники и вычислительной техники. Кроме того, высокая реакционная способность 1,2-эпоксициклооктана позволяет использовать его для получения циклооктанона, циклооктанола, 1,2-циклооктандиола и далее пробковой (1,8-октандиовой, субериновой, гександикарбоновой) кислоты как исходного продукта для получения

пластификаторов, придающих изделиям из пластмасс морозостойкость [9].

Как известно из литературных источников [10, 11], для получения 1,2-эпоксициклооктана на основе циклооктена можно использовать окислители различной природы – органические гидропероксиды, надкислоты, пероксид водорода, а также молекулярный кислород.

При жидкофазном окислении циклооктена молекулярным кислородом (в отличие от циклогексена и других циклоолефинов) 1,2-эпоксициклооктан образуется в качестве основного продукта реакции и его выход достигает 65–70% [11–14]. По-видимому, это объясняется тем, что циклооктен является алициклическим углеводородом со средним размером цикла. В тесном цикле средней величины в результате трансаннулярных, а также питчеровских взаимодействий [9] двойная связь циклооктена напряжена, регидризована, а соседняя с ней α -C–H-связь ослаблена, что и определяет относительно высокий выход эпоксида по сравнению с циклогексеном. Тем не менее наряду с эпоксидом в продуктах окисления циклооктена образуются и нежелательные побочные продукты: пероксидные и карбонильные соединения, включая корковый альдегид [15], а также карбоновые кислоты.

С целью оценки возможности повышения выхода 1,2-эпоксициклооктана в настоящей работе изучены кинетические закономерности процесса окисления циклооктена молекулярным кислородом.

Обозначения: ГПТБ – гидропероксид *трет*-бутила, N-ГФИ – N-гидроксифтальмид, ПБ – пероксид бензоила, ГПК – гидропероксид кумола.

дом в присутствии ряда катализаторов в сопоставлении с его инициированным окислением.

Применение катализаторов в химической технологии, как известно, способствует не только ускорению процесса, но и направляет его течение в сторону образования целевых продуктов. Использование катализаторов с ярко выраженной регулирующей функцией упрощает схему выделения целевых продуктов из реакционной смеси и обеспечивает высокую степень их чистоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклооктен с содержанием основного вещества не менее 98% получали селективным гидрированием 1,5-*цис,цис*-циклооктадиена. Условия гидрирования и чистота полученного циклооктена приведены в работе [1]. Перед использованием в реакции окисления циклооктен очищали, испаряя в токе азота ($T_{пл} = 261.2 \text{ К}$, $T_{кип} = 411.2 \text{ К}$, $\rho_4^{20} = 0.8472$, $n_d^{20} = 1.4698$).

В качестве инициаторов окисления использовали индивидуальные соединения. Гидропероксид *трет*-бутила (ГПТБ, ТУ 6-01-463-80) дополнительно очищали от примесей *трет*-бутилового спирта перегонкой на лабораторной ректификационной колонке со стеклнной насадкой (массовая доля основного вещества составила 98–100%, $T_{кип} = 319 \text{ К}/2.27 \text{ кПа}$, $\rho_4^{20} = 0.8930$, $n_d^{20} = 1.4013$). *N*-гидроксифталимид (Н-ГФИ) и пероксид бензоила (ПБ) произведены фирмой “Alfa Aesar” с чистотой 97–98%. Гидропероксид кумола (ГПК, МРТУ-38-25-86) очищали от примесей через натриевую соль (содержание основного вещества 98–100%, $T_{кип} = 333 \text{ К}/0.026 \text{ кПа}$, $\rho_4^{20} = 1.061$).

В качестве катализаторов применяли стеарат кобальта (ТУ 2494-02-53904859-01), резинат марганца (ТУ 6-09-4659-78), гептамолибдат аммония (ГОСТ 3765-78) и пропандиолат молибдена, предоставленный ПАО “Нижнекамскнефтехим”.

Окисление циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан осуществляли в отсутствие растворителей при атмосферном давлении на волюмометрической установке замкнутого типа в реакторе типа “утка”, а также в проточной системе в термостатированном реакторе (моделирующем реактор идеального смешения), снабженном мешалкой, термометром, диффузором для подачи кислорода и обратным холодильником с каплеотбойником.

Опыты оценивали по количеству поглощенного кислорода и содержанию в реакционной смеси продуктов реакции, которые анализировали химическими и инструментальными методами (по-

тенциометрией, газожидкостной хроматографией (ГЖХ), ИК-спектроскопией).

Метод ГЖХ использовали для количественного определения исходного циклооктена, целевого эпоксида и циклооктена на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2 (СКБ “Хроматэк”, Россия), снабженном капиллярной колонкой CR-5 (30 м × 0.32 мм), заполненной в качестве жидкой фазы смесью 5% фенил- и 95% диметилэпоксидоксана (толщина пленки 0.5 мкм). Температура испарителя 493 К, температура колонки 343–433 К, скорость подъема температуры 10 град/мин, скорость газа-носителя (азота) 60 см³/мин. Содержание исследованных веществ рассчитывали по методу внутреннего стандарта, которым служил 1-гептанол. Относительная погрешность ГЖХ-анализа не превышала 5.0%.

Наличие в продуктах окисления карбонильных соединений определяли методом потенциометрического титрования по разработанной нами методике [16], позволяющей анализировать их в присутствии эпоксидов.

Целевой эпоксид циклооктена после выделения идентифицировали методом ¹H ЯМР-спектроскопии на приборе Bruker DRX-400 (Германия) в ДМСО-*d*₆ при 30°C. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в протонных спектрах ($\Delta\delta\text{H} = 2.50 \text{ м. д.}$), а в качестве маркера – сигнал тетраметилсилана.

1,2-Эпоксициклооктан. ¹H ЯМР-спектр (400 МГц, DMSO-*d*₆), δ , м. д.: 0.67–0.80 (м, 1H), 1.20–1.40 (м, 3H), 1.80–1.95 (м, 1H), 2.65–2.75 (м, 1H), 2.80 (br. s., 2H), 4.84 (d, $J = 10.26 \text{ Hz}$, 1H), 4.95 (s, 1H), 4.99 (s, 1H), 5.36–5.51 (м, 1H), 5.90–5.98 (м, 1H), 6.17 (dd, $J = 5.13, 2.69 \text{ Hz}$, 1H).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс жидкофазного инициированного окисления циклооктена молекулярным кислородом в целевой эпоксид, как показано ранее [14] и подтверждается нами, протекает по радикально-цепному механизму. Он затормаживается при использовании ингибиторов различной природы, а именно, ионола (2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метилфенола) и стабильного нитроксильного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила) (рис. 1).

Начальная скорость окисления (W_0), полученная графическим дифференцированием кинетических кривых расходования циклооктена (рис. 1), определяется природой инициатора, заметно возрастающая по сравнению с неинициированным окислением (табл. 1).

Как видно из данных, представленных в табл. 1, инициированное окисление циклооктена проте-

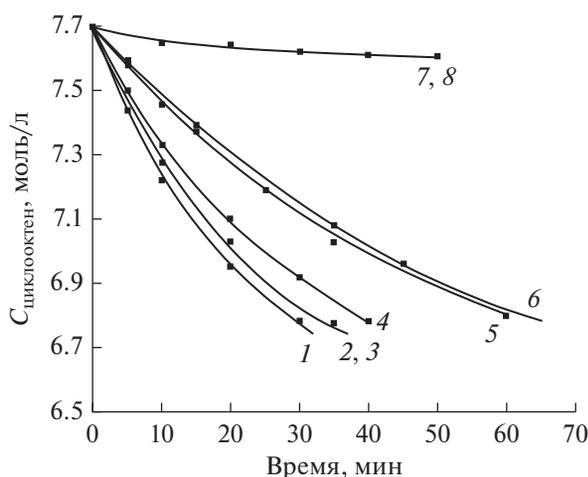


Рис. 1. Кинетические кривые расходования циклооктена в процессе инициированного окисления в зависимости от природы и концентрации инициатора, моль/л: 1 – ПБ (0.03), 2 – ГПТБ (0.06), 3 – N-ГФИ (0.06), 4 – ПБ (0.02), 5 – ГПТБ (0.03), 6 – без инициатора. Ингибированное окисление: 7 – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, 8 – 2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метилфенол. $C_{\text{инг}} = 0.01$ моль/л, $C_{\text{ПБ}} = 0.03$ моль/л, 398 К.

кает не селективно и выход целевого эпоксида в расчете на превращенный циклооктен составляет 50–62 мол. % при степени его превращения 12%. В качестве побочных продуктов образуются гидропероксид циклооктена, циклооктенон и кислоты.

Образование кетонов в радикально-цепном процессе окисления углеводов обычно связывают с атакой образующегося гидропероксида алкильными радикалами R^* , что особенно характерно для вторичных гидропероксидов [17]. Дальнейшее окисление ненасыщенного кетона при повышенных температурах приводит к образованию кислот, преимущественно пимелиновой. Эту кислоту, выделенную из продуктов окисления циклооктена, идентифицировали по температуре ее плавления и на основании данных потенциометрического титрования. Кинетические кривые накопления целевого эпоксида циклооктена и побочных продуктов в процессе окисления циклооктена в проточном реакторе в присутствии гидропероксида кумола как инициатора при температуре 393 К показаны на рис. 2.

Таблица 1. Составы продуктов инициированного окисления циклооктена и при проведении процесса в присутствии молибденсодержащей каталитической системы (степень превращения циклооктена 12%, 398 К)

Инициатор ($C_{\text{иниц}}$, моль/л)	Начальная скорость окисления ($W_0 \times 10^2$, моль л^{-1} мин^{-1})	Состав продуктов, мас. д. %				Время, мин	Выход*, мол. %	
		эпоксид	гидропероксид	кетон	кислота			
Инициированное окисление								
–	–	1.68	7.10	1.56	1.32	1.05	55	52.70
ПБ	0.01	2.00	6.50	1.84	1.12	0.82	60	48.20
	0.015	2.90					50	
	0.02	4.24					40	
	0.03	5.10					30	
ГПТБ	0.03	1.68	7.20	1.68	1.30	1.12	60	52.10
	0.06	4.68	8.30	2.01	0.97	0.65	35	61.50
N-ГФИ	0.06	4.68	7.10	2.19	1.25	1.10	35	52.70
Каталитическое окисление								
каталитическая система								
инициатор	катализатор							
N-ГФИ (0.03 моль/л)	гептамолибдат аммония (0.001 моль/л)	10.80	0.31	0.90**	0.43		25	80.10
ГПТБ (0.03 моль/л)		12.45	0.25	1.15**	0.48		30	92.40

* В расчете на прореагировавший циклооктен (селективность процесса).

** Спирт (циклооктенон).

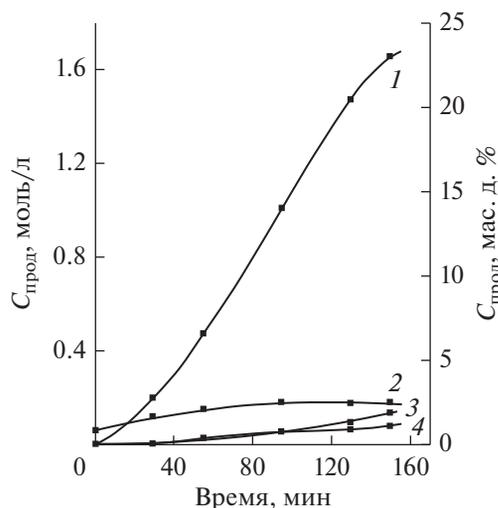


Рис. 2. Кинетические кривые накопления продуктов инициированного окисления циклооктена, моль/л: 1 – эпоксициклооктан, 2 – гидропероксид циклооктена, 3 – пимелиновая кислота, 4 – циклооктенон. Инициатор – ГПК (0.06 моль/л), 393 К.

В настоящей работе изучено каталитическое окисление циклооктена, где в качестве катализаторов применяли соединения кобальта и марганца – типичные катализаторы реакции жидкофазного окисления. Использование стеарата кобальта при указанной концентрации увеличивает скорость окисления в той же мере, что и использование инициаторов процесса (рис. 3), но приводит к значительному снижению содержания эпоксида

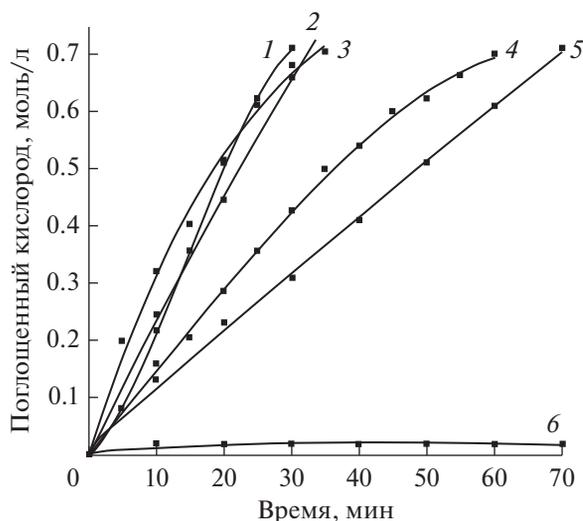


Рис. 3. Влияние природы катализатора на процесс окисления циклооктена молекулярным кислородом, моль/л: 1 – каталитическая система ГПТБ (0.06)–гептамолибдат аммония (0.001), 2 – стеарат кобальта (0.01), 3 – ГПТБ (0.06), 4 – гептамолибдат аммония (0.001), 5 – пропандиолат молибдена (0.001), 6 – пропандиолат молибдена (0.001)–ингибитор 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (0.01), 398 К.

в продуктах окисления с одновременным повышением содержания кислот (табл. 2).

При использовании соединений молибдена как органических, так и неорганических (пропандиолат молибдена, гептамолибдат аммония) в качестве катализаторов окисления сохраняется радикально-цепной механизм окисления (рис. 3, кривая б) и по-

Таблица 2. Количественные показатели процесса окисления циклооктена в зависимости от природы катализатора (степень превращения циклооктена 12%, 398 К)

Каталитическая система	C , моль/л	$W_{эф} \times 10^2$, моль л ⁻¹ мин ⁻¹	Содержание эпоксида, мас. д. %	Содержание кислот, мас. д. %	Время реакции, мин
ГПТБ	0.06	2.60	8.30	0.65	35
Стеарат Со	0.01	2.30	4.58	3.45	30
Резинат Мп	0.01	1.94	5.20	2.87	35
Пропандиолат Мо	0.001	0.90	10.20	0.39	70
Гептамолибдат аммония	0.001	1.45	10.30	0.30	60
ГПТБ–гептамолибдат аммония	0.03 0.001	2.40	12.45	0.48	30

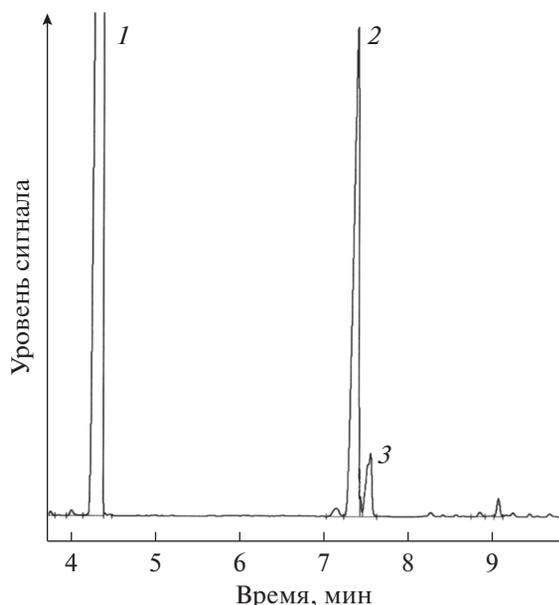


Рис. 4. ГЖ-хроматограмма продуктов жидкофазного окисления циклооктена, полученных в присутствии каталитической системы ГПТБ (0.03 моль/л) — пропандиолат молибдена (0.001 моль/л): 1 — циклооктен, 2 — 1,2-эпоксициклооктан, 3 — циклооктенол.

вышается содержание эпоксида циклооктена в продуктах окисления практически в 1.2 раза до 10.2 мас. д. % по сравнению с инициированным окислением (8.3 мас. д. %) при той же степени превращения циклооктена (табл. 2), но без повышения скорости процесса окисления (рис. 3, кривые 4 и 5).

Установлено, что применение в процессе окисления циклооктена каталитической системы, включающей наряду с соединением молибдена дополнительно инициатор окисления (в частности, гидропероксид *трет*-бутила), способствует

росту скорости процесса (рис. 3, кривая 1) и дальнейшему повышению содержания эпоксида в продуктах окисления до 12.5 мас. д. %, т.е. в 1.5 раза по сравнению с инициированным окислением. Выход эпоксида на превращенный циклооктен при его окислении в присутствии каталитической системы гептамолибдат аммония—ГПТБ повышается до 92 мол. % (табл. 1).

Согласно полученным экспериментальным данным, содержание циклооктена в продуктах окисления по отношению к образующемуся целевому эпоксиду не превышает 5–7% (рис. 4).

В процессах жидкофазного окисления углеводородов молекулярным кислородом селективность образования целевого продукта (выход на превращенный углеводород) во многом определяется степенью превращения исходного соединения. Данные, представленные в табл. 3, показывают, что при увеличении степени превращения циклооктена от 5.4 до 24.5% содержание эпоксида в продуктах его каталитического окисления молекулярным кислородом растет, а селективность образования эпоксида непрерывно снижается с 88.7 до 84.4 мол. %. В этой связи для сохранения высокой селективности образования эпоксида на уровне 85–86 мол. % становится целесообразным ограничить конверсию циклооктена в пределах 18–20%.

Таким образом, изучены кинетические закономерности жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан и предложена каталитическая система, позволяющая обеспечить высокий выход целевого продукта на превращенный циклооктен.

Таблица 3. Влияние степени превращения циклооктена на селективность образования эпоксида в процессе жидкофазного окисления в присутствии молибденсодержащей каталитической системы ГПТБ (0.03 моль/л)—пропандиолат молибдена (0.001 моль/л), 398 К

Время реакции, мин	Содержание эпоксида, мас. д. %	Выход эпоксида на загруженный циклооктен, мол. %	Селективность образования эпоксида, мол. %	Степень превращения циклооктена, %
20	5.5	4.8	88.7	5.4
45	13.8	12.0	86.0	14.0
55	17.8	15.5	85.1	18.2
65	23.2	20.7	84.4	24.5

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Копушкина Г.Ю., Абрамов И.Г.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 266.
2. *Бермешев М.В., Антонова Т.Н., Шангареев Д.Р., Данилова А.С., Пожарская Н.А.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 5. С. 580.
3. *Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Ильин А.А., Чиркова Ж.В.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 46.
4. *Behr A., Manz V., Lux A., Ernst A.* // Catal. Lett. 2013. V. 143. № 3. P. 241.
5. Пат. 1577281РФ, 1997.
6. *Уалиханова А., Темирбулатова А.Е., Майлюбаев Б.Т.* // Нефтехимия. 1990. Т. 30. № 4. С. 458.
7. *Zou J.-J., Zhang X., Kong J., Wang L.* // Fuel. 2008. V. 87. P. 3655.
8. *Сулимов А.В., Овчарова А.В., Флид М.Р., Леонтьева С.В.* // Национальная ассоциация ученых. 2014. № 4. С. 97.
9. *Антонова Т.Н.* Алициклические соединения со средним размером цикла. Окислительные превращения. Реакционная способность. Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing GmbH & Co, 2011. С. 128.
10. *Bäckvall J.E.* Modern Oxidation Methods. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2010. 465 p.
11. *Кучер Р.В., Тимохин В.И., Шевчук И.П.* Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов. Киев: Наук. думка, 1986. 160 с.
12. *Филиппова Т.В., Блюмберг Э.А.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 6. С. 1017.
13. *Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И.* // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. № 11. С. 1822.
14. *Рубайло В.Л., Маслов С.А.* Жидкофазное окисление непредельных соединений. М.: Химия, 1989. С. 224.
15. *Могилевич М.М., Плисс Е.М.* Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия, 1990. 240 с.
16. *Козлова О.С., Яськина В.Г., Машина С.А., Антонова Т.Н.* // Вестн. ЯГТУ. 1999. № 2. С. 59.
17. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзуз З.К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. С. 375.

Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Cyclooctene to 1,2-Epoxyoctane by Molecular Oxygen

D. R. Shangareev¹, T. N. Antonova¹*, I. G. Abramov¹, T. S. Sivova¹, and A. S. Danilova¹

¹Yaroslavl State Technical University, Moskovsky pr., 88, Yaroslavl, 150023 Russia

*e-mail: antonovtn@ystu.ru

The regularities of the liquid-phase oxidation of cyclooctene with molecular oxygen in the presence of a number of catalysts are investigated in comparison with its initiated oxidation. It is shown that the use of a catalytic system containing molybdenum compounds increases the epoxide content in the oxidation products by a factor of 1.5 at the same cycloolefin conversion as in initiated oxidation.

Keywords: catalysis, catalytic system, kinetics of liquid-phase oxidation, cyclooctene, 1,2-epoxyoctane

УДК 541.128:546.262.3-31:546.655*93-31

АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО КИСЛОРОДОМ В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА

© 2021 г. А. Н. Ильичев^a, * М. Я. Быховский^a, З. Т. Фаттахова^a, Д. П. Шашкин^a, В. Н. Корчак^a^a ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ilichev-alix@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2019 г.

После доработки 19.08.2020 г.

Принята к публикации 29.08.2020 г.

Катализаторы 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y синтезированы на основе оксидов CeO₂, PrO₂ и твердых растворов Ce_{1-x}Pr_xO_y с $x = 0.2, 0.5$ и 0.8 . Высокодисперсный оксид меди содержится в катализаторах 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y. При взаимодействии с носителями он образует активный кислород, который участвует в хемосорбции СО и низкотемпературной реакции окисления СО в присутствии водорода. Наибольшая величина конверсии СО в избытке H₂ ($\gamma_{\max}(T)$), близкая к 100%, получена при температурах 120–160°C на катализаторе 5%CuO/CeO₂. При модифицировании CeO₂ катионами Pr, образец 5%Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y, она понижается до 65% при 220°C из-за увеличения прочности связи кислорода в медьсодержащих центрах. На образце 5%CuO/PrO₂ максимальная конверсия СО (93%) зафиксирована при 200°C. При модифицировании PrO₂ катионами Ce активность катализаторов 5%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y и 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y не превышает таковую для 5%CuO/PrO₂. С помощью метода ТПД изучены формы адсорбции СО и СО₂ на образцах 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y. В области 170–500°C наблюдается десорбция кислорода носителей образцов 5%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y и 5%CuO/PrO₂. Обсуждаются особенности протекания реакции на катализаторах 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y. С учетом свойств комплексов СО, образующихся на медьсодержащих центрах окисления и адсорбции, рассмотрено их участие в реакции низкотемпературного окисления в водороде.

Ключевые слова: оксиды, твердые растворы, низкотемпературное окисление СО в смеси СО + O₂ + H₂**DOI:** 10.31857/S0453881121010032

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы превращают энергию химической реакции окисления водорода кислородом воздуха в электрическую и не загрязняют окружающую среду. В перспективе они могут найти широкое применение в автомобилестроении и теплоэнергетике. В промышленности водород

производят из органического сырья. Он содержит около 2% оксида углерода, который понижает эффективность работы топливных элементов. Высокий коэффициент полезного действия генерации электроэнергии достигается в топливных элементах с платиновыми электродами при концентрации оксида углерода ниже 10 м. д., а для биметаллических систем PtRu – ниже 100 м. д. [1]. Водород может быть очищен от СО адсорбционным методом, с помощью мембран, а также в результате реакции $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и селективного окисления $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ в избытке водорода. Селективное окисление, протекающее при низких температурах – наиболее перспективный метод удаления из водорода следов СО [2]. Выделяют три группы катализаторов для этой реакции: 1) системы с нанесенными благородными металлами, такими как Pt, Pd, Ir, Ru и Rh; 2) нанокатализаторы, содержащие Au; 3) оксидные системы с переходными металлами – Co, Cr, Cu, Ni, Zn, нанесенными на оксиды с различными кислотными и основными свойствами – MgO, La₂O₃, SiO₂–Al₂O₃, CeO₂, CeZrO₂. Интерес к третьей группе обусловлен низкой стоимостью ката-

Сокращения и обозначения: ТПВ-H₂ – термопрограммированное восстановление водородом; ТПД – термопрограммированная десорбция; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; γ – конверсии СО, %; β – конверсия O₂, %; $N_{\text{CO}_2}^{\text{дес}}$ – количество десорбированного СО₂; $N_{\text{CO}}^{\text{дес}}$ – количество десорбированного СО; $N_{\text{CO}+\text{CO}_2}^{\text{дес}}$ – общее количество десорбированного газа; L – размер кристаллитов; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность; N_{H_2} – суммарное количество поглощенного водорода на квадратном метре оксида; N_{p} – рассчитанное количества водорода, необходимого для восстановления оксида меди в образце; V_{H_2} – скорость расходования кислорода в реакции с водородом; V_{CO} – скорость расходования кислорода в реакции с оксидом углерода.

лизаторов по сравнению с таковой для первой и второй групп. Среди оксидных систем наибольшее внимание привлекает $\text{CuO}-\text{CeO}_2$, не уступающий по активности катализаторам из 1 и 2 групп. Уникальность оксидной системы $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ связывают с ее способностью запасать кислород, быстрым восстановлением в парах $\text{Ce}^{4+}-\text{Ce}^{3+}$ и синергическим $\text{Cu}-\text{Ce}$ -взаимодействием. Эти свойства отвечают за высокую активность кислорода катализатора [3], хемосорбцию и окисление CO кислородом на катионах Cu^+ при низких температурах [4, 5]. Однако все еще не решена проблема, связанная с относительно узким температурным окном для полной конверсии CO на $\text{CuO}-\text{CeO}_2$.

Недавно в [6–10] было показано, что температурный интервал окисления CO в реакциях $\text{CO} + \text{O}_2$ на $\text{M}-\text{CeO}_2$ и $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ на $\text{CuO}/\text{M}-\text{CeO}_2$ может быть расширен в низкотемпературную область при модифицировании оксида церия переходными и редкоземельными металлами (M). При изучении свойств твердых растворов, содержащих переходные металлы, в этих реакциях обнаружено, что наилучшими модификаторами являются оксиды Mn и Fe, которые повышают активность катализаторов в результате увеличения подвижности кислорода в образующихся кислородных вакансиях в CeO_2 [6, 7, 10]. Другое поведение демонстрируют твердые растворы, в состав которых входят редкоземельные металлы. Среди них празеодим в $\text{Pr}-\text{CeO}_2$ и $\text{Pr}_{0.1}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$ обеспечивает наиболее высокую активность катализаторов в реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ также за счет увеличения подвижности кислорода [8, 9]. Однако в процессе селективного окисления CO кислородом в присутствии водорода активность катализаторов $\text{CuO}/x\text{PrCeO}_2$ ($x = 5, 10$ и 15) понижается при возрастании содержания Pr по сравнению с таковой для образца CuO/CeO_2 [11]. Учитывая данные работ [3, 7], интерес представляют разбавленные твердые растворы с содержанием ионов празеодима $x \leq 1$, при котором ожидаемо образование в CeO_2 вакансий с активным кислородом, участвующим в низкотемпературном окислении CO .

Для проверки этого предположения в настоящей работе изучено влияние катионов празеодима в структуре носителя оксида церия на каталитические свойства медноцериевых катализаторов $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$, с $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ и 1.0 в реакции окисления CO кислородом в избытке водорода. Об активности образцов в реакции судили по зависимостям конверсии CO в CO_2 от температуры при сопоставлении их с таковой для образца $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$, ранее показавшим наилучшие свойства в окислении CO кислородом катализатора при 20°C и в селективном окислении CO в ряду исследованных образцов ($0.25-10\%$) CuO/CeO_2 [5, 12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители $\text{CeO}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$, с $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ и 1 получали из гидроксидов, которые осаждали при добавлении растворов солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и их смесей в соответствующих соотношениях в раствор аммиака при pH 10. Осадки промывали в дистиллированной воде и высушивали при 150°C на воздухе. Далее гидроксиды разлагали при нагревании со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 150 до 500°C и выдерживали при температуре 500°C в течение 30 мин. После термообработки носители пропитывали при 20°C раствором азотнокислой меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в такой концентрации, чтобы содержание CuO в готовом продукте составляло 5 мас. %. Затем образцы сушили, прогревали на воздухе, повышая температуру до 500°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, и выдерживали при 500°C в течение 1 ч.

Удельную поверхность образцов находили методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Дифрактограммы записывали на приборе ДРОН-3М (“Буревестник”, Россия) в диапазоне углов 2θ от 8° до 90° . Фазовый состав и параметры решетки определяли, сопоставляя полученные дифрактограммы с данными из международной картотеки JCPDS [13]. Средний размер кристаллитов оценивали по формуле Дебая–Шерера для линии с максимальной интенсивностью. По линиям дифрактограммы образца вычисляли параметры элементарной ячейки и рассчитывали их среднюю величину [14].

Реакцию окисления CO 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 прокачивали в токе кислорода при 500°C в течение 20 мин. Затем реактор охлаждали до 40°C и заменяли поток кислорода на реакционную смесь с объемным составом 98% H_2 , 1% CO и 1% O_2 . Смесь подавали в реактор со скоростью 20 мл/мин. Активность катализатора оценивали по конверсии CO в CO_2 при разных температурах. Температуру повышали ступенчато с шагом 20°C . Продукты реакции разделяли на колонках с молекулярными ситами 13X и силикагелем и регистрировали с помощью детектора по теплопроводности на хроматографе Кристалл 2000 М (“Хроматэк”, Россия). Конверсии CO (γ , %) и O_2 (β , %) определяли из отношений

$$\gamma = ([\text{CO}]_{\text{нач}} - [\text{CO}]_{\text{кон}}) / [\text{CO}]_{\text{нач}} \times 100\%$$

и

$$\beta = ([\text{O}_2]_{\text{нач}} - [\text{O}_2]_{\text{кон}}) / [\text{O}_2]_{\text{нач}} \times 100\%,$$

исходя из концентраций $[\text{CO}]_{\text{нач}}$, $[\text{CO}]_{\text{кон}}$ и $[\text{O}_2]_{\text{нач}}$, $[\text{O}_2]_{\text{кон}}$ на входе и на выходе из реактора.

Взаимодействие образцов с водородом изучили методом ТПВ-Н₂ в потоке смеси 6% Н₂ с Ar (30 мл/мин) при нагревании образца со скоростью 5°С/мин в области от 30 до 700°С. Навеску образца 100 мг помещали в U-образный реактор, прокачивали в потоке кислорода при 500°С в течение 10 мин, охлаждали до 30°С, заменяли поток кислорода на водородную смесь и регистрировали профиль ТПВ-Н₂, используя детектор по теплопроводности. Количество поглощенного водорода определяли по площади пика ТПВ, сопоставляя ее с соответствующей величиной, полученной для стандарта (NiO). Образующуюся при восстановлении оксидов воду удаляли с помощью поглотителя Mg(Cl₄)₂. Ловушку с поглотителем устанавливали между реактором и детектором. Перед опытом поглотитель обезвоживали в вакууме при $P = 0.1$ Па и $T = 150^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Адсорбцию и окисление СО исследовали методом ТПД СО в вакууме. Навеску образца 100 мг предварительно вакуумировали при 20°С, прогревали при температуре 500°С и остаточном давлении 10^{-4} Па в течение 1 ч, после чего напускали в реактор кислород до давления $P = 3 \times 10^2$ Па и выдерживали в течение 20 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры и вакуумировали. Полученный катализатор далее называется **окисленным**. После этого на нем при 20°С в течение 10 мин адсорбировали СО при $P = 3.3 \times 10^3$ Па, откачивали газ в течение 20 мин и записывали профили ТПД СО в условиях постоянного вакуумирования при скорости нагрева образца 10°С/мин. Изменение давления в профиле ТПД отражает зависимость скорости десорбции (\dot{w}) от температуры (T). Давление регистрировали манометром Пирани с автоматической записью показаний [15]. Чтобы разделить на кривой ТПД пики десорбции СО и продукта окисления СО₂, диоксид углерода вымораживали в U-образной ловушке, размещенной между образцом и манометром и охлаждаемой жидким азотом. Такая методика позволяла регистрировать профили совместной десорбции СО + СО₂ и, отдельно, десорбции СО, а вычитая второй профиль из первого, получать кривую десорбции СО₂. Количество десорбированного СО₂ ($N_{\text{CO}_2}^{\text{дес}}$) определяли по давлению СО₂ после его размораживания, а количество десорбированного СО ($N_{\text{CO}}^{\text{дес}}$) рассчитывали с помощью уравнения баланса: $N_{\text{CO}}^{\text{дес}} = N_{\text{CO}+\text{CO}_2}^{\text{дес}} - N_{\text{CO}_2}^{\text{дес}}$. При проведении расчета исходили из общего количества десорбированного газа ($N_{\text{CO}+\text{CO}_2}^{\text{дес}}$), найденного в отдельном ТПД-опыте в замкнутом реакторе без вакуумирования. Точность определения $N_{\text{CO}+\text{CO}_2}^{\text{дес}}$ и $N_{\text{CO}}^{\text{дес}}$ соответствовала точности измерения давления газа и составляла 20%. Продукты десорбции

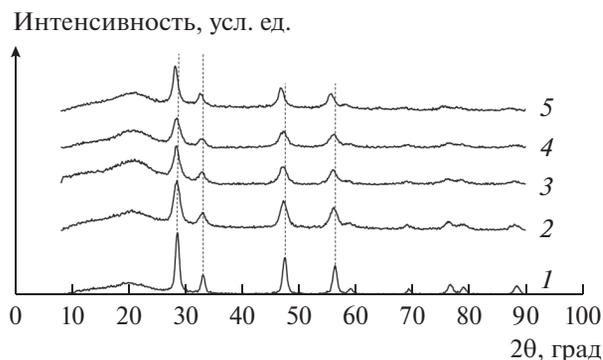


Рис. 1. Дифрактограммы образцов CeO₂ (1), Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y (2), Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y (3), Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y (4) и PrO_y (5).

также анализировали на масс-спектрометре МХ-7303 (СССР) методом отбора пробы через капилляр; СО, СО₂ и О₂ регистрировали по ионным пикам масс-спектров 28, 44 и 32 а.е. м. соответственно.

Для проведения адсорбционных исследований газы СО и О₂ получали в вакуумных условиях по методикам, описанным в руководстве [16]. Для устранения неконтролируемых примесей газы СО и О₂ вводили на образец через ловушку, охлаждаемую жидким азотом.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристики образцов

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов Ce_{1-x}Pr_xO_y с $x = 0-1$. Из дифрактограмм 1-5 видно, что образцы имеют кубическую модификацию (К) [13, 17]. При повышении содержания Pr в образцах рефлексы смещаются в область меньших значений углов 2θ из-за увеличения параметра решетки a (Å) элементарной ячейки куба. На рис. 2 приведена зависимость a от x . Величина a изменяется от 5.41 Å для кубической структуры CeO₂ до 5.47 Å для кубической структуры Pr₆O₁₁. Рост значения a с повышением x свидетельствует об образовании твердых растворов, в которых присутствуют катионы Pr³⁺ и Pr⁴⁺.

Из табл. 1 следует, что с возрастанием содержания Pr в Ce_{1-x}Pr_xO_y от нуля до $x = 0.8$ удельная поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) сокращается от 120 до 13 м²/г, размер кристаллитов (L) увеличивается от 5 до 15 нм. Образец PrO_y имеет поверхность 40 м²/г и $L = 10$ нм. Нанесение оксида меди уменьшает удельную поверхность твердых растворов на 5-20% и не влияет на размер кристаллитов. Дифрактограммы образцов 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y аналогичны таковым для носителей Ce_{1-x}Pr_xO_y. Отсутствие в них рефлексов оксида CuO свидетельствует о его высокой дисперсности. Взаимо-

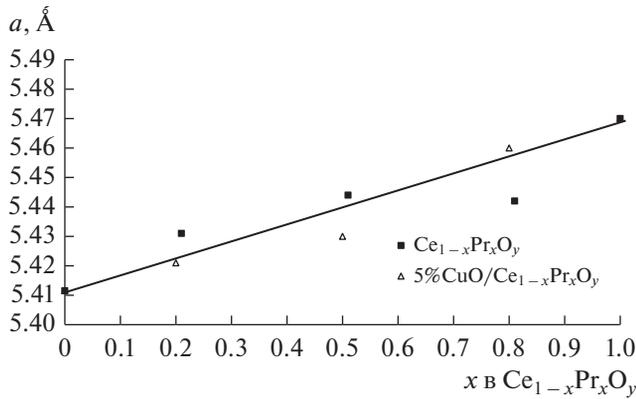


Рис. 2. Изменение параметра решетки a (Å) от содержания празеодима x в образцах $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ и $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$.

действие оксида меди с носителем не меняет зависимость параметров элементарной ячейки носителей от величины x (рис. 2).

Влияние содержания Pr на свойства кислорода в $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ и $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ было исследовано методом ТПВ-Н₂.

Термопрограммированное восстановление водородом образцов $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ и $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$

На рис. 3 приведены профили ТПВ-Н₂ предварительно окисленных образцов $Ce_{1-x}Pr_xO_y$. Для оксида церия характерен широкий профиль поглощения водорода в области 300–600°C с максимумами при $T_{max} = 325, 400$ и $530^\circ C$ (профиль 1). Природа низкотемпературного пика при $325^\circ C$ неясна. Вероятно, его следует отнести к поглощению водорода на дефектных структурах. Поглощение Н₂ при $400^\circ C$ связывают с восстановлением поверхности, а пик при $530^\circ C$ соответствует

образованию нестехиометрического оксида [18]. Суммарное количество поглощенного водорода на квадратном метре оксида (N_{H_2}) определяли как отношение количества поглощенного водорода одним граммом катализатора к величине его удельной поверхности. Как видно из табл. 1, для CeO_2 оно составляет 0.1×10^{-4} моль/м². Так как окисление водорода кислородом из объема оксида CeO_2 протекает при $T > 700^\circ C$, то эту величину следует отнести к окислению водорода кислородом поверхности [18, 19]. В профилях смешанных оксидов $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$, $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ и $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$, как и в профиле 5 оксида PrO_y, пики поглощения Н₂ также расположены в интервале от 300 до $600^\circ C$. Профиль 2 образца $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ содержит три пика при 353, 443 и $512^\circ C$. В профиле 3 образца $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ интенсивность этих пиков увеличивается. Основной пик имеет максимум при $432^\circ C$, а два дополнительных плохо разрешенных пика – в области температур 385 и $460^\circ C$. В профиле 4 образца $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$ наблюдаются разделенные пики при 389 и $460^\circ C$ и интенсивный пик при $503^\circ C$. Пики при 389 и $460^\circ C$ могут соответствовать восстановлению частиц фазы оксида празеодима (рис. 3, профиль 5), которые, вероятно, присутствуют в образце вместе с частицами твердого раствора. С уменьшением содержания празеодима в катализаторах их интенсивность понижается. Частицы твердого раствора в образцах $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ и $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ восстанавливаются водородом при $430\text{--}440^\circ C$, а в случае образца $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$ – при $503^\circ C$. Повышение температуры восстановления до $503^\circ C$ свидетельствует об увеличении прочности связи кислорода в $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$, которое может быть связано с возрастанием размера кристаллитов (табл. 1).

Поглощение водорода твердыми растворами ($0.3 \times 10^{-4}\text{--}1.7 \times 10^{-4}$ моль/м²) и оксидом PrO_y (0.42×10^{-4} моль/м²) в разы превышает количе-

Таблица 1. Характеристики образцов $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ и $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Размер кристаллитов, нм	$N_{H_2} \times 10^4$, моль/м ²	$N_p \times 10^4$, моль/м ²	N_{H_2}/N_p
CeO ₂	120	6	0.1	–	–
Ce _{0.8} Pr _{0.2} O _y	95	8	0.13	–	–
Ce _{0.5} Pr _{0.5} O _y	53	9	0.3	–	–
Ce _{0.2} Pr _{0.8} O _y	13	15	1.7	–	–
PrO _y	40	10	0.42	–	–
CuO/CeO ₂	103	6	0.18	0.06	3
CuO/Ce _{0.8} Pr _{0.2} O _y	86	8	0.19	0.07	2.7
CuO/Ce _{0.5} Pr _{0.5} O _y	56	9	0.4	0.1	4
CuO/Ce _{0.2} Pr _{0.8} O _y	9.4	15	2.9	0.65	3

Прочерки означают, что образцы не содержат оксид меди.

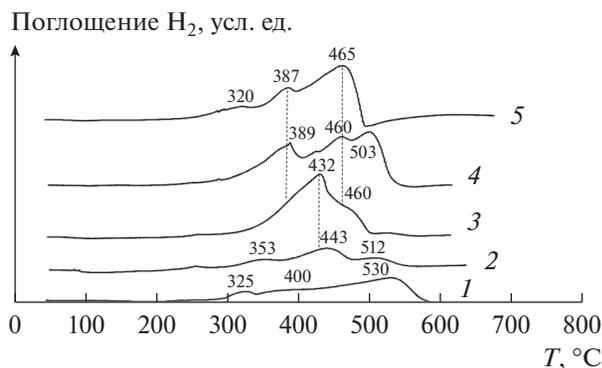


Рис. 3. Профили ТПВ- H_2 для образцов CeO_2 (1), $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ (2), $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ (3), $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$ (4) и PrO_y (5).

ство водорода, окисленного кислородом поверхности оксида CeO_2 (0.1×10^{-4} моль/ m^2) (табл. 1). Такое различие позволяет полагать, что на твердых растворах и оксиде PrO_y окисление водорода протекает, вероятно, с участием кислорода приповерхностного слоя.

Профили ТПВ- H_2 для $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ на рис. 4 отличаются от соответствующих профилей носителей $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ по форме и расположению в температурных областях. В табл. 1 приведены экспериментально определенные количества поглощенного водорода N_{H_2} катализаторами $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ и рассчитанные количества водорода N_p , необходимого для восстановления оксида меди в них по реакции $CuO + H_2 = Cu^0 + H_2O$ в предположении, что все катионы меди в окисленных образцах находятся в состоянии Cu^{2+} согласно [5]. Из отношения N_{H_2}/N_p видно, что количества поглощенного водорода образцами с $x = 0-1$ больше того, что необходимо для восстановления в них оксида меди, в 2.7–5 раз. Избыточное поглощение H_2 указывает на восстановление оксида меди вместе с носителями.

В профиле образца $5\%CuO/CeO_2$ имеется два пика при $T_{max} = 144$ и $178^\circ C$, что ниже температуры восстановления частиц моноклинной фазы $CuO(M)$, составляющей $320^\circ C$ (рис. 4, профили 1 и б). Эти пики относят к восстановлению высокодисперсного оксида CuO , сильно взаимодействующего с носителем [20–25]. Авторы [20] полагают, что при $140^\circ C$ восстанавливается только CuO , а при $180^\circ C$ – CuO вместе с CeO_2 . Понижение температуры восстановления взаимодействующих оксидов CuO и CeO_2 по сравнению с температурой восстановления их фаз ($T_{max} > 300$) рассматривается как синергический эффект. Низкотемпературное восстановление носителя, неактивного в адсорбции H_2 при $180^\circ C$, протекает легче атомами водорода при их спilloвере с меди, ко-

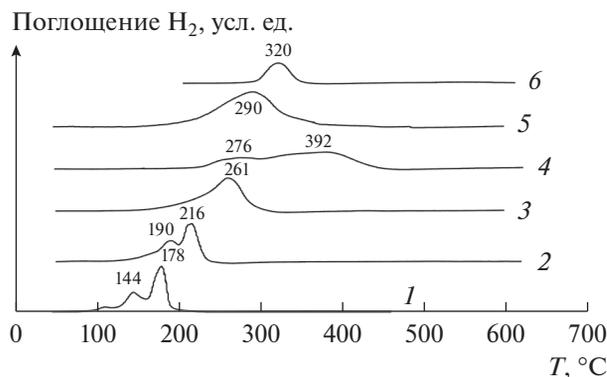


Рис. 4. Профили ТПВ- H_2 для образцов $5\%CuO/CeO_2$ (1), $5\%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ (2), $5\%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ (3), $5\%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$ (4), $5\%CuO/PrO_y$ (5) и CuO (6).

торая образуется при $140^\circ C$ [21]. В профиле 2 образца $5\%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ пики поглощения водорода смещены в область больших температур относительно пиков в профиле 1. Две формы оксида меди восстанавливаются в водороде при $T_{max} = 190$ и $216^\circ C$. Согласно [9, 26] при $190^\circ C$ восстанавливается высокодисперсный оксид CuO , сильно взаимодействующий с носителем, а при $216^\circ C$ – крупные частицы оксида меди, у которых связь с носителем слабее, чем у высокодисперсного CuO . Для образца $5\%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ наблюдается один пик поглощения водорода при $260^\circ C$ (профиль 3). На кривой ТПВ- H_2 катализатора $5\%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ можно выделить два широких пика при 276 и $382^\circ C$ (профиль 4), а в профиле 5 образца $5\%CuO/PrO_y$ присутствует один пик при $290^\circ C$. Поглощение водорода в области температур $260-290^\circ C$ связано с восстановлением небольших частиц фазы CuO на поверхности катализаторов, размер кристаллитов которых меньше, чем у частиц моноклинной фазы $CuO(M)$ с $L = 30$ нм, восстанавливающихся при $320^\circ C$. Форма оксида меди, которая восстанавливается при $380^\circ C$, неясна. Отметим, что в этой температурной области может восстанавливаться носитель (рис. 3) и фаза оксида Cu_2O [23].

Представленные данные показывают, что в области $300-600^\circ C$ водород окисляется кислородом поверхности CeO_2 и, вероятно, приповерхностного слоя образцов $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ с $x = 0.2-1$. В образцах $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ наблюдается синергический эффект – взаимодействующие оксид меди и носители легче восстанавливаются водородом ($100-290^\circ C$), чем их отдельные фазы ($300-600^\circ C$). С возрастанием в смешанных оксидах содержания катионов Pr повышается температура совместного восстановления оксида меди и носителей вследствие увеличения прочности связи кислорода катализатора.

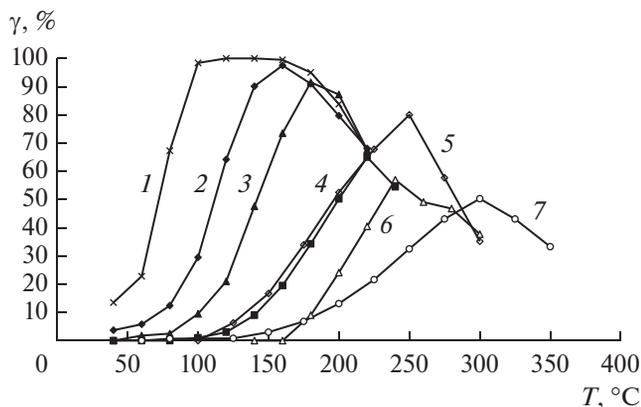


Рис. 5. Зависимость конверсии СО в СО₂ от температуры окисления СО кислородом в избытке водорода на образцах 5%CuO/CeO₂ (1), 5%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y (2), 5%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y (3), 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y (4), CeO₂ (5), CuO (6) и PrO_y (7).

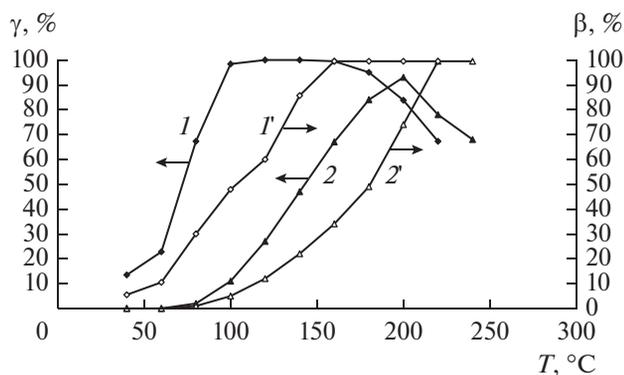


Рис. 6. Зависимости конверсии СО и O₂ от температуры для образцов 5%CuO/CeO₂ (1, 1') и 5%CuO/PrO_y (2, 2').

**Окисление СО кислородом
в избытке H₂ на 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y**

На рис. 5 приведены зависимости конверсии СО в СО₂ (γ) от температуры (T) для катализаторов 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y (x = 0.2–0.8). Непосредственно для этих катализаторов дан ряд активности в водородсодержащей смеси СО + O₂ + H₂. Видно, что для 5%CuO/CeO₂ конверсия СО увеличивается до максимального значения γ_{max} = 98–100% при изменении температуры от 40 до 160°C (кривая 1). При дальнейшем повышении T конверсия уменьшается и при 220°C становится равной 70%. Подобные зависимости γ(T) наблюдаются для других образцов (кривые 2–4). Из сравнения этих данных видно, что с возрастанием доли Pr в катализаторах от 0.2 до 0.8 температура реакции повышается с одновременным понижением конверсии γ_{max}. Зависимость γ_{max}(T) от содержания Pr в катализаторах позволяет получить для них ряд

активности: 5%CuO/CeO₂ (~100%, 100–160°C) > > 5%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y (98%, 160°C) > 5%Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y (91%, 180°C) > 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y (65%, 220°C).

Для чистых оксидов зависимость γ_{max}(T) на рис. 5 дает следующий ряд активности: CeO₂ (80%, 250°C) > CuO (57%, 240°C) > PrO_y (50%, 300°C).

Высокая активность оксидных систем 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y при низких температурах по сравнению с таковой для чистых оксидов свидетельствует о протекании реакции на оксиде меди, взаимодействующем с носителем.

Одновременно с конверсией СО измеряли конверсию O₂ (β). Зависимости γ(T) и β(T) для образцов 5%CuO/CeO₂ и 5%CuO/PrO_y приведены на рис. 6. Так, на образце 5%CuO/CeO₂ реакция окисления СО начинается при 40°C. При повышении температуры до 110°C она протекает со 100% селективностью, так как при этих условиях отношение количеств расходуемых молекул СО и O₂ соответствует их отношению, полученному из уравнения реакции СО + 0.5O₂ → СО₂ (кривые 1 и 1'). В интервале 100–120°C поглощение кислорода замедляется с уменьшением содержания СО в потоке. При 110°C конверсия O₂ составляет ~50% при конверсии СО близкой к 100%. С повышением температуры до 160°C конверсия O₂ увеличивается из-за участия кислорода в окислении водорода. В соответствии с данными ТПВ-H₂ (рис. 4) в этой температурной области начинается поглощение водорода катализатором. Конверсия СО не изменяется и остается равной ~100%. При T ≥ 160°C кислород из смеси полностью расходуется в двух реакциях. В условиях конкуренции за кислород конверсия СО понижается до 70% при 220°C из-за возрастающей скорости расходования кислорода в реакции с водородом (V_{H₂}) относительно скорости его расходования в реакции с оксидом углерода (V_{СО}). В случае образца 5%CuO/PrO_y окисление СО начинается при 100°C. В интервале 100–160°C кислород расходуется только на окисление СО, а при T > 160°C он участвует и в окислении H₂. Из-за протекания конкурирующих реакций, когда V_{H₂} > V_{СО}, конверсия СО достигает максимального значения 93% при 200°C. В этом случае в интервале температур 180–240°C селективность образования СО₂ ниже 100%. Следует отметить, что в реакции окисления СО катализатор 5%CuO/PrO_y (93%, 200°C) с высокой удельной поверхностью (S_{уд} = 37 м²/г) может быть активнее, чем 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y (65%, 220°C) с S_{уд} = 9.4 м²/г, из-за большего количества в нем активных центров оксида меди. Кроме того, согласно данным ТПВ-H₂ в образце 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y кислород более прочно связан в медьсодержащих центрах.

Таким образом, активность оксидных систем $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ в реакции окисления CO кислородом в избытке водорода при низких температурах связана с оксидом меди, взаимодействующим с носителем. При увеличении содержания катионов Pr в CeO_2 активность катализаторов падает: повышается температура начала реакции, уменьшается конверсия $\gamma_{max}(T)$ со смещением ее в высокотемпературную область. Понижение $\gamma_{max}(T)$ обусловлено конкуренцией за кислород в реакции окисления CO и H_2 .

Для образцов $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ разный вид зависимости конверсии CO от температуры на начальной стадии окисления CO может быть обусловлен влиянием температуры на превращения поверхностных интермедиатов, образующихся при адсорбции CO. С этой целью была исследована термостабильность адсорбционных комплексов на катализаторах методом ТПД CO.

*Окисление CO кислородом
катализаторов $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$*

На рис. 7 приведены профили ТПД CO для окисленных образцов $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ после адсорбции на них CO при $P = 3.3 \times 10^3$ Па в течение 10 мин и вакуумирования в течение 20 мин при $20^\circ C$. В продуктах десорбции присутствуют CO и CO_2 . Они образуются при разложении адсорбционных комплексов, связанных с медьсодержащими центрами, так как после адсорбции CO на носителях $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ количества десорбированного $CO + CO_2$ ($N_{дес} \leq 1 \times 10^{18} \text{ г}^{-1}$) в температурной области $30\text{--}500^\circ C$ значительно меньше таковых для катализаторов $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ ($3 \times 10^{20}\text{--}0.7 \times 10^{20} \text{ г}^{-1}$).

Профиль 1 образца $5\%CuO/CeO_2$ содержит пик десорбции CO при $T_{max} = 110^\circ C$ и по крайней мере два сложных пика CO_2 в области 150 и $350^\circ C$. Как было установлено в [5], десорбция CO обусловлена разложением линейных карбонильных комплексов $Cu^+ - CO$, а десорбция CO_2 сопровождается разложением мостиковых, моно- и бидентатных карбонатных комплексов, которые обра-

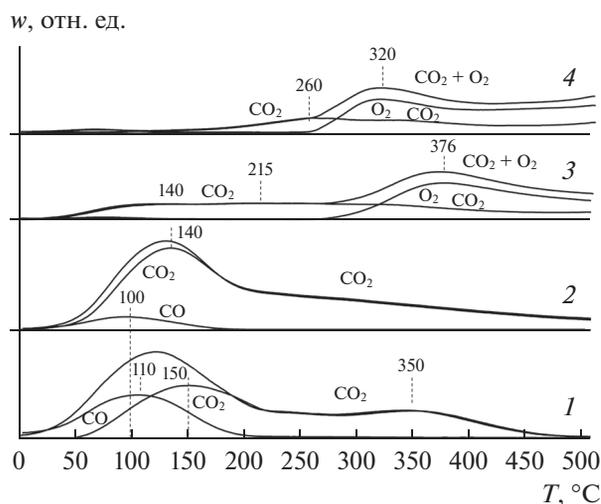


Рис. 7. Профили ТПД CO, полученные после адсорбции CO при $20^\circ C$ на окисленных образцах $5\%CuO/CeO_2$ (1), $5\%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ (2), $5\%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ (3) и $5\%CuO/PrO_y$ (4).

зуются на центрах адсорбции и окисления, связанных с кластерами оксида меди.

Из сравнения профилей 1–4 на рис. 7 и соответствующих данных в табл. 2 видно, что при увеличении содержания Pr в образцах количество десорбированного CO в области $30\text{--}200^\circ C$ уменьшается от 0.85×10^{18} до $0.04 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$, а количество десорбированного CO_2 в области $50\text{--}500^\circ C$ снижается от 2.4×10^{18} до $1.5 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Температура максимальной скорости десорбции CO_2 (T_{max}) повышается от 140 до $260^\circ C$. Способность центров хемосорбировать CO падает, так как η – отношение концентрации нанесенных катионов $[Cu^{2+}]$ к концентрациям десорбированных молекул $[CO + CO_2]$ – возрастает от 1.3 для образца $5\%CuO/CeO_2$ до 6.3 для катализатора $5\%CuO/PrO_y$ (табл. 2).

В соответствии с [27] можно полагать, что на однотипных катализаторах $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ реакция окисления CO кислородом медьсодержащих центров протекает через формирование одинаковых поверхностных комплексов. Следовательно, по аналогии с $5\%CuO/CeO_2$, на модифицированных образцах $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ при

Таблица 2. Десорбция CO и CO_2 по данным ТПД CO образцов $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$

Образец	$T_{max}, ^\circ C$	$[CO] \times 10^{-18}, \text{ м}^{-2}$	$T_{max}, ^\circ C$	$[CO_2] \times 10^{-18}, \text{ м}^{-2}$	$[Cu^{2+}] \times 10^{-18}, \text{ м}^{-2}$	η^*
$5\%CuO/CeO_2$	110	0.85	150	1.9	3.7	1.3
$5\%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$	100	0.12	140	2.4	4.4	1.8
$5\%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$	90	0.04	215	1.8	6.7	3.6
$5\%CuO/PrO_2$	74	0.08	260	1.5	10	6.3

* $\eta = [Cu^{2+}]/[CO + CO_2]$.

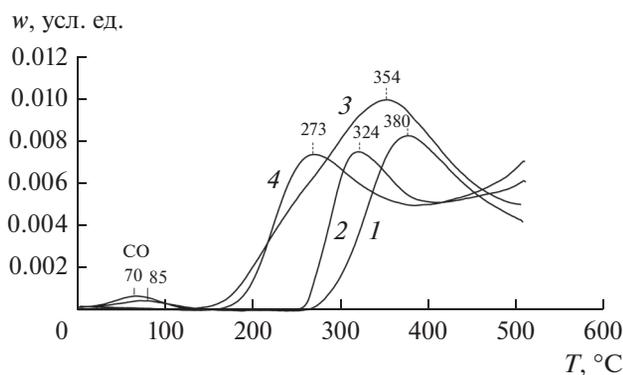


Рис. 8. Кривые десорбции кислорода, полученные в опытах ТПД СО при вымораживании CO_2 после адсорбции СО при 20°C на окисленных образцах $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ (1), $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ (2) и в экспериментах ТПД O_2 с окисленных образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ (3) и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ (4).

адсорбции СО на центрах адсорбции и окисления образуются карбонильные и карбонатные комплексы соответственно, которые разлагаются с десорбцией СО и CO_2 . Взаимодействие празеодима с центрами изменяет их способность к формированию и разложению адсорбционных комплексов. Для выяснения структуры этих комплексов необходимы дополнительные исследования.

Из рис. 7 следует, что профили 3 и 4 образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ содержат пики O_2 при $T_{\text{max}} = 376$ и 320°C . Десорбция кислорода не наблюдается в профилях 1 и 2 катализаторов $5\%\text{CuO}/\text{CeO}_2$ и $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_y$. На рис. 8 сопоставлены кривые десорбции кислорода, полученные в опытах ТПД СО, с кривыми ТПД O_2 с окисленных образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$. Видно, что формы профилей 1, 3 и 2, 4 похожи, но профили 3 и 4 смещены относительно профилей 1 и 2 в высокотемпературную область на 30 и 50°C соответственно при сохранении их формы. Такой сдвиг может происходить из-за увеличения прочности связи кислорода в катализаторах в результате их восстановления в процессе десорбции CO_2 . Сравнение площадей под кривыми десорбции показывает, что количества десорбированного кислорода в опытах ТПД СО на ~ 10 – 20% меньше, чем в экспериментах ТПД O_2 . Причина таких изменений неясна. Возможно, это связано с участием небольшой части кислорода в окислении СО.

В профилях 3 и 4 на рис. 8 можно выделить перекрывающиеся пики в областях 160 – 300 и 300 – 500°C , которые соответствуют по крайней мере двум формам кислорода катализаторов с разной энергией связи. В образцах $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ присутствует форма кислорода с низкой прочностью связи, которая

разлагается при $T_{\text{max}} \approx 270^\circ\text{C}$. В катализаторе $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ вторая форма кислорода с более прочной связью характеризуется температурой разложения $\sim 350^\circ\text{C}$. Скорость десорбции O_2 с катализатора $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ в области 350 – 500°C монотонно возрастает и, вероятно, достигает максимального значения при $T_{\text{max}} \geq 500^\circ\text{C}$. В этом случае энергия связи кислорода должна быть выше, чем в образце $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$.

Профили ТПД O_2 для носителей $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и PrO_y не отличаются от соответствующих профилей 3 и 4 катализаторов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ на рис. 8. Следовательно, различие в прочности связи кислорода в образцах $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ обусловлено Се–Пр-взаимодействием. Следует также отметить, что Се–Пр-взаимодействие облегчает окисление образца. Так, при выдерживании в кислороде при 20°C течение 20 мин образцов, предварительно восстановленных в опытах ТПД O_2 , запас кислорода в $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ восполняется на 70% , а в PrO_y – только на 30% .

Таким образом, наблюдаемая десорбция кислорода с образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ генерируется носителями. Прочность связи кислорода в них зависит от Се–Пр-взаимодействия, которое также способствует увеличению скорости реокисления кислородом образца $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ по сравнению с таковой для $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Участие кислорода катализаторов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ в реакциях окисления при низких температурах

С увеличением содержания Пр в носителях $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ их удельная поверхность сокращается от 120 до $13 \text{ м}^2/\text{г}$. Рост количества катионов Pr^{3+} в кристаллитах изменяет параметр элементарной ячейки куба a от 5.41 до 5.47 \AA и способствует образованию анионных вакансий в носителях согласно [9, 28]. Наблюдаемая десорбция кислорода свидетельствует в пользу существования вакансий, так как Се–Пр-взаимодействие катионов понижает прочность связи кислорода в них. С другой стороны, диффузией атомов кислорода по вакансиям из объема к поверхности катализатора объясняется участие кислорода приповерхностного слоя в окислении водорода в ТПВ- H_2 на твердых растворах и оксиде PrO_y .

В катализаторах $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ при сильном взаимодействии кластеров оксида меди с носителями образуется активный кислород, который участвует в окислении водорода при ТПВ- H_2 , в хемосорбции СО при 20°C и в реакции окисления СО в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ при температурах ниже

температур протекания реакции на отдельных фазах CuO , CeO_2 и PrO_y . В соответствии с [3, 29] температура гетерогенной реакции окисления зависит от энергии связи кислорода в катализаторе. Таким образом, повышение температуры окисления CO кислородом в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ на начальной стадии реакции с ростом содержания Pr в образцах $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ свидетельствует о возрастании прочности связи кислорода в катализаторах. Оно может быть связано как с взаимодействием катионов Pr с кислородсодержащими центрами кластеров, так и с увеличением размера кластеров оксида меди при уменьшении поверхности катализаторов, обусловленного повышением в них доли празеодима.

Из данных на рис. 6 видно, что кислород образца $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ с $S_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$ участвует в окислении CO при $40\text{--}120^\circ\text{C}$. Его активность выше таковой для образца $5\% \text{CuO}/\text{PrO}_y$ с $S_{\text{уд}} = 37 \text{ м}^2/\text{г}$, ведущего реакцию в области $100\text{--}200^\circ\text{C}$. Изменение активности не связано с изменением величины удельной поверхности образцов, так как ранее в [30] мы установили, что для катализатора $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ с $S_{\text{уд}} = 37 \text{ м}^2/\text{г}$ температура начала реакции повышается на 20°C , а температура достижения максимальной конверсии остается такой же, как и для образца $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ с $S_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$ — примерно 120°C . Это позволяет полагать, что при взаимодействии оксида меди с оксидом церия образуется кислород с менее прочной связью и более высокой активностью, чем в случае взаимодействия оксида меди с оксидом празеодима. Понижение активности образцов $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_y$ и $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ с увеличением в них содержания Pr по сравнению с таковой для $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ связано, как видно из рис. 5, с повышением энергии связи кислорода в результате взаимодействия катионов Pr с кислородсодержащими центрами, поскольку величины $S_{\text{уд}}$ модифицированных образцов (86 и $56 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно) находятся в области значений $100\text{--}37 \text{ м}^2/\text{г}$, в которой изменения активности от величины удельной поверхности катализатора $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ невелики. Низкая активность образца $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_y$ с $S_{\text{уд}} = 9.4 \text{ м}^2/\text{г}$ в области $200\text{--}220^\circ\text{C}$ по сравнению с таковой для $5\% \text{CuO}/\text{PrO}_y$, вероятно, обусловлено уменьшением количества кислородсодержащих центров при укрупнении кластеров оксида меди на поверхности образца.

Участие кислорода носителей в окисления CO в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ при низких температурах маловероятно, так как катализаторы $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ более активны в этой реакции, чем носители $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$. Так, например, активность кислорода кластеров оксида меди в образце $5\% \text{CuO}/\text{PrO}_2$ проявляется при 200°C . Она выше активности

кислорода оксида PrO_2 , зафиксированной при 300°C , несмотря на то что десорбция кислорода с оксида празеодима наблюдается при $T \geq 170^\circ\text{C}$ и совпадает с началом реакции окисления CO (сравни рис. 5 и 8). То есть кислород в анионных вакансиях в оксиде PrO_2 практически неактивен в окислении CO при $\sim 200^\circ\text{C}$. Отметим, что разбавление оксида празеодима церием лишь незначительно повышает активность катализатора $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ в реакции по сравнению с таковой для $5\% \text{CuO}/\text{PrO}_2$, хотя прочность связи кислорода в носителях $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и PrO_2 различна, и первый реокисляется кислородом легче, чем второй (см. рис. 8). Это также может быть свидетельством в пользу низкой активности кислорода носителя в окислении CO при 200°C .

О механизме реакции окисления CO кислородом в присутствии H_2 на $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$

В ряду исследованных катализаторов $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ в реакции окисления CO в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ наибольшая конверсия CO при наименьшей температуре получена на образце $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ ($\sim 100\%$, 110°C). В работе [4] было показано, что активность катализаторов CuO/CeO_2 линейно растет с увеличением в них количества катионов Cu^+ в медьсодержащих центрах. Это означает, что лимитирующая стадия реакции протекает на катионах Cu^+ . В соответствии с [5] мы полагаем, что такой стадией может быть разложение мостиковых карбонатных комплексов с десорбцией CO_2 в области $20\text{--}160^\circ\text{C}$. Предшествующие ей стадии, связанные с адсорбцией CO на кластерах CuO , такие как восстановление катионов Cu^{2+} до Cu^+ при формировании карбонатных комплексов, формирование карбонильных комплексов $\text{Cu}^+\text{--CO}$, а также окисления CO карбонильных комплексов до мостиковых карбонатов при адсорбции кислорода, происходящее вместе с окислением катализатора, являются быстрыми, так как протекают при 20°C .

Можно оценить минимальное количество катионов меди в кластерах CuO для образца $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ по количеству десорбированного CO , полученного в опыте ТПД CO при разложении карбонильных комплексов. Если полагать, что кластеры оксида меди на поверхности имеют одинаковый химический и количественный состав и на каждой из них образуются один карбонильный комплекс, то количество катионов меди в кластере равно отношению $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{CO}]$. Так, с использованием данных табл. 2, согласно которым $[\text{CO}] = 0.85 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и $[\text{Cu}^{2+}] = 3.7 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$, было установлено, что четыре катиона меди могут создать кластер с активным кислородом Cu_4O_x . В соответствие с работой [31] в кластерах образцов

$\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ катионы меди Cu^+ находятся в линейной или треугольной координации с ионами кислорода, в то время как Cu^{2+} присутствует в тетрагональной и сильно искаженной октаэдрической координации. Отметим, что искаженная координация катионов Cu^{2+} , расположенных внутри анионных вакансий или рядом с ними, может способствовать понижению прочности связи кислорода, локализованного на таких дефектах в оксиде CeO_2 [3].

В реакции окисления СО кислородом в присутствии водорода при $T > 120^\circ\text{C}$ на $5\%\text{CuO}/\text{CeO}_2$ маршрут окисления СО карбонильных комплексов при адсорбции кислорода может быть не единственным. Так, в области $100\text{--}160^\circ\text{C}$, когда реакции окисления СО и H_2 конкурируют за кислород (рис. 6), высокое значение конверсии СО (~100%), возможно, поддерживается за счет дополнительной реакции разложения карбонатных комплексов на центрах окисления при этих температурах (рис. 7).

Согласно данным табл. 2, празеодим в образцах $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ ингибирует формирование карбонильных комплексов и снижает активность центров окисления в образовании карбонатных комплексов при адсорбции СО. Тогда уменьшение активности катализаторов в окислении СО кислородом в присутствии водорода при низких температурах обусловлено сокращением количества катионов Cu^+ , как это следует из зависимости активности образцов от содержания в них катионов Cu^+ . В этом случае реакция окисления СО может проходить на центрах окисления при образовании карбонатов с последующим их разложением с десорбцией CO_2 в температурной области, соответствующей области протекания реакции (рис. 5 и 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катализаторы $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ синтезировали на основе оксидов CeO_2 , PrO_2 и твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ с $x = 0.2\text{--}0.8$, полученных при пиролизе гидроксидов.

Совместное восстановление водородом высокодисперсного оксида меди и носителей в катализаторах протекает значительно эффективнее ($100\text{--}270^\circ\text{C}$), чем восстановление отдельных фаз CuO и $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ ($300\text{--}600^\circ\text{C}$) вследствие их сильного взаимодействия. Этим взаимодействием обусловлено и образование активного кислорода, который участвует в окислении водорода, хемосорбции СО и низкотемпературной реакции окисления СО в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$.

В реакции окисления СО в избытке водорода активность образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ с $x = 0\text{--}0.8$ понижается при возрастании содержания Pr. По-

вышение температуры начала реакции и уменьшение величины конверсии $\gamma_{\text{max}}(T)$ со смещением ее в высокотемпературную область происходят в результате увеличения прочности связи кислорода в медьсодержащих центрах, взаимодействующих с катионами Pr.

Кислород анионных вакансий оксида PrO_y менее активен, чем кислород медьсодержащих центров в $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$. Разбавление оксида празеодима церием лишь незначительно повышает активность образца $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ по сравнению с таковой для $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$, хотя форма кислорода в носителях $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и PrO_2 различается по прочности связи, и первый реокисляется кислородом легче, чем второй.

На основании данных по термостабильности комплексов СО, образующихся на медьсодержащих центрах окисления и адсорбции образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$, рассмотрено их участие в реакции низкотемпературного окисления в водороде.

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 настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ола Д., Геннерт А., Пракаш С. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ. Москва: Бином, 2009. 416 с. (Olah G.A., Goepfert A., Prakash S. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. Originally published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA Boschstraße 12, D-69469 Weinheim, Federal Republic of Germany.)
2. Mishra A., Prasad R. // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2011. V. 6. № 1. P. 1.
3. Yu K., Lou L.-L., Liu S., Zhou W. // Adv. Sci. 2020. V. 7. P. 1.
4. Martinez-Arias A., Gamarra D., Hungria A.B., Fernandez-Garcia M., Munuera G., Hornes A., Bera P., Conesa J.C., Camara A.L. // Catalysts. 2013. V. 3. P. 378.
5. Ильичев А.Н., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 125. (Il'ichev A.N., Matyshak V.A., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 1. P. 115.)
6. Venkataswamy P., Jampaiah D., Aniz C.U., Reddy B.M. // J. Chem. Sci. 2015. V. 127. № 8. P. 1347.
7. Kim H.J., Jang M.G., Shin D., Han J.W. // Chem-CatChem. 2020. V. 12. P. 11.
8. Singhania A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 46. P. 13594.
9. Малютин А.В., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Аветисов И.Х., Кошкин А.Г., Конькова Т.В. // Катализ в промышленности. 2013. № 3. С. 54.

10. Guo X., Qiu Z., Mao Z. Q., Zhou R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 40. P. 25983.
11. Zhao Z., Wang R., Zhao Q., Wang E., Su H., Zeng S. // Adv. Mater. Res. 2013. V. 773. P. 601.
12. Ильичев А.Н., Фирсова А.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 4. С. 602. (Il'ichev A.N., Firsova A.A., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2006. V. 47. № 4. P. 585.)
13. Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic phases, JCPDS, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1983.
14. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. 864 с.
15. Третьяков И.И., Шуб Б.Р., Скляр А.В. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 2112.
16. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра Г. Москва: Мир, 1985. Т. 2–3.
17. Narula C.K., Haack L.P., Chun W., Jen H.-W., Graham G.W. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 3634.
18. Фирсова А.А., Ильичев А.Н., Хоменко Т.И., Горобинский Л.В., Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 298. (Firsova A.A., Il'ichev A.N., Khomenko T.I., Gorobinskii L.V., Maksimov Yu. V., Suzdalev I.P., and Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2007. V. 48. № 2. P. 282.)
19. Fornasiero P., Balducci G., Monte R.D., Kaspar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A., Graziani M. // J. Catal. 1996. V. 164. P. 173.
20. Manzoli M., Monte R.D., Voccuzzi F., Coluccia S., Kaspar J. // Appl. Catal. B: Environ. 2005. V. 61. P. 192.
21. Luo M.F., Ma J.-M., Lu J.-Q., Song Y.-P., Wang Y.-J. // J. Catal. 2007. V. 246. P. 52
22. Gomez-Cortes A., Marquez Y., Arenas-Alatorre J., Diaz G. // Catal. Today. 2008. V. 133–135. P. 743.
23. Polster C.S., Naier H., Baertsch C.D. // J. Catal. 2009. V. 266. P. 308.
24. Moretti E., Storaro L., Talon A., Lenarda M., Riello P., Frattini R., Yuso M.V.M., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Gastellon E., Ternero F., Caballero A., Holgado J.P. // Appl. Catal. B: Environ. 2011. V. 102. P. 627.
25. Arango-Diaz A., Cecilia J.A., Moretti E., Talon A., Nunez P., Morrero-Jerez J., Jimenez-Jimenez J., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Gastellon E. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 4102.
26. Wang S.-P., Zheng X.-C., Wang X.-Y., Wang S.-R., Zhang S.-M., Yu L.-H., Huang W.-P., Wu S.-H. // Catal. Lett. 2005. V. 105. № 3–4. P. 163.
27. Матышак В.А., Сильченкова О.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 578. (Matyshak V.A., Sil'chenkova O.N. // Kinet. Catal. 2019, V. 60. № 5. P. 573.)
28. Иванова А.С. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 6. С. 831.
29. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва Академкнига, 2004. 679 с.
30. 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. (Il'ichev A.N., Bykhovskii M.Ya., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P., Matyshak V.A., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 2. P. 179.)
31. Skarman B., Grandjean D., Benfield R., Hinz A., Anderson A., Wallenberg L. R. // J. Catal. 2002. V. 211. P. 119.

Activity of 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y 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, Kosygina str., 4, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: Il'ichev-alix@yandex.ru

5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y catalysts were synthesized on the basis of CeO₂, PrO₂ oxides and solid solutions Ce_{1-x}Pr_xO_y with $x = 0.2, 0.5$ and 0.8 . Highly dispersed copper oxide is contained in the catalysts 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y. When interacting with carriers, it forms active oxygen, which participates in CO chemisorption and low-temperature CO oxidation reaction in the presence of hydrogen. The highest value of CO conversion in excess of H₂ ($\gamma_{\max}(T)$), close to 100%, was obtained at temperatures of 120–160°C on a 5%CuO/CeO₂ catalyst. When CeO₂ is modified with Pr cations, sample 5%Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y, it decreases to 65% at 220°C due to an increase in the strength of the oxygen bond in copper-containing centers. On a sample of 5%CuO/PrO₂, the maximum co conversion (93%) was recorded at 200°C. When modifying PrO₂ with Ce cations, the activity of 5%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y and 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y catalysts does not exceed that of 5%CuO/PrO₂. The forms of CO and CO₂ adsorption on 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y samples were studied using the TPD method. In the area of 170–500°C oxygen desorption of sample carriers of 5%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y and 5%CuO/PrO₂ is observed. The features of the reaction on 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y catalysts are discussed. Taking into account the properties of CO complexes formed on copper-containing oxidation and adsorption centers, their participation in the reaction of low-temperature oxidation in hydrogen is considered.

Keywords: oxides, solid solutions, low-temperature oxidation of CO in a mixture of CO + O₂ + H₂

УДК 544.473

ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ И ЕГО МОДИФИКАЦИИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТОЙ H_8SiW

© 2021 г. Д. А. Рябошапка^{а, *}, Е. С. Локтева^{а, **}, Е. В. Голубина^а, А. Н. Харланов^а, К. И. Маслаков^а, А. О. Камаев^а, А. В. Шумянец^а, И. А. Липатова^б, Е. И. Школьников^б

^аФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

^бФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

*e-mail: ryaboshapkada@gmail.com

**e-mail: e.lokteva@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 27.05.2020 г.

Принята к публикации 17.06.2020 г.

Проведено исследование физико-химических и каталитических свойств катализаторов 6% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в паровом гидродехлорировании хлорбензола (ХБ). Катализаторы синтезировали нанесением нитрата никеля на два типа оксида алюминия: А (полученный гидролизом изопропилата алюминия) и Е (производства “Engelhard”), различающихся морфологией и структурой, немодифицированных и модифицированных нанесением 20% гетерополиоксидной кислоты $\text{H}_8\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ГПК). Для предотвращения разложения ГПК термообработку на воздухе и восстановление модифицированных материалов проводили при относительно низких температурах (250 и 330°C соответственно). С целью корректного сравнения катализаторы, не содержащие ГПК, обрабатывали таким же образом. Методом ТПВ показано, что термообработка на воздухе при 250°C не обеспечивает полного превращения исходного нитрата никеля в оксид, в составе прекурсоров катализаторов присутствуют нитраты и гидроксинитраты никеля, их содержание снижается в результате модификации ГПК. Различия в составе и силе ЛКЦ на поверхности двух типов Al_2O_3 приводят к неодинаковой координации нитрата и отличиям в способности никеля к восстановлению, выявленным методами ТПВ, ИК ДО спектроскопии с адсорбцией СО и РФЭС *in situ*. Никель в составе $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ восстанавливается несколько легче, чем в $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$, однако использованные в работе условия приводят к восстановлению лишь небольшой его части в обоих катализаторах. По данным РФЭС *in situ*, ТПВ и ИК ДО с адсорбцией СО, модификация $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ гетерополиоксидной кислотой обеспечивает дополнительное изменение кислотных свойств и способа координации нитрата никеля в ходе пропитки, повышение способности никеля к восстановлению, предотвращение ухода никеля с поверхности в объем образца, а также образование новых активных центров в результате сильного взаимодействия никеля и вольфрама в составе ГПК. В зависимости от природы носителя модификация ГПК приводит к улучшению ($\text{Ni}/\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$) или ухудшению ($\text{Ni}/\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$) каталитической эффективности образцов. При высоких температурах селективности модифицированных ГПК катализаторов по бензолу снижается вследствие образования циклогексана. Эффективность катализаторов увеличивается в ряду $\text{Ni}/\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E}) < \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A}) < \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E}) < \text{Ni}/\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$. Самый активный катализатор $\text{Ni}/\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ проявляет наибольшую стабильность в ходе продолжительных испытаний при повышении и последующем снижении температуры. Способность никеля к восстановлению оказывает более существенное влияние на эффективность катализатора в гидродехлорировании ХБ, чем различия в текстуре и в содержании никеля.

Ключевые слова: никелевый катализатор, оксид алюминия, гетерополиоксидная кислота, каталитическое гидродехлорирование, хлорбензол

DOI: 10.31857/S0453881120060143

ВВЕДЕНИЕ

Хлорароматические соединения широко применяются в промышленности в качестве раствори-

телей, при изготовлении полимерной продукции, красителей, химикатов для сельского хозяйства. Однако эти соединения являются ксенобиотика-

Сокращения и обозначения: ХБ – хлорбензол; ГДХ – гидродехлорирование; ГПК – гетерополиоксидная кислота $\text{H}_8\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; ТПВ – термопрограммированное восстановление; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК ДО – ИК-спектроскопия диффузного отражения; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; БДХ, ВЛН – метод Баррета–Джойнера–Халенды; ТА – термический анализ; ТГ – термогравиметрия; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; $E_{\text{св}}$ – энергия связи; ЛКЦ – льюисовский кислотный центр; $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности; $V_{\text{пор}}$ – объем пор; $R_{\text{пор}}$ – средний радиус пор; п. п. – полоса поглощения.

ми, многие из них токсичны, оказывают пагубное воздействие на иммунную и репродуктивную системы животных и человека; они практически не подвергаются разложению в природе. Поэтому разрабатываются разнообразные способы утилизации хлорорганических отходов: сжигание, каталитическое окисление, радиолиз, фотокаталитические процессы и др. [1–4]. Хорошие перспективы имеет процесс каталитического гидродехлорирования (ГДХ) [1, 5–10]. Главное достоинство этого метода состоит в обеспечении возможности низкоэнергетического превращения хлорированных органических соединений в углеводороды без образования еще более вредных побочных продуктов – фосгена, хлора, диоксинов, чего практически невозможно избежать в ходе окислительной переработки. Кроме того, образующиеся в реакции углеводороды можно выделить и повторно использовать в других процессах [11].

В качестве катализаторов ГДХ хорошо зарекомендовали себя благородные металлы – Pd, Rh, Pt, проявляющие активность в жидко- и парофазных реакциях [7, 12–14]. Чтобы снизить затраты на проведение процесса, благородные металлы в составе катализаторов заменяют на более дешевые, например, Ni, Co, Fe, которые, как правило, менее активны и стабильны [6, 9, 15, 16].

Выбор носителей играет важную роль для обеспечения высокой эффективности катализаторов ГДХ [7, 17–19]. Подходящий носитель способен заметно снизить дезактивацию активного компонента в результате спекания [7, 20, 21]. Устойчивостью к воздействию HCl, образующегося в качестве продукта в ГДХ, отличаются углеродные носители [22]. Однако для таких систем характерны низкая плотность и механическая прочность, поэтому в промышленности предпочтение отдается оксидным носителям [23]. Так, описано применение в составе катализаторов ГДХ оксидов титана [24], кремния [25, 26], циркония [27], алюминия [9, 28]. Привлекательным носителем считается Al_2O_3 по причине его термостабильности, доступности и низкой стоимости [29]. В многочисленных работах ГДХ хлорированных соединений проводили на металлсодержащих катализаторах, нанесенных на Al_2O_3 [30–32].

Реакция ГДХ является структурно-чувствительной, то есть активность катализатора зависит от размера частиц активного компонента [33]; для активации водорода и связи C–Cl благоприятно присутствие металла в восстановленном и частично окисленном состояниях [34]. Существенно улучшить свойства катализаторов ГДХ позволяют различные модификаторы, причем моди-

фицировать можно как активный компонент, так и носитель [9, 35]. Повышенной активностью за счет синергических эффектов часто обладают биметаллические системы на основе переходных металлов [28, 36]. В ряде работ было показано, что перспективным модификатором катализаторов ГДХ являются гетерополикислоты, в частности, со структурой аниона типа Кеггина ($XM_{12}O_{40}^{n-}$), где X – гетероатом (P, Si), M – металл (W, Mo) [9, 35, 37]. Воздействуя на кислотные свойства и морфологию поверхности носителя, они могут влиять на дисперсность наносимого металла и изменять природу активных центров катализатора. Предполагается, что нанесение ГПК помогает предотвратить образование трудно восстанавливаемых поверхностных алюминатов активного металла [38–41]. Вольфрамсодержащие ГПК могут также служить прекурсорами для формирования активной в гидрировании фазы WO_x [42]. В работе [9] в результате модификации $\gamma-Al_2O_3$ ГПК возросла активность никельсодержащего катализатора в ГДХ хлорбензола. Разбавление никеля палладием в таких системах не привело к существенному изменению активности, но увеличило селективность образования бензола. В работе [43] добавление ГПК типа Уэллса–Доусона способствовало повышению стабильности Al_2O_3 . Детальные механизмы воздействия ГПК при модификации катализаторов ГДХ пока исследованы недостаточно. В частности, важно знать, сохраняется ли структура ГПК под влиянием высокотемпературных обработок в ходе приготовления катализатора или происходит ее разложение на соответствующие оксиды.

В настоящей работе никелевые катализаторы приготовлены с применением двух типов Al_2O_3 – коммерчески доступного производства фирмы “Engelhard” и полученного в лабораторных условиях гидролизом изопропилата алюминия с последующим прокаливанием. Оба носителя модифицировали нанесением ГПК $H_8Si(W_2O_7)_6 \cdot nH_2O$. Температурные обработки модифицированных катализаторов проводили при относительно низких температурах с целью сохранения структуры Кеггина модифицирующей ГПК (термообработка на воздухе при $250^\circ C$, восстановление водородом при $330^\circ C$) и выявления ее влияния на физико-химические свойства и каталитическую эффективность в реакции парофазного ГДХ хлорбензола. Для корректного сравнения немодифицированные материалы обрабатывали в тех же условиях.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Подготовка катализаторов

В качестве носителей использовали два типа γ - Al_2O_3 . Первый (далее обозначен $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$) готовили в лабораторных условиях прокаливанием при 600°C бемита γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, полученного осаждением из изопропилолата алюминия (99.999 + %, ООО “Прима”). Второй носитель фирмы “Engelhard” далее обозначен $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$. Модификатором служила гетерополикислота (ГПК) состава $\text{H}_8\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (“ДИА-М”, ч. д. а.), ее наносили методом влажной пропитки из раствора в дистиллированной воде в таком расчете, чтобы содержание ГПК на Al_2O_3 составляло 20 мас. %. Растворитель выпаривали на водяной бане при перемешивании, полученные прекурсоры сушили на воздухе 12 ч при комнатной температуре, затем 3 ч при 110°C и 3 ч при 250°C .

Источником никеля служил $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“Химмед”, ГОСТ 4055-78, ч. д. а.). Его наносили на носитель методом влажной пропитки, перемешивали в течение 2 ч и выпаривали растворитель на водяной бане. Сушку и термообработку на воздухе проводили так же, как при нанесении ГПК. Целевое содержание никеля во всех катализаторах составляло 6 мас. %. Восстановление катализаторов осуществляли непосредственно перед каталитическим экспериментом в токе H_2 (10 мл/мин) при 330°C в течение 3 ч. Далее немодифицированные образцы обозначены $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$, модифицированные — $\text{Ni}/\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ и $\text{Ni}/\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$.

1.2. Физико-химические исследования катализаторов

Текстуру каталитических систем изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе сорбции Autosorb-1 (“Quantachrome”, США), после вакуумирования навески образца в течение 3 ч при 200°C . Расчет удельной поверхности, объема и среднего диаметра пор образцов проводили методами БЭТ и Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ, ВЖН) по изотермам адсорбции и десорбции азота с помощью программного обеспечения анализатора.

Электронные микрофотографии образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 (“JEOL Ltd.”, Япония). Образец закрепляли на медно-цинковом столике с помощью двухстороннего углеродного электропроводящего скотча. Ускоряющее напряжение при съемке составляло 10 кВ, рабочая дистанция 8–10 мм. Спектры и карты энергодисперсионно-

го рентгеновского микроанализа регистрировали при помощи приставки энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Исследование методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили на автоматических порошковых дифрактометрах STOE Stadi P (“STOE GmbH”, Германия) в диапазоне углов съемки 2θ от 5° до 80° с шагом 0.1° и скоростью накопления $2^\circ/\text{мин}$, и Ultima IV (“Rigaku”, Япония) в диапазоне углов съемки 2θ от 5° до 85° с шагом 0.01° и скоростью накопления $1^\circ/\text{мин}$. Фазовый состав анализировали с использованием программы WinXpov 1.04 сравнением с данными библиотеки JCPDS PDF-2 (база данных ICDD).

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получали на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical”, Великобритания) с применением источника монохроматического излучения AlK_α ($h\nu = 1486.7$ эВ, 150 Вт). Предварительную калибровку шкалы прибора проводили по пикам основных уровней чистых золота и меди $\text{Au}4f_{7/2}$ (83.96 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.62 эВ). Энергия пропускания анализатора составляла 160 эВ для обзорных спектров и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Образцы наносили на двустороннюю адгезионную ленту. Для компенсации зарядки образцов использовали нейтрализатор. Спектры высокого разрешения раскладывали на компоненты с помощью программного обеспечения CasaXPS 2.3.22.

Калибровку спектров РФЭС систем, включающих оксид никеля или ГПК на оксидных носителях, часто проводят по пику $\text{C}1s$ при 284.5–285 эВ [44–46], хотя в их составе углерод не содержится, а, следовательно, положение его пика обусловлено химическим состоянием примесей или адсорбированных функциональных групп произвольного состава. Кроме того, положение и интенсивность пика $\text{C}1s$ может изменяться при термической обработке катализаторов (на воздухе и при восстановлении).

В нашей работе калибровку спектров проводили по линии $\text{Al}2p$, положение которой принимали равным 74.6 эВ, что более правильно с точки зрения состава образцов и ожидаемой стабильности матрицы носителя в условиях восстановительной обработки, но затрудняет сравнение полученных данных с литературными.

In situ восстановительную обработку катализаторов проводили в каталитической ячейке, соединенной с РФЭ-спектрометром. Спрессованную таблетку катализатора продували смесью 10% H_2 + 90% N_2 , нагревали со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до заданной температуры (сначала 330°C , затем 450°C)

и обрабатывали при ней 1 ч, а потом охлаждали в этой смеси до комнатной температуры, перемещали в ячейку спектрометра и регистрировали спектры РФЭС.

Содержание никеля в катализаторах определяли методом **атомно-абсорбционной спектроскопии** (ААС) на приборе iCE 3000 Series AA (“Thermo Scientific”, США), с использованием атомизации в пламени. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Thermo Scientific SO-LAAR, входящего в комплектацию прибора. Для перевода никеля в раствор навеску катализатора растворяли в небольшом количестве царской водки при перемешивании и нагревании в течение 1 ч. Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до содержания металла ~4 мг/л. Непосредственно перед определением содержания металла в анализируемых растворах проводили калибровку прибора с применением свежеприготовленных стандартных растворов.

Температурно-программированное восстановление (ТПВ) осуществляли на установке УСГА-1 (“Унисит”, Россия) в кварцевом реакторе при линейном нагреве (10°C/мин) от 30 до 800°C при постоянном потоке смеси 5% H₂ + 95% Ar (30 мл/мин). Перед анализом образец выдерживали при 30°C в течение 30 мин в потоке аргона. Изменение состава газовой смеси во время анализа фиксировали с помощью детектора по теплопроводности (температура детектора 60°C). Сигнал детектора калибровали по восстановлению NiO. Количество поглощенного H₂ рассчитывали, исходя из площади пиков поглощения водорода в профиле ТПВ.

Исследование методом **термического анализа** проводили с помощью термоанализатора STA 449C Jupiter (“Netzsch”, Германия) с одновременной регистрацией данных термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Использовали тигли из Al₂O₃ массой 250 мг. Пиролиз проводили в смеси воздуха (80 мл/мин) и аргона (40 мл/мин) при нагревании со скоростью 10°C/мин от 40 до 900°C.

ИК-спектры диффузного отражения (ИК ДО) регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (“Bruker”, США) при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 4000–800 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и усреднением по 250 сканам. Порошкообразную фракцию исследуемого образца помещали в кварцевую ампулу с окошком из CaF₂. Образец прокаляли при температуре 550°C в течение 1 ч на воздухе и 2 ч под вакуумом не хуже 5 × 10⁻⁵ мм рт. ст. Затем температуру снижали до 330°C и напускали водород до давления 180 мм рт. ст. Образец выдерживали в

атмосфере водорода при этой температуре 1 ч, после чего температуру снижали до 130°C и далее охлаждали до комнатной при непрерывном вакуумировании. Газообразные H₂ и CO очищали пропусканием через ловушку с жидким азотом и длительным выдерживанием над прокаленным цеолитом.

1.3. Тестирование в каталитической реакции ГДХ хлорбензола

Тестирование в каталитической реакции гидрохлорирования хлорбензола (**ХБ**) (“Acros Organics”, 99.5%) проводили в проточном вертикально расположенном кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора, оснащенный трубчатой печью и термопарой. В реактор загружали катализатор массой 0.1 г, восстанавливали его, как описано выше, охлаждали до реакционной температуры и начинали подавать смесь ХБ и H₂ (молярное соотношение 1 : 50), которую получали путем пропускания водорода через барботер, содержащий ХБ. Реагенты поступали в реактор снизу. Скорость подачи H₂ составляла 12 мл/мин. В ходе каталитических испытаний температуру повышали от 150 до 350°C с шагом в 50°C и затем снижали в том же интервале. Нагревание или охлаждение реактора осуществляли в токе водорода; после достижения заданной температуры на катализатор подавали реакционную смесь и анализировали продукты на выходе из реактора; подачу продолжали до тех пор, пока три-четыре последовательных анализа не показывали одинаковую конверсию ХБ и селективность по продуктам. Эти значения принимали как определяющие стационарную эффективность катализатора при данной температуре. Затем устанавливали следующее значение температуры при подаче в реактор водорода. Пробы реакционной смеси для анализа отбирали из верхней части реактора с помощью шприца.

Продукты анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Agilent 6890 (“Agilent”, США) с использованием капиллярной колонки DBWax (длина 30 м) и пламенно-ионизационного детектора. Для точного определения состава продуктов в начале опыта и при появлении на хроматограмме иных пиков, кроме относящихся к бензолу и хлорбензолу, состав продуктов анализировали также на хромато-масс-спектрометре Trace DSQ II (“Thermo Fisher Scientific”, США) (80 эВ, колонка DB-5 длиной 15 м).

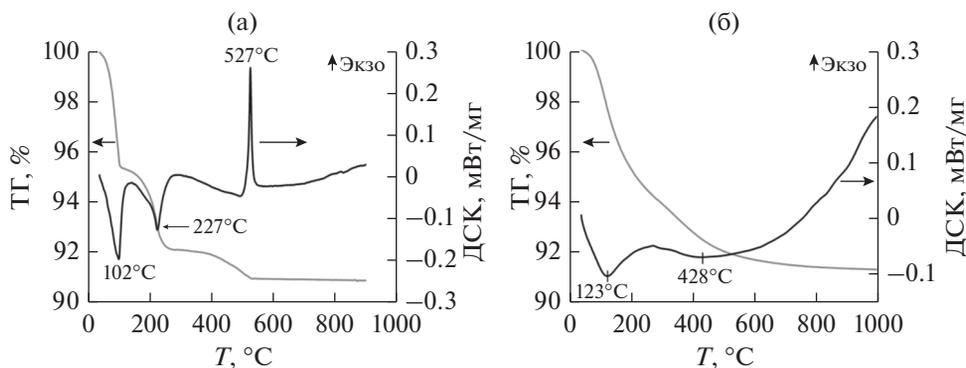


Рис. 1. Термограммы непрокаленных ГПК (а) и 20% ГПК/ Al_2O_3 (Е) (б).

2. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Исследование стабильности ГПК

Поскольку в процессе приготовления предшественники катализаторов подвергаются термической обработке, методом термического анализа исследовали возможность протекания процессов разложения ГПК (рис. 1). В ходе нагревания ГПК на воздухе на кривой ДСК (рис. 1а) наблюдаются два интенсивных эндотермических пика при 102 и 227 $^{\circ}\text{C}$, сопровождающиеся потерей массы, которые связаны с удалением слабо и сильно адсорбированной воды. Снижение массы в интервале температур 300–525 $^{\circ}\text{C}$ также связано с удалением воды, которое сопровождается частичным разложением ГПК с сохранением структуры Кеггина. Полностью ГПК разлагается при 527 $^{\circ}\text{C}$, о чем свидетельствует узкий экзотермический пик на ДСК-кривой, не сопровождающийся изменением массы образца. Этот результат согласуется с данными о трансформации структуры $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в ходе прокаливания, полученными методом EXAFS [47]: при температурах 350–450 $^{\circ}\text{C}$ образец терял воду с образованием WO_4^- и лакунарных полианионов $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, в которых структура Кеггина сохранялась. Полное разложение происходило при 550–650 $^{\circ}\text{C}$ с образованием изолированных частиц WO_6 и небольшого количества наночастиц WO_3 .

При термическом анализе ГПК, нанесенной на Al_2O_3 (рис. 1б), картина кардинально меняется: на кривой ТГ наблюдается практически равномерное падение массы образца до температуры 650 $^{\circ}\text{C}$. На кривой ДСК отчетливо выделяются два эндотермических эффекта: при 123 $^{\circ}\text{C}$, вызванный десорбцией физически адсорбированной воды, и широкий пик при 428 $^{\circ}\text{C}$, который связан с удалением структурных молекул воды. Важно отметить, что в случае ГПК/ Al_2O_3 отсутствует экзо-

термический пик, который присутствовал на термограмме ГПК, поскольку, согласно данным РФА, в нанесенном состоянии ГПК распределена по поверхности Al_2O_3 в виде небольших частиц. Разложение частиц разного размера, возможно, химически связанных с поверхностью Al_2O_3 , сопровождается малоинтенсивными экзотермическими эффектами, которые перекрываются с эндотермическим эффектом удаления воды.

Результаты ДСК показывают, что разложение нанесенной на Al_2O_3 ГПК со структурой Кеггина начинается при температуре выше 350 $^{\circ}\text{C}$ с потери структурной воды. Поскольку основная задача настоящей работы состояла в изучении влияния на каталитические свойства ГПК со структурой Кеггина, термообработки прекурсоров катализаторов проводили в максимально щадящих условиях: термообработку на воздухе – при 250 $^{\circ}\text{C}$, восстановление водородом – при 330 $^{\circ}\text{C}$, каталитические испытания – в интервале от 150 до 350 $^{\circ}\text{C}$.

2.2. Исследование текстуры и морфологии прекурсоров катализаторов

Поскольку малые частицы никеля в катализаторах легко окисляются на воздухе, то физико-химическими методами в основном исследовали прекурсоры катализаторов, т.е. образцы после термообработки на воздухе при 250 $^{\circ}\text{C}$, но до восстановления. Текстульные свойства использованных в работе носителей и прекурсоров катализаторов изучали методами низкотемпературной адсорбции–десорбции N_2 и СЭМ. Величины удельной поверхности и параметры пористой системы приведены в табл. 1. Видно, что значение $S_{\text{БЭТ}}$ и радиус пор для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ примерно в два раза, а общий объем пор в 4.6 раза выше по сравнению с $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$; увеличение всех трех параметров

Таблица 1. Текстуальные характеристики носителей и невосстановленных прекурсоров катализаторов

Прекурсоры катализаторов	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$R_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$	309 ± 31	8.1	1.899
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$	155 ± 15	3.8	0.409
ГПК/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$	174 ± 17	4.1	0.363
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$	264 ± 26	5.5	0.921
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$	174 ± 17	4.1	0.409
$\text{Ni}/\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$	241 ± 24	6.8	0.817
$\text{Ni}/\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$	178 ± 18	4.1	0.269

объясняется широким распределением пор по размерам, имеющим признаки бимодальности в случае $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$. Текстуальные параметры носителя $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ с преобладанием мезопор со средним радиусом ~ 8 нм подтверждены также адсорбционным методом лимитированного испарения бензола [48, 49].

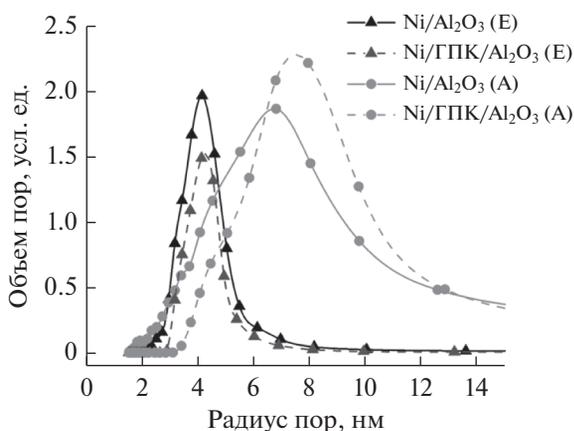
При нанесении никеля на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ величина $S_{\text{БЭТ}}$ незначительно, а $V_{\text{пор}}$ существенно уменьшаются. Нанесение никеля на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ не оказывает почти никакого влияния на эти параметры.

Модификация никелевых катализаторов на обоих носителях добавлением ГПК не приводит к существенному изменению $S_{\text{БЭТ}}$, однако объем пор в образце $\text{Ni}/\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ сокращается в 1.5 раза при сохранении значения среднего радиуса пор. Степень снижения $V_{\text{пор}}$ в результате модификации ГПК меньше в случае носителя

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ (12% по сравнению с катализатором без ГПК), чем в случае $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ (34%).

Распределение пор по размерам (рис. 2) для $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ заметно шире, чем для $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$, и сдвинуто к большим размерам. Модификация обоих образцов ГПК приводит к небольшому сужению распределения пор по размерам (рис. 2) за счет сокращения доли пор радиусом менее 3 нм для образцов на носителе $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ и менее 4 нм – на носителе $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$. По-видимому, частицы ГПК закрывают устья мелких пор. Учитывая размер структурных единиц Кеггина (примерно 3.8 нм) [46], такое предположение представляется логичным. При этом в образце $\text{Ni}/\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ повышается доля пор радиусом ~ 8 нм. Несущественные изменения в распределении пор по размерам с сохранением значительной доли относительно более крупных пор в каждом из образцов косвенно свидетельствуют о небольшом размере частиц нанесенной фазы ГПК.

Микрофотографии СЭМ и карты распределения элементов приведены на рис. 3. Видно, что существенных различий в морфологии между прекурсорами катализаторов на носителях $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ не наблюдается. Поверхность частиц образцов, модифицированных ГПК, более рыхлая, по-видимому, из-за высокой дисперсности ГПК. Согласно данным ЭДА вольфрам, кремний и никель равномерно распределены по поверхности всех образцов. Места расположения Ni и W в модифицированных катализаторах совпадают, не обнаружено участков, на которых присутствовал бы только один из этих элементов. Равномерное распределение Ni по слою ГПК может способствовать снижению степени его взаимодействия с Al_2O_3 и затруднять образование

**Рис. 2.** Распределение пор по размерам.

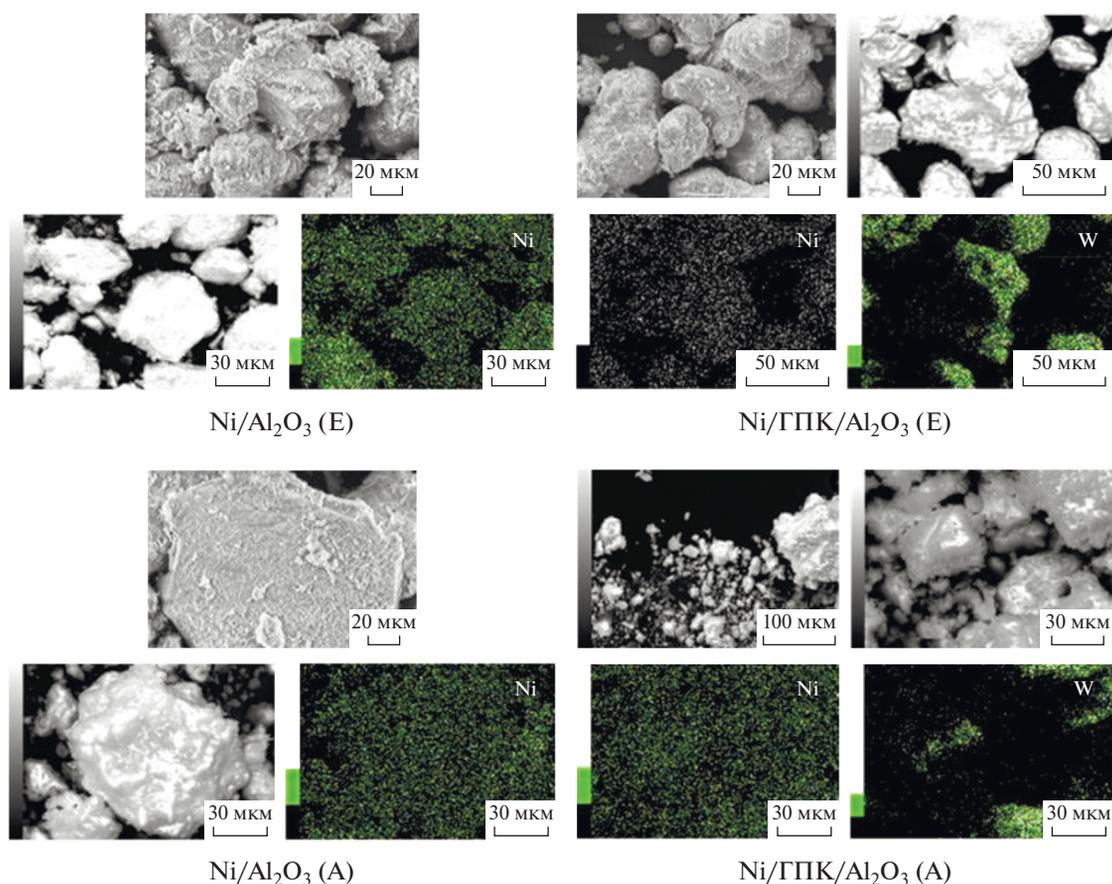


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ и ЭДА-карты распределения Ni и W в немодифицированных и модифицированных ГПК прекурсорах катализаторов.

алюминатов никеля. Однако в модифицированных образцах возникают условия для химического взаимодействия никеля с ГПК.

Метод ПЭМ мало информативен для изучения $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ из-за низкой контрастности NiO по отношению к Al_2O_3 , поэтому такое исследование в настоящей работе не проводили. Однако в [41] приведены снимки ПЭМ палладий содержащих катализаторов на тех же носителях (А) и (Е), в том числе модифицированных той же ГПК $\text{H}_8\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которую применяли и мы. Из них очевидна различная структура двух типов Al_2O_3 : частицы $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ имеют округлую форму, носитель $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$, наряду с круглыми, содержит палочкообразные частицы длиной до 50 нм и толщиной до 5 нм, что характерно для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленного гидролизом изопропилата алюминия. Распределение частиц палладия по размерам на носителе $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ более широкое (2–20 нм), чем на носителе $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ (4–8 нм).

2.3. Исследование методом РФА

Результаты РФА $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$, ГПК и 75% ГПК/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ приведены на рис. 4а. На дифрактограмме ГПК наиболее интенсивные рефлексы наблюдаются при 2θ 10.2° (110), 25.3° (222) и 34.5° (332), что совпадает с литературными данными для структуры Кеггина (PDF № 00-001-0559, база данных PDF – ICDD). ГПК имеет объемно центрированную кубическую структуру (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) с параметром решетки $a = 12.16 \text{ \AA}$, который соответствует гексагидрату [50]. Согласно расчетам по формуле Шеррера размер частиц нанесенной ГПК составляет примерно 22.8 нм.

После нанесения ГПК на Al_2O_3 интенсивность рефлексов существенно уменьшается, и они становятся сильно уширенными. По-видимому, это вызвано распределением ГПК по поверхности преимущественно в виде рентгеноаморфной фазы. Снижение кристалличности может происходить вследствие сильного взаимодействия ГПК с Al_2O_3 [51]. Похожие изменения вида дифрактограмм наблюдали для $\text{HPW}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в [52, 53],

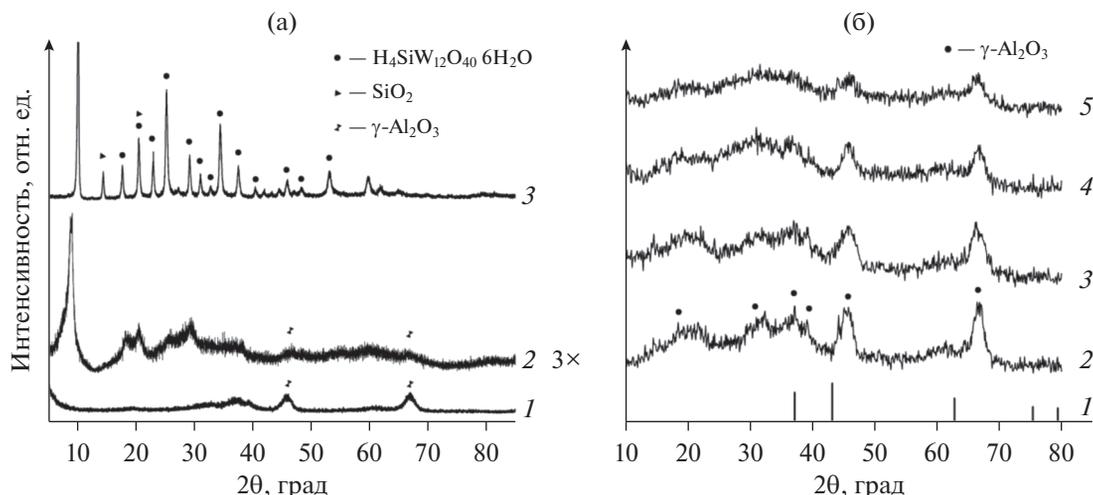


Рис. 4. а – Дифрактограммы образцов после термической обработки на воздухе при 250°C: 1 – $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$, 2 – 75%ГПК/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$, 3 – ГПК; б – дифрактограммы прекурсоров катализаторов: 1 – дифрактограмма NiO (PDF № 01-089-5881), 2 – Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$, 3 – Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$, 4 – Ni/ГПК/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$, 5 – Ni/ГПК/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$.

где их связывали с образованием неупорядоченных гидратированных полианионов Кеггина или кластеров из нескольких анионов размером порядка 2 нм в ходе взаимодействия ГПК с носителем.

На дифрактограммах невосстановленных предшественников никелевых катализаторов (рис. 4б) присутствуют только рефлексы, характерные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF № 00-029-0063). От-

сутствие рефлексов NiO и ГПК может быть обусловлено их рентгеноаморфностью и малой концентрацией. В работе [54] отмечалось, что рефлексы ГПК в нанесенных системах 5% Ni/HSiW/SiO₂ наблюдали лишь при ее содержании выше 50 мас. %. В статьях [55, 56] установлено, что при нанесении на Al_2O_3 в количествах до 20–25% ГПК присутствует на поверхности в высокодисперсном рентгеноаморфном состоянии.

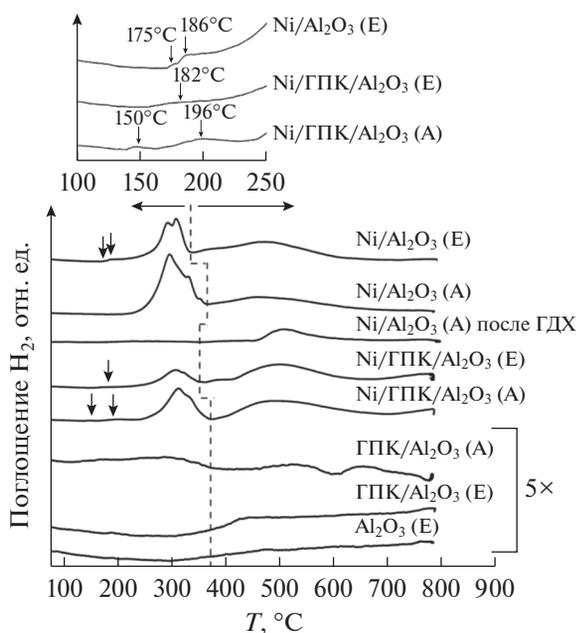


Рис. 5. Профили ТПВ носителя $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$, невосстановленных прекурсоров катализаторов и катализатора Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ после каталитических испытаний. Вверху на вставке показана область от 100 до 250°C для трех образцов в большем увеличении.

2.4. Исследование процессов восстановления образцов методами РФЭС и ТПВ

Для определения электронного состояния металлов и их способности к восстановлению образцы исследовали методами ТПВ и РФЭС.

Температуры восстановления, определяемые методом ТПВ, чувствительны к химическому составу, дисперсности и степени взаимодействия нанесенных частиц с носителем. Профили ТПВ носителей и невосстановленных прекурсоров катализаторов приведены на рис. 5. В профиле ТПВ исходных носителей не наблюдается поглощения водорода во всем исследованном интервале температур (в качестве примера на рис. 5 приведен профиль $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$). На профилях ГПК/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ и ГПК/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ имеются очень широкие и малоинтенсивные пики, т.е. заметного вклада в профили никелевых катализаторов присутствие ГПК не вносит.

Пики поглощения водорода в профилях ТПВ всех прекурсоров катализаторов можно объединить в две группы: 1) в низкотемпературной области от 250 до 370–390°C и 2) в высокотемператур-

Таблица 2. Поглощение H_2 прекурсорами катализаторов в ходе ТПВ и данные, рассчитанные на основании содержания никеля, определенного методом ААС

Прекурсоры катализаторов	Ni, мас. % (ААС)	Поглощение H_2 , мкмоль/г				$\Sigma(\text{ТПВ})/\Sigma(\text{ААС})$
		по данным ТПВ			расчет по данным ААС	
		$T < 350^\circ\text{C}$	$T > 350^\circ\text{C}$	Σ	Σ	
Ni/Al ₂ O ₃ (A)	6.45	1199	982	2181	1100	1.98
Ni/Al ₂ O ₃ (E)	5.26	721	1291	2012	896	2.25
Ni/ГПК/Al ₂ O ₃ (A)	6.70	503	837	1340	1140	1.18
Ni/ГПК/Al ₂ O ₃ (E)	6.11	272	833	1105	1049	1.05

ной области от 390 до 700°C. Они разделены на рис. 5 пунктирной линией и обозначены стрелками. Количественная оценка поглощения водорода в каждой из областей для никельсодержащих прекурсоров приведена в табл. 2.

Низкотемпературная группа пиков включает две сильно перекрывающиеся компоненты, причем во всех образцах, кроме Ni/Al₂O₃(E), преобладает компонента с более низкой температурой восстановления.

На профиле ТПВ прекурсора Ni/Al₂O₃(E) дополнительно наблюдается малоинтенсивный пик с максимумом около 186°C, который может соответствовать восстановлению легко доступной поверхностной формы Ni²⁺, наименее прочно связанной с поверхностью носителя (вставка на рис. 5). Похожие пики еще более низкой интенсивности присутствуют также на профилях обоих модифицированных образцов.

В низкотемпературном интервале может происходить как восстановление NiO, не связанного химически с поверхностью Al₂O₃ [57, 58], так и восстановление солей никеля – нитрата и гидроксинитратов. Согласно литературным данным разложение нитрата никеля происходит при термообработке на воздухе при температурах до 310°C [59, 60], а нанесение на Al₂O₃ приводит к снижению этой температуры на 30°C [59]. Поэтому в образцах, обработанных при 250°C, может присутствовать как неразложившийся Ni(NO₃)₂, так и продукты его частичного ($x\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2$ [60, 61]) и полного разложения (NiO), а также никель-алюминиевая шпинель.

Низкотемпературный пик в профилях ТПВ прекурсоров катализаторов, модифицированных

ГПК, имеет заметно меньшую интенсивность по сравнению немодифицированными аналогами (табл. 2), причем максимальный вклад этой группы характерен для прекурсора катализатора Ni/Al₂O₃(A). По-видимому, стабильность нитрата никеля на поверхности Al₂O₃, модифицированного ГПК, снижается аналогично тому, как это наблюдали для систем NiO/WO₃/Al₂O₃ в работе [62]. Следовательно, как мы и ожидали, нанесение ГПК способствует ослаблению взаимодействия никеля с Al₂O₃. Наименее стабилен нитрат никеля на поверхности носителя ГПК/Al₂O₃(E), поскольку в профиле прекурсора Ni/ГПК/Al₂O₃(E) низкотемпературный пик имеет минимальную интенсивность.

Оцененное из профилей ТПВ немодифицированных образцов суммарное поглощение водорода примерно в два раза превышает количество, необходимое для полного восстановления содержащегося в них Ni²⁺, рассчитанное из данных ААС о содержании никеля (табл. 2). Это может быть вызвано гидрированием углеродсодержащих функциональных групп на поверхности или присутствием неразложившегося или частично разложившегося нитрата никеля. Восстановление нитрогруппы сопровождается выделением аммиака и дает дополнительный вклад в поглощение H_2 при относительно низких температурах [62, 63]. Стабилизация нитрата никеля на поверхности Al₂O₃ отмечалась в литературе [62, 64].

Широкий пик в высокотемпературном интервале с максимумом около 470°C на профилях ТПВ образцов Ni/Al₂O₃(A) и Ni/Al₂O₃(E) можно отнести к восстановлению Ni²⁺, сильно взаимодействующего с Al₂O₃ в составе поверхностных

псевдошпинельных структур NiAlO_x [62, 65]. Восстановление нестехиометрических никель-алюминиевых шпинелей может происходить при температурах от 300 до 700°C [66, 67] в зависимости от состава, размера частиц и расположения в объеме или на поверхности образца. Взаимодействие никеля с Al_2O_3 затрудняет нуклеацию в ходе обработки водородом и приводит к поляризации связи Ni–O, что замедляет восстановление нанесенного NiO по сравнению с массивным и сдвигает соответствующий пик к высоким температурам [62].

Отсутствие поглощения водорода при температурах >600°C для прекурсоров немодифицированных катализаторов свидетельствует о том, что фаза стехиометрической шпинели NiAl_2O_4 в них не присутствует [68]. Это согласуется с данными РФА. В то же время на профилях ТПВ модифицированных ГПК прекурсоров наблюдается поглощение H_2 в области температур >700°C, которое вызвано образованием NiAlO_x или NiWO_x .

Интенсивность высокотемпературного пика на профилях ТПВ модифицированных образцов возрастает, и его максимум смещается в сторону больших температур. Сдвиг температуры максимума с 470 до 510°C может быть связан с увеличением дисперсности никельсодержащих частиц [69], изменением состава нестехиометрических псевдошпинельных форм NiAlO_x , восстановлением оксидов вольфрама, протекание которого вероятно при относительно низких температурах при каталитическом действии никеля [62], а также с появлением новых соединений при взаимодействии никеля с ГПК или продуктами ее разложения [54, 70–72] состава NiWO_4 или NiWOAl [73].

Образование вольфрамата никеля в ходе прокаливания происходит при температуре 1000°C, в восстановительной атмосфере – при 800°C [74], однако формирование поверхностных нестехиометрических вольфраматов не исключено и при меньших температурах. Возникновение в модифицированных ГПК образцах фаз NiWOAl и NiWO_4 вместо NiAl_2O_4 ожидаемо вследствие большего отрицательного значения энтальпии смеси $\text{NiWO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{WO}_3$ [62].

Восстановление NiO, химически связанного с модифицированной поверхностью, может приводить к появлению дефектов, обеспечивающих повышение прочности связывания кластеров и наночастиц никеля, и способствовать большей их устойчивости к спеканию [75].

Таким образом, данные ТПВ свидетельствуют о снижении термической устойчивости нитрата

никеля, нанесенного на Al_2O_3 , в результате модификации ГПК, и о сильном взаимодействии никеля с вольфрамсодержащим модификатором, которое проявляется в разной степени для образцов на двух типах носителей. Судя по большей относительной площади высокотемпературного пика, в составе Ni/ГПК/ Al_2O_3 (E) взаимодействие никеля с носителем существенно сильнее, чем в составе Ni/ГПК/ Al_2O_3 (A).

РФЭС-исследование невосстановленных прекурсоров катализаторов 6%Ni/ Al_2O_3 (E), полученных методом пропитки, проведено ранее в работе [76]. В спектрах наблюдали линии $\text{Ni}2p_{3/2}$ с $E_{\text{св}} = 856.0$ эВ, соответствующие поверхностной нестехиометрической шпинели или $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Шпинельные формы образуются вследствие химического взаимодействия на границе раздела Ni– Al_2O_3 .

С целью изучения процессов восстановления никеля и вольфрама на поверхности катализаторов проведено РФЭС-исследование с *in situ* обработкой водородом в каталитической ячейке при 330 и 450°C. Обзорные спектры РФЭС, а также спектры высокого разрешения $\text{Ni}2p$ и $W4f$ приведены на рис. 6.

Спектры РФЭС $\text{Ni}2p_{3/2}$ восстановленных *in situ* катализаторов характеризуются интенсивными *shake-up* сателлитами с $E_{\text{св}} = 855.8$ – 856.3 эВ, что близко к энергии связи $\text{Ni}2p_{3/2}$ в составе шпинели NiAlO_4 (856.2 эВ [77]) или $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (диапазон 855.6–856.2 эВ [78]) и значительно выше, чем в NiO (854.4 эВ [77]). Это согласуется с результатами, полученными методом ТПВ, которые показали присутствие гидроксинитратов, гидроксидов никеля, а также химически связанного никеля в виде поверхностных нестехиометрических шпинелей. Во всех образцах наблюдается небольшое уменьшение $E_{\text{св}}$ основного пика Ni^{2+} при переходе к температуре восстановления 450°C: с 856.2 до 855.9 эВ в Ni/ Al_2O_3 (E); с 856.3 до 856.0 эВ в Ni/ Al_2O_3 (A); с 856.1 до 855.9 эВ в Ni/ГПК/ Al_2O_3 (E); с 856.1 до 855.8 эВ в Ni/ГПК/ Al_2O_3 (A).

В спектрах $\text{Ni}2p_{3/2}$ восстановленных образцов можно выделить компоненту с $E_{\text{св}} = 852.3$ – 852.8 эВ, соответствующую Ni^0 [79, 80]. Значения энергии связи слегка варьируются при изменении температуры восстановления и при переходе от образца к образцу: повышаются с 852.3 до 852.6 эВ в Ni/ Al_2O_3 (E), понижаются с 852.8 до 852.5 эВ в Ni/ГПК/ Al_2O_3 (E), однако почти не меняются в Ni/ Al_2O_3 (A) и Ni/ГПК/ Al_2O_3 (A), составляя 852.6 и 852.5 эВ соответственно. В образцах, восстановленных при 330°C, доля Ni^0 не превышает 2%

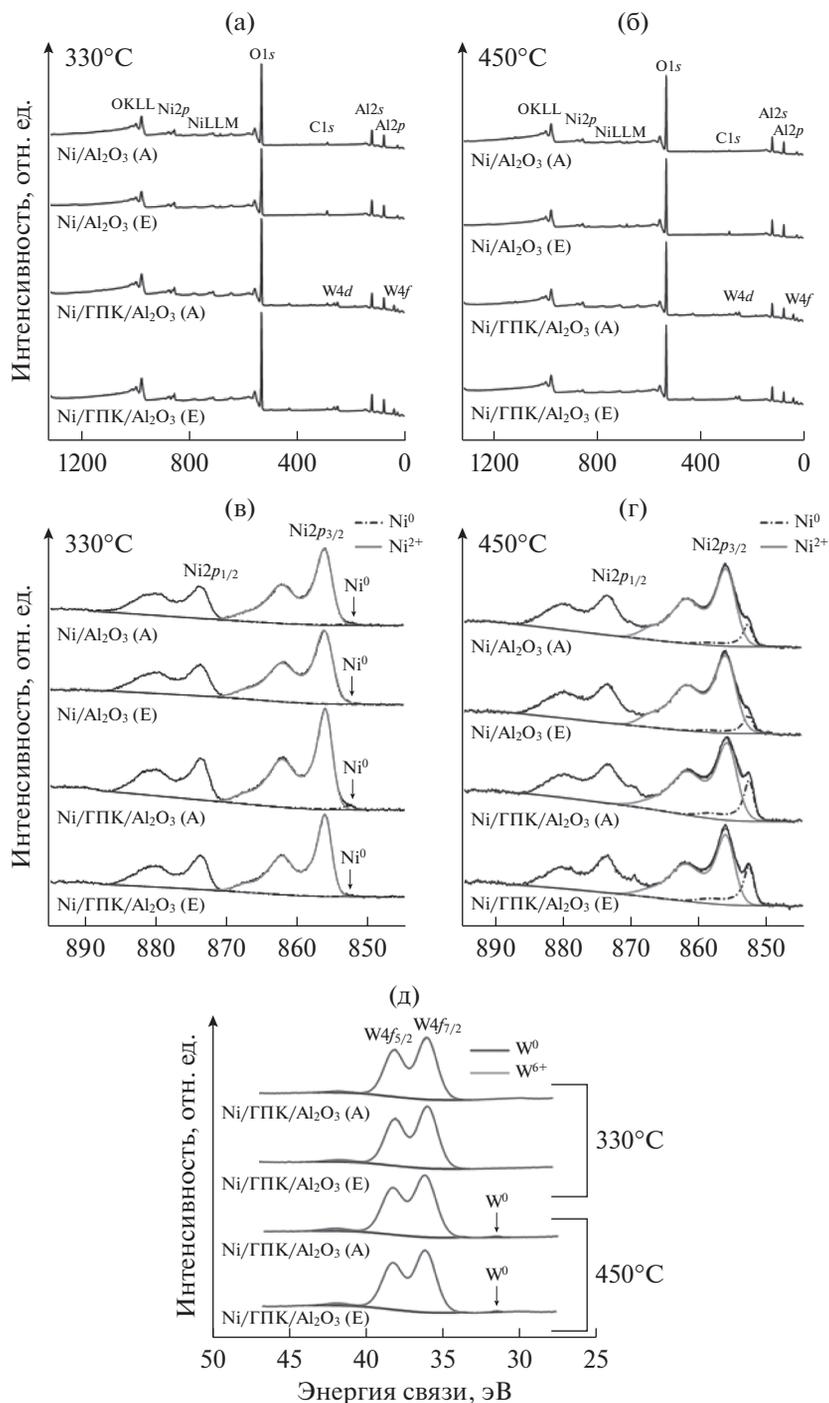


Рис. 6. Спектры РФЭС образцов, восстановленных *in situ* водородом при 330 (а, в) и 450°C (б, г): обзорные (а, б) и высокого разрешения Ni2p (в, г) и W4f (д).

(табл. 3). Хотя содержание Ni⁰ находится на грани погрешности определения, все же можно отметить, что оно несколько больше в Ni/Al₂O₃(A) по сравнению с Ni/Al₂O₃(E) и в модифицированных ГПК системах.

После обработки водородом при 450°C доля Ni⁰ существенно возрастает. В немодифицированных образцах Ni/Al₂O₃ содержание Ni⁰ составляет 8–9%, для модифицированных образцов приближается к 20%. Таким образом, модифика-

Таблица 3. Содержание элементов на поверхности и доля атомов никеля и вольфрама в различных химических состояниях по данным РФЭС *in situ* после восстановления водородом

Образец	$T_{\text{восст.}}, ^\circ\text{C}$	Доля элемента в соответствующем окислительном состоянии, %				Содержание на поверхности, %				
		Ni $2p_{3/2}$		W $4f_{7/2}$		Ni	O	C	Al	W
		Ni 0	Ni $^{2+}$	W 0	W $^{6+}$					
Ni/Al $_2$ O $_3$ (A)	330	1	99	–	–	3.0	61.6	5.6	29.8	–
	450	9	91	–	–	2.4	62.9	2.6	32.1	–
Ni/Al $_2$ O $_3$ (E)	330	0	100	–	–	2.9	55.5	11.1	30.5	–
	450	8	92	–	–	2.1	57.6	10.7	29.6	–
Ni/ГПК/Al $_2$ O $_3$ (A)	330	2	98	0	100	3.5	62.5	5.2	27.6	1.2
	450	17	83	1	99	3.2	62.3	2.7	30.4	1.4
Ni/ГПК/Al $_2$ O $_3$ (E)	330	1	99	0	100	2.9	63.1	3.5	29.4	1.1
	450	19	81	1	99	1.5	63.5	2.5	31.2	1.3

Прочерки означают отсутствие соответствующих элементов.

ция носителя ГПК облегчает восстановление никеля.

Спектры РФЭС W $4f$ модифицированных ГПК образцов вследствие спин-орбитального расщепления содержат две линии: W $4f_{5/2}$ и W $4f_{7/2}$. Весь вольфрам в образцах, обработанных водородом при 330 $^\circ\text{C}$, находится в состоянии W $^{6+}$, поскольку компонента W $4f_{7/2}$ имеет энергию связи 36.0–36.2 эВ. Это несколько выше, чем величина 35.0 эВ для W $^{6+}$ в составе промышленных катализаторов NiW/ γ -Al $_2$ O $_3$, приведенная в работе [81], где калибровку проводили также по линиям Al $2p$. В литературе приводятся также значения 35.7 эВ для WO $_3$ и 36.1 эВ для гидроксида WO $_3$ (OH) $_2$ [82], а также 35.8 эВ [83] и 36.3 эВ [84] для вольфрама в составе гетерополиоксидов. В результате обработки при 450 $^\circ\text{C}$ в образцах, содержащих ГПК, появляется около 1% W 0 (табл. 3). Значительный сдвиг линии W $4f_{7/2}$ в W 0 (31.2–31.6 эВ) относительно линий W $^{6+}$ (36.0–36.2 эВ) позволяет уверенно говорить о его присутствии. Линии W $^{4+}$ с энергией связи 32.7 эВ [81] и W $^{5+}$ с энергией связи 35.4 эВ [85] в спектрах наших образцов не наблюдаются. Согласно [62], W $^{4+}$ восстанавливается до W 0 в одну стадию, что обусловлено нестабильностью промежуточных оксидов.

Отметим также, что при повышении температуры восстановления образцов отмечается уменьшение содержания никеля, а для модифицированных образцов – увеличение содержания

вольфрама на поверхности (табл. 3), обусловленное миграцией этих элементов. Особенно заметно данный эффект проявляется для Ni/ГПК/Al $_2$ O $_3$ (E). Снижение доли углерода в образцах, восстановленных при 450 $^\circ\text{C}$, согласуется с высказанным ранее предположением о возможности гидрирования углеродсодержащих функциональных групп в условиях ТПВ, однако этот процесс скорее влияет на поглощение водорода в высокотемпературной области.

Таким образом, методом РФЭС *in situ* подтверждено повышение способности никеля к восстановлению при модификации носителя ГПК. По данным РФЭС никель в составе катализатора Ni/Al $_2$ O $_3$ (A) обладает несколько большей способностью к восстановлению при относительно низкой температуре (330 $^\circ\text{C}$). Согласно результатам ТПВ добавление ГПК в сравнении с Ni/Al $_2$ O $_3$ (E) приводит к существенному изменению степени связывания нитрата никеля с поверхностью носителя и набора форм окисленного никеля, присутствующих в термообработанных на воздухе при 250 $^\circ\text{C}$ прекурсорах катализаторов, а также их способности к восстановлению. При повышении температуры восстановления до 450 $^\circ\text{C}$ содержание Ni 0 возрастает. Данные ТПВ и РФЭС косвенно свидетельствуют об образовании на поверхности модифицированных ГПК систем вольфрама-никеля, о каталитическом действии никеля на восстановление вольфрама из оксида, а также подтверждают различия в степени связывания

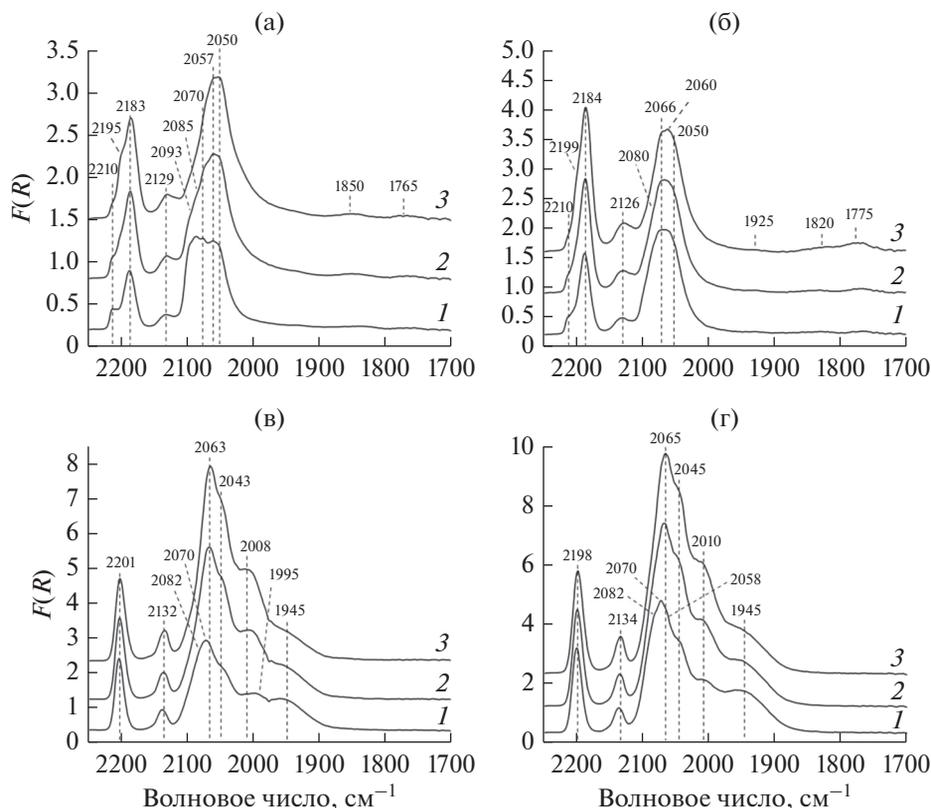


Рис. 7. Спектры ИК ДО с адсорбцией СО после восстановления при 330°C прекурсоров катализаторов Ni/Al₂O₃(E) (а), Ni/Al₂O₃(A) (б), Ni/ГПК/Al₂O₃(E) (в) и Ni/ГПК/Al₂O₃(A) (г), полученные при давлении СО равном 5 (1), 20 (2) и 50 (3) мм рт. ст.

никеля с поверхностью двух использованных в работе типов Al₂O₃.

2.5. Исследование методом ИК ДО с адсорбцией СО

Восстановленные *in situ* H₂ при 330°C катализаторы исследовали методом ИК ДО-спектроскопии с адсорбцией СО (рис. 7).

ИК ДО-спектры исходных носителей изучены ранее в работе [41]. В результате адсорбции СО на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) в спектре Al₂O₃(A) наблюдается интенсивная полоса поглощения (п. п.) при 2200 см⁻¹, в спектре Al₂O₃(E) – две п. п. при 2200 и 2236 см⁻¹.

Адсорбция СО на поверхности Ni/Al₂O₃(E) и Ni/Al₂O₃(A) (рис. 7а и 7б) сопровождается появлением трех групп перекрывающихся п. п. В высокочастотной области спектра отмечается суперпозиция п. п. 2183–2185, 2198 и 2210 см⁻¹. Полосу поглощения при 2183–2185 см⁻¹ относят к карбонильным комплексам СО с катионами Ni²⁺ [86, 87]. Частоты п. п. 2198 и 2210 см⁻¹ совпадают с характерными для комплексов СО с ЛКЦ Al₂O₃,

однако в спектре отсутствуют другие присущие этим комплексам полосы при 2234–2240 и 2216–2219 см⁻¹ [41]. Поэтому более правильно отнести наблюдаемые п. п. к комплексам с координационно ненасыщенными катионами Ni²⁺, входящими в структуру Ni²⁺–O–Ni²⁺ [87]. Такое отнесение хорошо согласуется с полученными ранее данными о типах ЛКЦ использованных в настоящей работе носителей, для которых характерна высокая интенсивность полосы наиболее координационно ненасыщенных катионов Al³⁺ (на вершине ступеньки или изломе ее линии) [41]. В этом случае возможно формирование заметной концентрации мостиковых структур типа Al³⁺(на вершине ступеньки)–Ni²⁺–O–Ni²⁺–Al³⁺(у основания ступеньки). Также никель может быть локализован на месте отсутствующего катиона Al³⁺ с образованием структуры типа Ni²⁺(на вершине ступеньки)–O–Ni²⁺(у основания ступеньки).

Поглощение при 2126–2130 см⁻¹ относится к карбонильным комплексам с катионами Ni⁺. В области частот 2040–2100 см⁻¹ наблюдается суперпозиция нескольких перекрывающихся п. п.

Полосы при 2065–2073 и 2059–2060 см^{-1} соответствуют комплексам CO с атомами Ni^0 в различном координационном окружении [87]. К линейным комплексам CO с Ni^0 на поверхности микрочастиц или кластеров металлического никеля можно отнести п. п. при 2050–2053 см^{-1} [88].

Интересной особенностью спектра образца $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ является появление после адсорбции CO при 5 мм рт. ст. полос поглощения при 2085 и 2095 см^{-1} , интенсивность которых падает при повышении давления, т.е. степени заполнения поверхности молекулами CO. Авторы [89] относят эти п. п. к дикарбонилам $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$, однако в этом случае снижение интенсивности указанных полос при росте давления CO должно сопровождаться уменьшением интенсивности п. п. 2130 см^{-1} , чего мы не наблюдаем. Поэтому мы считаем, что эти полосы характеризуют комплексы CO с катионами $\text{Ni}^{\delta+}$ ($\delta < 1$) [90], которые возникают в результате взаимодействия расположенных рядом атома Ni^0 и катиона Ni^+ [91]. Понижение интенсивности п. п. 2085 и 2095 см^{-1} при увеличении степени заполнения поверхности молекулами CO вызвано изменением состояния такого адсорбционного центра при взаимодействии катионов никеля с молекулами CO.

В спектре $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ интенсивность п. п. комплексов CO с Ni^0 ниже по сравнению с таковой для комплексов с Ni^{2+} , тогда как для образца $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ наблюдается обратная картина. Следовательно, доля Ni^0 , образовавшегося на поверхности в ходе обработки водородом при 330°C, заметно больше в образце $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ по сравнению с $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$. Эти данные не согласуются с полученными методом РФЭС результатами.

В спектрах обоих образцов при 1820–1850 и 1765–1775 см^{-1} наблюдаются п. п. мостиковых форм адсорбции CO. Первую из них можно отнести к комплексам CO, координированного атомом углерода с тремя или четырьмя атомами никеля, вторая соответствует мостиковой форме адсорбции с участием обоих атомов в молекуле CO [89].

Модифицирование поверхности Al_2O_3 ГПК приводит к значительным изменениям в спектре адсорбированного CO (рис. 7в и 7г), которые указывают на нивелирование структурных различий в распределении никеля на поверхности, вызванных использованием двух типов Al_2O_3 . В высокочастотной области спектра для обоих модифицированных образцов наблюдается только одна симметричная п. п. при 2198–2200 см^{-1} . Отсут-

ствие п. п. 2210 см^{-1} может быть связано с координацией ГПК по ЛКЦ оксида алюминия. Максимум п. п. комплексов CO с катионами Ni^{2+} сдвигается в высокочастотную область на 14–17 см^{-1} , а с катионами Ni^+ – на 3–8 см^{-1} . Следовательно, электроноакцепторная способность ЛКЦ в результате модифицирования ГПК повышается. При этом интенсивность п. п., соответствующих комплексам CO с Ni^{2+} (2200 см^{-1}), возрастает в 1.5 раза по сравнению с немодифицированными системами, а интенсивность суперпозиции п. п. комплексов CO с атомами Ni^0 (с максимумом при 2063 см^{-1}) увеличивается более чем в 3 раза. Это указывает на большую доступность никеля для CO в модифицированных ГПК системах. В спектрах модифицированных катализаторов вклад п. п. при 2050 см^{-1} , которую мы относим к адсорбции CO на Ni^0 в окружении других атомов никеля, ниже, чем для немодифицированных, что может свидетельствовать об уменьшении размера частиц никеля.

В области частот ниже 2050 см^{-1} присутствуют новые п. п. при 1945–1955 и 1995–2010 см^{-1} , которых не было в спектрах систем без ГПК, но исчезают п. п. с частотами ниже 1900 см^{-1} . Полосу поглощения 1945–1955 см^{-1} можно отнести к мостиковой адсорбции CO атомом углерода на двух расположенных рядом атомах Ni^0 [92]. Природа п. п. 1995–2010 см^{-1} неясна, ранее такую п. п. не наблюдали в спектрах никельсодержащих систем. Возможно, она относится к мостиковой адсорбции CO на атомах никеля и вольфрама. К сожалению, комплексы CO с катионами W^{6+} и W^{4+} на Al_2O_3 выделить не удастся, поскольку их п. п. (2200 см^{-1} в случае W^{6+} , 2176 и 2154 см^{-1} в случае W^{4+} [93]) перекрываются с п. п. комплексов CO с катионами никеля.

Снижение вклада в спектр комплексов CO с п. п. 2050 см^{-1} , наличие мостиковых форм адсорбции CO на двух атомах никеля и отсутствие комплексов CO с тремя/четырьмя атомами никеля (п. п. при 1820–1850 и 1765–1775 см^{-1}) косвенно свидетельствуют о более высокой дисперсности никеля в модифицированных ГПК образцах.

Таким образом, данные ИК ДО-спектроскопии указывают на присутствие Ni^0 в заметной концентрации на поверхности всех восстановленных при 330°C катализаторов, в то время как по данным РФЭС Ni^0 имеется не во всех образцах, а в тех, где он есть, его содержание очень мало (менее 2%).

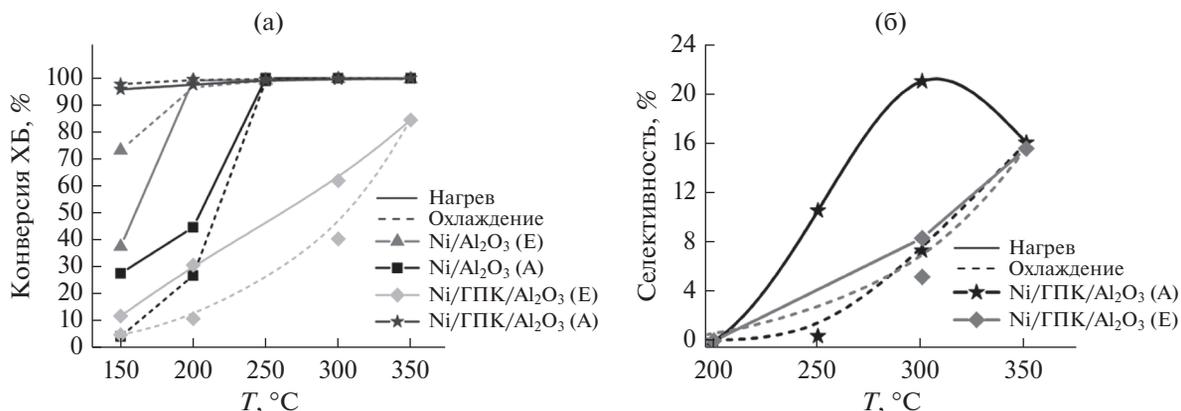


Рис. 8. Зависимость конверсии ХБ (а) и селективности образования циклогексана (б) от температуры при ступенчатом нагреве и охлаждении.

Такое различие в данных ИК ДО и РФЭС может быть связано с тем, что в процессе восстановления частицы металлического никеля мигрируют в объем образца. В результате поверхностная концентрация никеля, определенная методом РФЭС, снижается. Глубина анализа методом ИК ДО выше, и он регистрирует мигрировавшие внутрь образца частицы Ni^0 , которые не обнаруживаются с помощью РФЭС.

Из представленных результатов отчетливо видны различия в составе и структуре адсорбционных центров в никелевых катализаторах на разных типах Al_2O_3 , а также влияние модификации ГПК на эти параметры.

2.6. Тестирование каталитических систем в реакции ГДХ ХБ

Все катализаторы после восстановления при $330^\circ C$ проявили существенную активность в парофазном ГДХ ХБ с образованием бензола и циклогексана. Методом ГХ/МС в составе продуктов на модифицированных катализаторах обнаружено также присутствие следовых количеств продуктов скелетной изомеризации циклогексана (метилциклопентан).

На рис. 8а приведены кривые зависимости конверсии ХБ от температуры в ходе повышения и снижения температуры реакции. Каждая точка на этих кривых получена как среднее значение конверсии ХБ в трех последовательных пробах после достижения стабильных величин этого параметра в изотермическом режиме. В присутствии обоих немодифицированных катализаторов ХБ начинает восстанавливаться уже при относительно низких температурах ($150\text{--}200^\circ C$). Так, конверсия ХБ на $Ni/Al_2O_3(E)$ составляет 38%

уже при $150^\circ C$ (рис. 8а). При $200^\circ C$ она достигает 99% и не меняется при дальнейшем повышении температуры. Катализатор $Ni/Al_2O_3(A)$ начинает эффективно работать при более высоких температурах. При $200^\circ C$ конверсия ХБ (45%) на этом катализаторе вдвое ниже, чем в присутствии $Ni/Al_2O_3(E)$, и приближается к 100% лишь при $250^\circ C$.

Модификация ГПК по-разному влияет на каталитические свойства образцов на носителях $Al_2O_3(A)$ и $Al_2O_3(E)$. Катализатор $Ni/GPK/Al_2O_3(E)$ во всем исследованном интервале температур обеспечивает меньшую конверсию ХБ по сравнению с обоими немодифицированными образцами: при $150^\circ C$ конверсия ХБ составляет лишь 12%, при повышении температуры почти линейно увеличивается до максимального значения 85% при $350^\circ C$ (рис. 8а). Напротив, модификация ГПК образца $Ni/Al_2O_3(A)$ приводит к значительному улучшению каталитических свойств. Уже при $150^\circ C$ конверсия ХБ составляет 96%, при повышении температуры возрастает до 98–100% (рис. 8а).

Преобладающим продуктом реакции на немодифицированных катализаторах является бензол, т.е. они активируют связь $C-Cl$ и H_2 , однако активации $C-C$ -связей в бензольном кольце не происходит, и бензол десорбируется с поверхности сразу после образования. Циклогексан обнаружен лишь в количествах менее 1%. В присутствии модифицированных катализаторов в интервале температур $200\text{--}350^\circ C$ наблюдается заметное образование циклогексана (ЦГ) (рис. 8б): его максимальное содержание в смеси составляет 21% при $300^\circ C$ на образце $Ni/GPK/Al_2O_3(A)$ и 16% при $350^\circ C$ на катализаторе $Ni/GPK/Al_2O_3(E)$.

В присутствии Ni/ГПК/Al₂O₃(A) значения конверсии ХБ, достигнутые при определенных температурах в ходе повышения и снижения температуры реакции, практически совпадают. Три других катализатора по-разному ведут себя при нагревании и охлаждении. Конверсия ХБ на Ni/Al₂O₃(E) при 150°C выше при охлаждении (73%), чем при нагревании (38%). Напротив, образец Ni/Al₂O₃(A) в ходе снижения температуры работает хуже: при 150°C конверсия составляет 28% в начале опыта и только 4% в конце. Падение конверсии в ходе понижения температуры реакции по сравнению с наблюдаемой в ходе ее повышения отмечается и для модифицированного Ni/ГПК/Al₂O₃(E).

Образец Ni/Al₂O₃(A) после каталитических испытаний исследовали методом ТПВ (рис. 5). Видно, что профиль ТПВ этого образца сильно меняется: он не содержит пиков в низкотемпературной области, высокотемпературный пик имеет меньшую интенсивность и ширину и сдвинут в сторону больших температур по сравнению с профилем ТПВ исходного образца.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Каталитические свойства Ni/Al₂O₃ зависят от типа Al₂O₃, использованного в качестве носителя. В интервале 150–200°C более эффективен катализатор на основе Al₂O₃(E), хотя в его составе методом ААС обнаружено меньшее содержание никеля (5.26 вместо 6.45 мас. %), а методом низкотемпературной адсорбции азота – более низкая удельная поверхность, радиус и объем пор по сравнению с Ni/Al₂O₃(A). По данным РФЭС содержание никеля на поверхности этих катализаторов практически не различается, а степень восстановления никеля на поверхности после обработки водородом при 330°C не превышает 1%. Судя по отсутствию рефлексов никельсодержащих фаз на дифрактограммах, дисперсность никелевых частиц во всех катализаторах высокая. Однако текстурные факторы могут способствовать образованию несколько более крупных частиц никеля при восстановлении образца Ni/Al₂O₃(E), что может играть важную роль для структурно-чувствительной реакции ГДХ. Это предположение находит подтверждение в данных ИК ДО с адсорбцией СО, т.к. в спектре образца Ni/Al₂O₃(E) выше интенсивность полос, обусловленных координацией СО на нескольких частицах никеля. В спектрах ИК ДО обработанных водородом при 330°C катализаторов Ni/Al₂O₃(A) и Ni/Al₂O₃(E) присутствуют п. п., характерные для

комплексов СО с никелем в трех степенях окисления (0, 1+ и 2+). Однако в составе Ni/Al₂O₃(E) преобладает Ni⁰, а в составе Ni/Al₂O₃(A) – окисленные формы никеля.

Соотношения разных типов сильных ЛКЦ на поверхности носителей Al₂O₃ (A) и (E) различаются [41]. На поверхности Al₂O₃(E) часть ЛКЦ относится к типу L₁ по классификации Мортерры [94, 95], и они преимущественно заполняются при низких давлениях СО, но имеются также ЛКЦ типов L₃ и L₂. На поверхности же Al₂O₃(A) типы L₃ и L₂ становятся преобладающими. Следовательно, координация Ni(NO₃)₂ в ходе нанесения на носитель из раствора по-разному происходит на поверхности этих двух типов носителя. Присутствие на поверхности Al₂O₃(E) более сильных ЛКЦ по сравнению с Al₂O₃(A) в ходе приготовления катализаторов может приводить к усилению взаимодействия между Ni²⁺ и Al₂O₃ [96], и это согласуется с результатами ТПВ. Действительно, в профиле Ni/Al₂O₃(E) (рис. 5 и табл. 2) относительное содержание химически связанного NiO заметно выше.

Большая каталитическая эффективность Ni/Al₂O₃(E) при 150°C, вероятно, связана с повышенным содержанием сильных ЛКЦ. Хлорбензол способен адсорбироваться и активироваться как на металле, так и на носителе. При использовании Al₂O₃ адсорбция ХБ с высокой вероятностью протекает на ЛКЦ носителя, далее реагент гидрируется активированным водородом, поступившим к носителю с поверхности металла по механизму спilloвера. За счет особенностей кислотности можно ожидать более сильной адсорбции ХБ на носителе Al₂O₃(E).

Существенные различия в составе двух немодифицированных катализаторов найдены методом ТПВ (рис. 5): низкотемпературный пик, обусловленный процессами разложения и восстановления нитрата и гидроксинитратов никеля, в профиле ТПВ прекурсора Ni/Al₂O₃(E) имеет меньшую относительную площадь по сравнению с высокотемпературным пиком и с аналогичным пиком в профиле прекурсора Ni/Al₂O₃(A). Следовательно, особенности структуры носителя Ni/Al₂O₃(E) способствуют более полному разложению нитрата никеля в ходе термической обработки при низкой температуре (250°C). Кроме того, в профиле ТПВ Ni/Al₂O₃(E) наблюдается небольшой пик при 186°C, отсутствующий на профиле ТПВ Ni/Al₂O₃(A), который может свидетельствовать о присутствии легко восстанавливаемой формы никеля. По-видимому, структурные

особенности Ni/Al₂O₃(E) обуславливают более высокую эффективность образующихся в ходе восстановления прекурсоров частиц никеля в ГДХ хлорбензола при относительно низких температурах.

Наблюдаемые различия в активности катализаторов при низких температурах реакции коррелируют с относительно большим содержанием Ni⁰ в Ni/Al₂O₃(E), обнаруженным методом ИК ДО спектроскопии. При $T \geq 250^\circ\text{C}$ оба катализатора проявляют одинаково высокую эффективность в связи с общим возрастанием скорости реакции и достижением температур, при которых может осуществляться дополнительное восстановление никеля водородом из реакционной среды.

Для системы Ni/Al₂O₃(E) наблюдалось увеличение конверсии ХБ ходе снижения температуры реакции от 350 до 150°C по сравнению с величинами, достигнутыми в ходе ее повышения. По данным ИК ДО спектроскопии никель в этом образце легче подвергается восстановлению при относительно низкой температуре (330°C), так что при длительном пребывании в реакционной среде, содержащей H₂, может происходить восстановление дополнительных количеств никеля, обеспечивающее повышение степени превращения ХБ при “возвращении” к температуре 150°C.

Модификация ГПК приводит к существенным изменениям физико-химических и каталитических свойств. Так, в профилях ТПВ модифицированных катализаторов повышается относительная интенсивность высокотемпературного пика и происходит его сдвиг в сторону больших температур. Это может быть обусловлено изменением силы связывания нитрата никеля с поверхностью Al₂O₃, облегчающим разложение нитрата и гидроксинитратов при относительно низкой температуре термообработки (250°C), а также сильным взаимодействием между никелем и WO₃ в составе ГПК. По данным ТПВ, в составе Ni/ГПК/Al₂O₃(E) связь никеля с носителем существенно сильнее, чем в Ni/ГПК/Al₂O₃(A). В литературе отмечено формирование связей Ni–O–W в материалах, содержащих соли никеля и гетерополисоединения на основе вольфрама [71, 72].

При взаимодействии никеля с модифицированным ГПК носителем может образоваться как поверхностный алюминат, так и NiWO₄ в ходе координации с WO₃ в составе ГПК. По данным [62] вольфрамат восстанавливается водородом при 500°C, а алюминат никеля при еще более высоких температурах, так что в восстановленных при 330°C системах возможно присутствие обоих ти-

пов поверхностных соединений. Ранее отмечалось, что взаимодействие NiO с WO₃ способствует возрастанию активности в диссоциативной адсорбции водорода, а также активации связей C–C [70, 97].

По данным ИК ДО спектроскопии, в результате модификации ГПК существенно повышается льюисовская кислотность каталитических систем, что согласуется с данными о сильном взаимодействии никеля с вольфрамсодержащим модификатором, полученными методом ТПВ. После нанесения ГПК сдвигается в высокочастотную область пик, соответствующий поверхностным комплексам CO с Ni²⁺. Следовательно, добавление ГПК повышает электроноакцепторную способность никеля.

Заметно возрастает интенсивность широкой неоднородной п. п. в интервале 2000–2060 см⁻¹, характеризующей адсорбцию CO на Ni⁰, то есть модификация облегчает восстановление никеля. Неоднородность указанной п. п. свидетельствует о присутствии в образцах Ni/ГПК/Al₂O₃(E) и Ni/ГПК/Al₂O₃(A) нескольких форм Ni⁰, обеспечивающих возможность различных вариантов мостиковой адсорбции CO [86, 92, 98]. В работе [92] показано, что доля мостиковой адсорбции Ni⁰(CO)₂ с п. п. при 1940 см⁻¹ высока на образце Ni/SiO₂, модифицированном этиленгликолем, за счет большей дисперсности частиц металлического никеля и лучшей восстановительной способности по сравнению с немодифицированным аналогом. Ранее [41] было обнаружено, что введение ГПК в каталитическую систему Pd/Al₂O₃ способствует уменьшению размера частиц Pd. Вполне вероятно, что в случае никелевых катализаторов на аналогичных носителях также происходит повышение дисперсности активного компонента, что находит подтверждение в данных ИК ДО спектроскопии с адсорбцией CO. Изменения в способности NiO к восстановлению могут быть связаны с сильным взаимодействием никеля с W или Si с образованием структур Ni–O–W или Ni–O–Si. Методом ИК ДО спектроскопии не найдено существенных различий в структуре поверхности и способности к восстановлению между модифицированными ГПК катализаторами на разных типах Al₂O₃.

Повышение способности никеля к восстановлению в результате модификации Al₂O₃ нанесением ГПК находит подтверждение в данных РФЭС *in situ*. Содержание Ni⁰ в обоих модифицированных катализаторах после восстановления как при 330°C, так и при более высокой температуре зна-

чимо увеличивается по сравнению с немодифицированными образцами. Также этим методом обнаружено обеднение поверхности никелем в модифицированных ГПК системах, особенно заметное для Ni/ГПК/Al₂O₃(E).

Изменения кислотности поверхности и электронного состояния никеля, его сильное взаимодействие с вольфрамсодержащим модификатором носителя приводят к иным каталитическим свойствам модифицированных катализаторов. Особенно интересно существенное увеличение эффективности катализатора Ni/ГПК/Al₂O₃(A) по сравнению с немодифицированным аналогом. Наиболее вероятной причиной является повышение степени восстановления никеля в результате модификации. Кроме того, рост активности может быть вызван дополнительной активацией водорода на вольфрамсодержащих компонентах катализатора – ГПК [35] и поверхностных структурах типа вольфрамата никеля. В ходе частичной деградации ГПК могут образовываться анионные вакансии, на которых протекает гетеролитическая диссоциация водорода [9]. Хлорорганические соединения адсорбируются на анионных вакансиях, титруются водородом и десорбируются с поверхности. Протоны ГПК участвуют в образовании стабильного гидрирующего слоя, который перетекает с металла и ГПК на носитель по механизму спилловера. Кроме того, изменения в каталитическом действии могут быть вызваны более прочной хемосорбцией хлорбензола на ЛКЦ модифицированной подложки.

Особенностями структуры, по-видимому, обусловлена повышенная способность Ni/ГПК/Al₂O₃(A) к образованию циклогексана (рис. 8б). Оно происходит в том случае, когда на поверхности присутствуют сильные центры адсорбции ХБ. Сильная адсорбция может обеспечивать гидрирование ХБ до циклогексана без десорбции промежуточного продукта – бензола. Отрицательные значения энергии Гиббса, характерные для реакции гидрирования бензола до циклогексана при относительно низких температурах, при нагревании реакционной системы выше 300°C сменяются положительными, что объясняет экстремальную зависимость селективности образования циклогексана от температуры реакции в ходе ее повышения (рис. 8б). Падение селективности по циклогексану, наблюдаемое в ходе ступенчатого снижения температуры реакции, может быть связано со структурными и химическими изменениями, происходящими в реакционной среде при 350°C (эта температура выше, чем температура восстановления катализатора), приводящими к уменьшению силы адсорбции ХБ на поверхности.

В статье [99] обсуждались электронные взаимодействия между оксидами NiO и WO₃, приводящие к понижению электронной плотности на никеле и переносу ее к вольфраму. Это облегчает диссоциативную адсорбцию водорода. Поверхностные центры Ni–W, например, в составе NiWO₄, могут служить прекурсорами активных центров. Однако их появление более вероятно при более высоких температурах термообработки на воздухе, чем использованные в нашей работе (250°C) [74]. Также в подобных системах возможно формирование вольфрамовых бронз вида H_xWO₃. Атомы водорода, активированного на Ni, по механизму спилловера поступают к терминальному кислороду оксида вольфрама и встраиваются в его решетку с образованием бронз, проявляющих высокую активность в реакциях гидрирования [42].

Таким образом, увеличение конверсии ХБ на Ni/ГПК/Al₂O₃(A) по сравнению с Ni/Al₂O₃(A) может быть обусловлено ростом содержания Ni⁰ в восстановленном модифицированном образце и формированием новых активных центров в результате взаимодействия между никелем и вольфрамом в составе ГПК или продуктов ее частичного разложения.

Сложнее объяснить снижение эффективности катализатора на носителе Al₂O₃(E) после модификации ГПК. По данным ААС и адсорбционных измерений содержание никеля в этих образцах и текстурные свойства существенно не различаются. Однако на профиле ТПВ прекурсора Ni/ГПК/Al₂O₃(E) наблюдается минимальная относительная интенсивность пика восстановления при низких температурах, хотя интенсивность высокотемпературного пика сравнима с таковой для Ni/ГПК/Al₂O₃(A), что может свидетельствовать о меньшем содержании способных к легкому восстановлению форм никеля. Кроме того, методом РФЭС обнаружена наибольшая степень миграции никеля в объем образца Ni/ГПК/Al₂O₃(E) в ходе обработки водородом. Возможно, падение активности связано с дополнительной миграцией части никеля под воздействием водорода реакционной смеси при проведении реакции при температурах 300–350°C.

Уменьшение значений конверсии ХБ в ходе снижения температуры реакции от 350 до 150°C по сравнению с величинами, полученными в ходе повышения температуры, которое наблюдали для катализаторов Ni/Al₂O₃(A) и Ni/ГПК/Al₂O₃(E), может быть вызвано постепенной дезактивацией катализаторов под действием реакционной среды. Наиболее вероятные ее причины – взаимодействие с адсорбированным на поверхности

хлором, приводящее к окислению никеля, спекание частиц никеля и изменение степени их взаимодействия с носителем. Образование NiCl_2 может приводить к потере активных центров и блокировке оставшихся [100, 101]. В литературе обсуждается также агрегация никелевых частиц под действием реакционной среды: так, в работе [102] наблюдали снижение дисперсности 5% Ni/SiO_2 с 37 до 18% после проведения ГДХ 1,2-дихлорпропана.

Профиль ТПВ образца $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ после использования в реакции ГДХ хлорбензола (рис. 5) содержит один пик с максимумом при 500°C , а в области относительно низких температур наблюдается лишь незначительное поглощение водорода. В работе [103] показано, что допирование хлором Ni/CeO_2 приводит к высокотемпературному смещению пика восстановления в профиле ТПВ от 335 до 400°C , однако оно существенно меньше, чем наблюдаемое в нашей работе. По-видимому, сдвиг пика восстановления никеля в область высоких температур после проведения каталитической реакции вызван комплексом причин, включающих хлорирование активного компонента, изменение размера частиц никеля, а также усиление взаимодействия с подложкой.

Хотя отрицательный гистерезис свидетельствует о дезактивации образцов, значительного падения активности в ходе каталитических испытаний не наблюдали. Продолжительность работы каждого катализатора в проточном режиме задавалась необходимостью достижения стабильных показателей конверсии ХБ в трех последовательных анализах методом ГЖХ, каждый длился около 30 мин, и не всегда это были первые три анализа. Таким образом, каждый катализатор в ходе испытаний в режиме нагрев–охлаждение в большинстве опытов работал не менее 20 ч. Расчет показывает, что за время каталитического эксперимента при повышении и последующем снижении температуры в присутствии $\text{Ni/ГПК/Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ переработано в продукты (преимущественно бензол) 373 г ХБ/г Ni в катализаторе, и признаков дезактивации не отмечалось. Это позволяет говорить о высокой стабильности катализатора $\text{Ni/ГПК/Al}_2\text{O}_3(\text{A})$, для которого гистерезис не наблюдается. Возможно, его удалось бы определить при использовании меньшей навески этого высокоактивного катализатора. В работе [104] образование структур типа $\text{Ni}^{2+}-\text{O}_3\text{W}-\text{O}-\text{WO}_3$ в ходе сильного взаимодействия никеля с вольфрамсодержащими соединениями способствовало большей устойчивости катализатора к сернистым соединениям. В нашем случае формирование таких соединений

способно повышать устойчивость катализаторов к воздействию хлора.

Безусловно, представляет интерес существенное увеличение доли Ni^0 в образцах, восстановленных при 450°C . Такая обработка может обеспечить повышение эффективности катализаторов, но она не исключает разложения ГПК, поэтому эти системы будут изучены и подробно описаны в будущих публикациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе проведено исследование физико-химических и каталитических свойств Al_2O_3 , различающихся морфологией и текстурой, немодифицированных и модифицированных нанесением ГПК на основе вольфрама и кремния. Чтобы предотвратить разложение ГПК и обеспечить возможности для корректного сравнения, термообработку на воздухе и восстановление модифицированных и не содержащих ГПК материалов проводили при относительно низких температурах (250 и 330°C соответственно). Методом ТПВ показано, что воздушная термообработка при 250°C не обеспечивает полного превращения исходного нитрата никеля в оксид, в связи с чем на поверхности прекурсоров катализаторов присутствует значительное количество нитратов и гидроксинитратов, дающих на профиле ТПВ суперпозицию пиков при температуре ниже 350°C . Методами РФЭС *in situ*, ИК ДО спектроскопии с адсорбцией CO и ТПВ обнаружены различия в составе и силе ЛКЦ на поверхности двух типов Al_2O_3 , которые приводят к неодинаковой координации нитрата и разной способности никеля к восстановлению. Так, на поверхности $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3(\text{E})$ никель несколько легче восстанавливается и, возможно, образует более крупные наночастицы. Эти факторы оказывают гораздо более существенное влияние на показатели конверсии ХБ при парофазном гидродехлорировании, чем различия в текстуре и даже в содержании никеля в катализаторе.

Модификация $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ гетерополикислотой состава $\text{H}_8\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ изменяет кислотные свойства поверхности и способ координации нитрата никеля в ходе пропитки, облегчает разложение нитрата и повышает способность никеля к восстановлению. В результате сильного взаимодействия никеля и вольфрама в составе ГПК увеличивается соотношение Ni^0 и Ni^{2+} на поверхности восстановленных систем (по данным РФЭС *in situ* и ИК ДО с адсорбцией CO), а также адсорбционная способность в отношении хлорбензола,

появляются новые центры диссоциативной адсорбции водорода и, возможно, меняется размер частиц активного компонента. В зависимости от природы носителя модификация ГПК приводит к улучшению (Ni/ГПК/Al₂O₃(A)) или ухудшению (Ni/ГПК/Al₂O₃(E)) каталитической эффективности. При высоких температурах в системах с модификатором селективность по бензолу снижается вследствие гидрирования бензола до циклогексана.

Эффективность катализаторов возрастает в ряду Ni/ГПК/Al₂O₃(E) < Ni/Al₂O₃(A) < Ni/Al₂O₃(E) < Ni/ГПК/Al₂O₃(A). Наиболее активный катализатор Ni/ГПК/Al₂O₃(A) является также самым стабильным и не дезактивируется в ходе каталитических испытаний.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку, грант № 20-53-10005 КО_а. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lokteva E.S., Golubina E.V., Likhobolov V.A., Lunin V.V. / Disposal of chlorine-containing wastes. In: Chemistry beyond chlorine. Springer, Netherlands. 2016. P. 559.
- Wei G.L., Liang X.L., Li D.Q., Zhuo M.N., Zhang S.Y., Huang Q.X., Yuan Z.J. // Environ. Int. 2016. V. 92. P. 373.
- van Mourik L.M., Gaus C., Leonards P.E.G., de Boer J. // Chemosphere. 2016. V. 155. P. 415.
- Huang B., Lei C., Wei C., Zeng G. // Environ. Int. 2014. V. 71. P. 118.
- Keane M.A. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 800.
- Amorim C., Keane M.A. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 211. P. 208.
- Hashimoto Y., Uemichi Y., Ayame A. // J. Jpn. Pet. Inst. 2005. V. 48. P. 127.
- Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Клоков С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. // Кинетика и Катализ. 2015. Т. 56. № 6. С. 753.
- Навалихина М.Д., Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Перистый А.А., Голубина Е.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. С. 1792.
- Li F., Liu Y., Wang L., Li X., Ma T., Gong G. / Application of Heterogeneous Catalysts in Dechlorination of chlorophenols. In: Organochlorine by Aurel Nuro, IntechOpen, 2018. P. 346.
- Meshesha B.T., Chimenta R.J., Medina F., Sueiras J.E., Cesteros Y., Salagre P., Figueras F. // Appl. Catal. B: Environ. 2009. V. 87. P. 70.
- Coq B., Ferrat G., Figueras F. // J. Catal. 1986. V. 101. P. 434.
- Benitez J.L., Del Angel G. // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 70. P. 67.
- Генцлер А.Г., Симагина В.И., Нецкина О.В., Комова О.В., Цыбуля С.В., Абросимов О.Г. // Кинетика и Катализ. 2007. Т. 48. С. 60.
- Klokov S.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Chernavskii P.A., Maslakov K.I., Egorova T.B., Chernyak S.A., Minin A.S., Konev A.S. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 463. P. 395.
- de Jong V., Louw R. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 271. P. 153.
- Srikanth C.S., Kumar V.P., Viswanadham B., Chary K.V.R. // Catal. Commun. 2011. V. 13. P. 69.
- Diaz E., Mohedano A.F., Casas J.A., Shalaby C., Eser S., Rodriguez J.J. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 186. P. 151.
- Comandella D., Woszidlo S., Georgi A., Kopinke F.-D., Mackenzie K. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 186. P. 204.
- Amorim C., Wang X., Keane M.A. // Chin. J. Catal. 2011. V. 32. P. 746.
- Ruiz-García C., Heras F., Gilarranz M.Á., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. // Appl. Clay Sci. 2018. V. 161. P. 132.
- Arevalo-Bastante A., Álvarez-Montero M.A., Bedia J., Gómez-Sainero L.M., Rodríguez J.J. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 179. P. 551.
- Ordóñez S., Sastre H., Díez F.V. // Appl. Catal. B: Environ. 2000. V. 25. P. 49.
- Babu N.S., Lingaiah N., Pasha N., Kumar J.V., Prasad P.S.S. // Catal. Today. 2009. V. 141. P. 120.
- Lingaiah N., Prasad P.S.S., Rao P.K., Berry F.J., Smart L.E. // Catal. Commun. 2002. V. 3. P. 391.
- Jujuri S., Ding E., Shore S.G., Keane M.A. // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. P. 493.
- Shao Y., Xu Z., Wan H., Chen H., Liu F., Li L., Zheng S. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 179. P. 135.
- Babu N.S., Lingaiah N., Prasad P.S.S. // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 111. P. 309.
- Trueba M., Trasatti S.P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 17. P. 3393.
- Kim P., Kim Y., Kim H., Song I.K., Yi J. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 219. P. 87.
- Bonarowska M., Kaszkur Z., Kępiński L., Karpiński Z. // Appl. Catal. B: Environ. 2010. V. 99. P. 248.
- Babu N.S., Lingaiah N., Kumar J.V., Prasad P.S.S. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 367. P. 70.
- Díaz E., Faba L., Ordóñez S. // Appl. Catal. B: Environ. 2011. V. 104. P. 415.
- Gómez-Sainero L.M., Seoane X.L., Fierro J.L.G., Arcoya A. // J. Catal. 2002. V. 209. P. 279.
- Навалихина М.Д., Крылов О.В. // Кинетика и Катализ. 2001. Т. 42. С. 264.
- Eswaramoorthi I., Geetha Bhavani A., Lingappan N. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 253. P. 469.
- Puello-Polo E., Diaz Y., Brito J.L. // Catal. Commun. 2017. V. 99. P. 89.
- Lee K.-Y., Misono M. / Heteropoly Compounds. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2nd. ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2008. P. 318.

39. Okuhara T., Mizuno N., Misono M. / Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. In: Advances in Catalysis, Academic Press, 1996. V. 41. P. 113.
40. Alcañiz-Monge J., El Bakkali B., Trautwein G., Reinoso S. // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 224. P. 194.
41. Голубина Е.В., Локтева Е.С., Гурбанова У.Д., Харланов А.Н., Егорова Т.Б., Липатова И.А., Власкин М.С., Школьников Е.И. // Кинетика и Катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 315.
42. Xi Y., Chen Z., Gan Wei Kiat V., Huang L., Cheng H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 9698.
43. Tarlani A., Abedini M., Khabaz M., Amini M.M. // J. Colloid Interf. Sci. 2006. V. 292. P. 486.
44. Green S. V., Kuzmin A., Purans J., Granqvist C.G., Niklasson G.A. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 2062.
45. Liang Y., Zhao M., Wang J., Sun M., Li S., Huang Y., Zhong L., Gong M., Chen Y. // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 54. P. 359.
46. Newman A.D., Brown D.R., Siril P., Lee A.F., Wilson K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 2893.
47. Liu L., Wang B., Du Y., Borgna A. // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 489. P. 32.
48. Школьников Е.И., Волков В.В. // Доклады РАН. Физ. Химия. 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
49. Shkolnikov E.I., Shaitura N.S., Vlaskin M.S. // J. Supercrit. Fluids. 2013. V. 73. P. 10.
50. Brown G.M., Noe-Spirlet M.R., Busing W.R., Levy H.A. // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. 1977. V. 33. P. 1038.
51. Hernández-Cortez J.G., Manríques M., Lartundo-Rojas L., López-Salinas E. // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 32.
52. Rao P.M., Wolfson A., Kababya S., Vega S., Landau M.V. // J. Catal. 2005. V. 232. P. 210.
53. de Mattos F.C.G., de Carvalho E.N.C.B., de Freitas E.F., Paiva M.F., Ghesti G.F., de Macedo J.L., Dias S.C.L., Dias J.A. // J. Braz. Chem. Soc. 2017. V. 28 P. 336.
54. Jin H., Yi X., Sun X., Qiu B., Fang W., Weng W., Wan H. // Fuel. 2010. V. 89. P. 1953.
55. Shen H., Li Y., Huang S., Cai K., Cheng Z., Lv J., Ma X. // Catal. Today. 2019. V. 330. P. 117.
56. Atia H., Armbruster U., Martin A. // J. Catal. 2008. V. 258. P. 71.
57. Li C., Chen Y.W. // Thermochim. Acta. 1995. V. 256. P. 457.
58. Chary K.V.R., Ramana Rao P.V., Venkat Rao V. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 886.
59. Małacka B., Łącz A., Drożdż E., Małacki A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 119. P. 1053.
60. Elmasry M.A.A., Gaber A., Khater E.M.H. // J. Therm. Anal. Calorim. 1998. V. 52. P. 489.
61. Ho S.C., Chou T.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 2279.
62. Scheffer B., Molhoek P., Moulijn J.A. // Appl. Catal. 1989. V. 46. P. 11.
63. Bartholomew C.H., Farrauto R.J. // J. Catal. 1976. V. 45 P. 41.
64. Weigel D., Imelik B., Laffitte P. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1962. P. 345.
65. Shimoda N., Koide N., Kasahara M., Mukoyama T., Satokawa S. // Fuel. 2018. V. 232. P. 485.
66. Molina R., Poncelet G. // J. Catal. 1998. V. 173. P. 257.
67. Lamber R., Schulz-Ekloff G. // Surf. Sci. 1991. V. 258. P. 107.
68. Rynkowski J.M., Paryjczak T., Lenik M. // Appl. Catal. A: Gen. 1993. V. 106. P. 73.
69. Chen D., Christensen K.O., Ochoa-Fernández E., Yu Z., Tøtdal, B., Latorre, N., Monzón, A., Holmen A. // J. Catal. 2005. V. 229. P. 82.
70. Cao Y., Wang J., Li Q., Yin N., Liu Z., Kang M., Zhu Y. // J. Fuel Chem. Technol. 2013. V. 41. P. 943.
71. Палчева Р., Спожакина А., Тюлиев Г., Иратова К., Петров Л. // Кинетика и Катализ. 2007. Т. 48. № 6. С. 905.
72. Palcheva R., Dimitrov L., Tyuliev G., Spojakina A., Jirratova K. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 265. P. 309.
73. Mangnus P.J., Bos A., Moulijn J.A. // J. Catal. 1994. V. 146. P. 437.
74. Southmayd D.W., Contescu C., Schwarz J.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 2075.
75. Yan Y., Dai Y., He H., Yu Y., Yang Y. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 196. P. 108.
76. Golubina E.V., Peristy A.A., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Egorov A.V. // React. Kinet. Mech. Cat. 2020.
77. Velon A., Oleffjord I. // Oxid. Met. 2001. V. 56. P. 415.
78. Legrand D.L., Nesbitt H.W., Bancroft G.M. // Am. Mineral. 1998. V. 83. P. 1256.
79. Mansour A.N. // Surf. Sci. Spectra. 1994. V. 3. P. 211.
80. Salagre P., Fierro J.L.G., Medina F., Sueiras J.E. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1996. V. 106. P. 125.
81. Ng K.T., Hercules D.M. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 2094.
82. Shpak A.P., Korduban A.M., Medvedskij M.M., Kandyba V.O. // J. Electron Spectrosc. 2007. V. 156. P. 172.
83. Jalil P.A., Faiz M., Tabet N., Hamdan N.M., Hussain Z. // J. Catal. 2003. V. 217. P. 292.
84. Winoto H.P., Fikri Z.A., Ha J.M., Park Y.K., Lee H., Suh D.J., Jae J. // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 241. P. 588.
85. Watmanee S., Suriye K., Praserttham P., Panpranot J. // Top. Catal. 2018. V. 61. P. 1615.
86. Garbarino G., Campodonico S., Perez A.R., Carnasciali M.M., Riani P., Finocchio E., Busca G. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 452. P. 163.
87. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 245 с.
88. Zarfl J., Ferri D., Schildhauer T.J., Wambach J., Wokaun A. // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 495. P. 104.
89. Mihaylov M., Lagunov O., Ivanova E., Hadjiivanov K. // Top. Catal. 2011. V. 54 P. 308.
90. Peri J.B. // J. Catal. 1984. V. 86. P. 84.
91. Zaki M.I. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1995. V. 100. P. 569.
92. Liu Y., Sheng W., Hou Z., Zhang Y. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 2123.
93. Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N. / Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an

- IR probe molecule. In: *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2002. P. 307.
94. *Morterra C., Magnacca G.* // *Catal. Today*. 1996. V. 27. P. 497.
95. *Morterra C., Bolis V., Magnacca G.* // *Langmuir*. 1994. V. 10. P. 1812.
96. *Li H., Xu Y., Gao C., Zhao Y.* // *Catal. Today*. 2010. V. 158. P. 475.
97. *Kang H., Jeong Y.-K., Oh S.-T.* // *Int. J. Refract. Met. H.* 2019. V. 80. P. 69.
98. *Sarkar A., Seth D., Jiang M., Ng F.T.T., Rempel G.L.* // *Top. Catal.* 2014. V. 57. P. 730.
99. *Cao Y., Wang J., Kang M., Zhu Y.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 381. P. 46.
100. *Keane M.A., Park C., Menini C.* // *Catal. Lett.* 2003. V. 88. P. 89.
101. *Park C., Menini C., Valverde J.L., Keane M.A.* // *J. Catal.* 2002. V. 211. P. 451.
102. *Choi Y.H., Lee W.Y.* // *Catal. Lett.* 2000. V. 67. P. 155.
103. *Gao Z., Zhang S., Ma H., Li Z.* // *J. Rare Earth*. 2017. V. 35. P. 977.
104. *Mogica-Betancourt J.C., López-Benítez A., Montiel-López J.R., Massin L., Aouine M., Vrinat M., Berhault G., Guevara-Lara A.* // *J. Catal.* 2014. V. 313. P. 9.

Gas-Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene on Alumina Supported Nickel Catalysts: Influence of Alumina Type and Modification by Keggin-Type Heteropolyacid HSiW

D. A. Ryaboshapka¹*, E. S. Lokteva¹**, E. V. Golubina¹, A. N. Kharlanov¹, K. I. Maslakov¹, A. O. Kamaev¹, A. V. Shumyantsev¹, I. A. Lipatova², and E. I. Shkol'nikov²

¹*Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, stroenie 3, Moscow, 119991 Russia*

²*Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Izhorskaya str., 13, building 2, Moscow, 125412 Russia*

*e-mail: ryaboshapkada@gmail.com

**e-mail: e.lokteva@rambler.ru

Physical-chemical properties of 6% Ni/Al₂O₃ catalysts and their efficiency in vapor-phase chlorobenzene (CB) hydrodechlorination were studied. The catalysts were prepared by wet impregnation with nickel nitrate using two types of alumina, A (prepared by calcination of boemite at 600°C) and E (by Engelhard), with different texture and morphology, pristine and modified by Keggin-type heteropoly acid (HPC) H₈Si(W₂O₇)₆ · nH₂O (20%). To prevent decomposition of HPC and perform adequate comparison calcination and reduction procedures of both modified and non-modified samples were performed at relatively low temperatures (250 and 330°C respectively). It was shown by temperature programmed reduction with hydrogen (TPR) that calcination at 250°C leads to only partial decomposition of nickel nitrate with the formation of NiO, therefore, hydroxonitrates and nitrates are present on the surface of Al₂O₃; but modification with HPC decreases their amount. The difference in composition and strength of Lewis acid sites on the surface of two types of alumina lead to different coordination of nitrate and different reducibility of nickel, which was demonstrated by XPS *in situ*, DRIFT spectroscopy with CO adsorption, and TPR. Nickel reduces a bit easier on the surface of Al₂O₃(E), but only little portion of nickel loaded can be reduced under the condition used in this work. According to the data of XPS *in situ*, TPR and DRIFT spectroscopy with CO adsorption, modification of Ni/Al₂O₃ with HPC provides further modification of acid properties, changes nickel nitrate coordination during impregnation, increases reducibility of nickel, prevents Ni migration from the surface to the bulk, and provides new active sites due to strong Ni–W interaction. The result of modification by HPC depends on the nature of the support: it leads to a significant decrease in catalytic activity in case of Ni/Al₂O₃(E) and to an increase in case of Ni/Al₂O₃(A). At high temperatures selectivity towards benzene decreases on modified samples due to cyclohexane formation. Efficiency of the catalysts increases as follows: Ni/HPC/Al₂O₃(E) < Ni/Al₂O₃(A) < Ni/Al₂O₃(E) < Ni/HPC/Al₂O₃(A). The most active catalyst Ni/HPC/Al₂O₃(A) demonstrates the highest resistance towards deactivation during long-term catalytic tests performed at heating and cooling. Reducibility of nickel strongly influences on the catalyst efficiency in CB hydrodechlorination than the difference in texture and nickel more loading. These factors have a greater impact on values of chlorobenzene conversion than morphology and texture of the support and even Ni content in the catalyst.

Keywords: nickel catalysts, alumina, heteropoly acid, catalytic hydrodechlorination, chlorobenzene

УДК 544.47

ПЕРОВСКИТЫ $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА И СО

© 2021 г. Л. А. Исупова^а, *, Е. Ю. Герасимов^а, И. П. Просвиринов^а^аФГБУН Институт катализа СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: isupova@catanalysis.ru

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

После доработки 31.08.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

Методом Pechini приготовлены перовскиты серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) и исследованы их физико-химические свойства методами РФА, ПЭМВР, РФЭС, БЭТ, а также определена каталитическая активность образцов в реакциях окисления метана и СО. Показано, что образцы состава $x < 0.4$ являются орторомбическими перовскитами, а образцы с $x > 0.4$ – ромбоэдрическими. В образце со степенью замещения $x = 0.4$ присутствуют обе модификации, что свидетельствует о наличии морфотропного фазового перехода в области значений $x = 0.4$. Показано, что все промежуточные образцы серии ($0 < x < 1$) в реакциях окисления СО и метана менее активны, чем крайние члены ряда, несмотря на их более высокую удельную поверхность, что коррелирует с обогащением поверхности этих оксидов соединениями лантана. Образцы с $x = 0.6$ и 0.8 с максимальным содержанием лантана на поверхности характеризуются наименьшей активностью, а также стабильностью в каталитическом процессе окисления метана, что может быть обусловлено накоплением на поверхности в процессе окисления метана карбонатов и углерода. Не исключено также, что этому способствует и формирование на поверхности этих оксидов в процессе окисления метана локально упорядоченных областей.

Ключевые слова: перовскиты, $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, окисление метана, СО**DOI:** 10.31857/S0453881121010044

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды со структурой перовскита LaVO_3 благодаря высокой термической и химической стабильности являются перспективными материалами для использования в ряде высокотемпературных процессов, например, в качестве высокотемпературных катодных материалов или катализаторов окислительных процессов [1, 2]. Среди наиболее активных в окислительных процессах рассматриваются перовскиты, содержащие в В-подрешетке катионы Mn и Fe [3, 4]. Известно, что их каталитическая активность существенно зависит от наличия замещающих иновалентных катионов в подрешетке лантана, которые определяют образование вакансий, изменение заряда на 3d-катионах или даже структурную модификацию оксидов. Это, в свою очередь, оказывает влияние на прочность связи или появление новых форм кис-

лорода, и, следовательно, на активность оксидов в окислительных процессах [5–8].

Наличие замещающих катионов в подрешетке В также влияет на каталитические свойства перовскитов.

Так, в работе [9] было показано, что каталитическая активность в реакции окисления СО перовскитов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$), приготовленных осаждением и цитратным методами и прокаленных при 800°C , изменяется через максимум при содержании железа $x = 0.6$. Авторы отмечали, что при введении железа увеличивается удельная поверхность и уменьшается параметр решетки структуры перовскита от 3.931 \AA для манганита лантана до 3.8743 \AA для феррита лантана. Кроме того, способ получения оксидов влияет на их каталитические свойства: наиболее активны образцы, синтезированные цитратным методом.

В работе [10] однофазные перовскиты $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) были получены золь-гель-методом после прокалывания предшественников при 700°C и исследованы в реакции каталитического восстановления $\text{NO} + \text{CO}$ при температурах $150-500^\circ\text{C}$. Показано, что введение же-

Сокращения: РФА – рентгенофазовый анализ; ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; РФЭС – рентгеновская электронная спектроскопия; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; x – степень замещения марганца железом в перовскитах; ОКР – область когерентного рассеяния.

леза приводит к снижению удельной поверхности образцов, повышению доли катионов Me^{+4} на поверхности и облегчению восстановления перовскитов. Максимальную активность в данной реакции при 350°C продемонстрировал образец состава $LaMn_{0.3}Fe_{0.7}O_3$.

В работе [11] однофазные перовскиты $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 < x < 1$) были приготовлены методом полимерно-солевых композиций после термообработки предшественников при 800°C. При увеличении содержания железа наблюдался рост параметра решетки перовскита (в кубическом приближении) от 3.885 до 3.944 Å, в то время как удельная поверхность образцов изменялась не существенно и варьировалась в интервале 11–15 м²/г. Основываясь на данных ТПВ, авторы отмечали более легкую восстанавливаемость катионов марганца и, напротив, повышение стабильности катионов железа в смешанных оксидах перовскитов, при этом каталитическая активность в разложении перекиси водорода при возрастании содержания железа снижалась.

В работе [12] была также продемонстрирована высокая каталитическая активность перовскитов $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 < x < 1$) в реакции окисления сажи.

Авторы [13] исследовали электронные, структурные и магнитные свойства перовскитов $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 < x < 1$), приготовленных глицин-нитратным способом, после термообработки образующихся предшественников при 1000°C на воздухе. Было установлено, что образцы с $x < 0.5$, как и $LaMnO_3$, – это ромбоэдрические перовскиты, в них присутствует избыточный кислород, а образцы с $x \geq 0.5$ представляют собой орторомбические перовскиты, не содержат избыточного кислорода и являются антиферромагнетиками, в которых доминирует обменное взаимодействие Fe–O–Fe.

Данные, представленные в литературе, свидетельствуют о возможности формирования в системе $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 < x < 1$) непрерывного ряда однофазных растворов уже после термообработки при 700°C, чему способствует обеспечение гомогенного распределения катионов на стадии приготовления предшественника (методы Pechini, цитратный, золь–гель), а также о существовании в системе морфотропного фазового перехода в области $x = 0.5$. Продемонстрирована высокая каталитическая активность перовскитов в некоторых реакциях, при этом можно отметить противоречия в данных о закономерностях изменения каталитической активности оксидов с увеличением содержания катионов железа, что, возможно, обусловлено различными методами получения образцов или разными каталитическими реакциями.

Метод Pechini характеризуется отсутствием жидких стоков и часто используется для приготовления катализаторов, поскольку обеспечивает возможность синтеза сложных однофазных оксидов при умеренных температурах прокаливания, а также более однородное распределение оксидов на поверхности носителя при получении нанесенных катализаторов. Модельные реакции окисления СО и метана позволяют оценить каталитическую активность оксидов в окислительных процессах.

Целью настоящей работы было изучение каталитических свойств перовскитов $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 < x < 1$), синтезированных методом Pechini, в реакциях окисления СО и метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ с шагом по $x = 0.2$ был выполнен путем растворения в воде кристаллогидратов соответствующих азотнокислых солей, смешения растворов в необходимом по катионам соотношении, добавления лимонной кислоты и этиленгликоля с последующим упариванием при 70–80°C до образования резиноподобного полимера (полимерно-солевой композиции). После окислительной деструкции полимера при 110°C образующиеся предшественники прокаливали при 900°C в течение 4 ч.

Рентгенограммы исследуемых образцов снимали на дифрактометре HZG 4-C (“Freiberger Präzisionsmechanik”, Germany) с использованием монохроматизированного (плоский графитовый монохроматор на дифрагированном пучке) CuK_α -излучения в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 75^\circ$ методом сканирования по точкам. Шаг сканирования – 0.05° , время накопления в точке – 3 с. Параметры элементарной ячейки были рассчитаны с помощью ПО Поликристалл [14]. Расчет размеров области когерентного рассеяния (ОКР) и величины микроискажений ($\Delta d/d$) был произведен по формуле Селякова–Шеррера в приближении кубической элементарной ячейки:

$$\beta \cos \theta = \lambda / D + 4 (\Delta d / d) \sin \theta,$$

где β – физическое уширение линии на рентгенограмме в радианах; θ – угол рассеяния; λ – длина волны CuK_α -излучения; D – размер ОКР, Å; d – межплоскостное расстояние, Å; Δd – отклонение от межплоскостного расстояния, Å.

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) были получены на приборе JEM-2010 (“JEOL”, Япония) с разрешением 1.4 Å. Рентгеновский микроанализ (EDX) элементного состава образцов осуществляли с использованием энерго-дисперсионного спектрометра EDX с Si(Li) детектором с разрешением по энергиям 130 эВ. Для проведе-

ния исследований на электронных микроскопах частицы образцов наносили на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных или молибденовых сетках, с применением ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2 (Россия), что позволяло добиться равномерного распределения частиц по поверхности подложки.

Химический состав поверхности катализаторов исследовали с помощью фотоэлектронного спектрометра фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия). Спектрометр был оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двойным Al/Ag-анодом. Для записи спектров использовали монохроматизированное излучение AlK_α ($h\nu = 1486.74$ эВ).

Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) находили методом БЭТ по тепловой десорбции аргона.

Каталитическую активность в реакции окисления метана определяли для фракции катализатора 0.25–0.5 мм при температурах 350–600°C в установке проточного типа, оборудованной хроматографом ЦВЕТ-500 (Россия), оснащенной капиллярами с Porapak Q (диаметром 3 мм и длиной 3 м) и CaX (диаметром 3 мм и длиной 2 м) и детектором по теплопроводности для анализа газов (газ-носитель – гелий). Перед каждым измерением образец выдерживали в реакционной смеси (0.9% CH_4 + 9% O_2 + 90.1% N_2 , расход – 2.4 л/ч, время контакта – 1.5 с) в течение ~30 мин, после чего определяли конверсию метана как среднее трех измерений, различающихся не более чем на 10%. Продуктами окисления метана были только углекислый газ и вода. Скорость реакции (w , молекул $_{\text{CH}_4}$ м^{-2} с^{-1}) рассчитывали в предположении ее протекания в режиме идеального вытеснения, пользуясь формулой:

$$w = 2.69 \times 10^{19} k C_0,$$

где k – константа скорости реакции (м^{-2} с^{-1}), $k = -\ln(1 - X_{\text{CH}_4})/\tau S_{\text{уд}} m$ (X_{CH_4} – доля превращенного метана; τ – время контакта (с); m – масса навески (г); $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность образца ($\text{м}^2/\text{г}$), а C_0 – начальная концентрация метана (%). После испытаний при $T = 300-600^\circ\text{C}$ с шагом 50°C образец охлаждали в токе реакционной смеси до 500°C и еще раз определяли его активность при этой температуре.

Каталитическую активность в реакции окисления СО изучали в проточно-циркуляционной установке в условиях отсутствия внешнедиффузионного торможения, а использование фракции катализатора 0.25–0.5 мкм предотвращало внутридиффузионное торможение реакции. В кварцевый трубчатый реактор диаметром 15 мм загружали смесь 1 г катализатора и 1 см³ кварца. Ско-

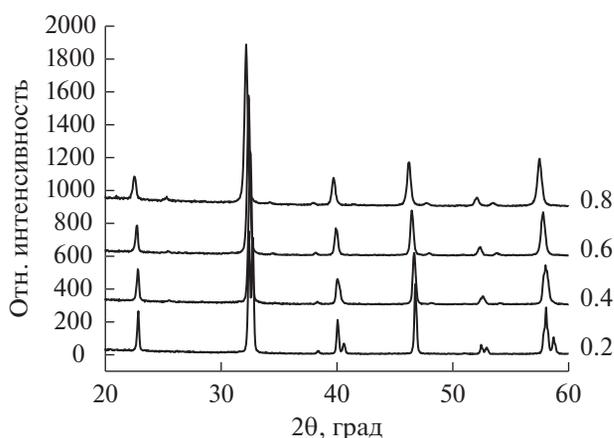


Рис. 1. Рентгенограммы перовскитов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ до каталитических испытаний. Значения x указаны рядом с рентгенограммами.

рость подачи реакционной смеси 1% $\text{CO} + 1\% \text{O}_2$ (остальное N_2) составляла 10 л/ч, скорость циркуляции – 1000 л/ч. Перед проведением опыта образец сначала прогревали в токе искусственного воздуха состава 20% $\text{O}_2 + 80\% \text{N}_2$ (5 л/ч) при 400°C в течение 1 ч, а затем охлаждали. Перед каждым измерением катализатор выдерживали в реакционной смеси при заданной температуре в течение 30 мин. Константу скорости K (м^{-2} с^{-1}) определяли в предположении протекания реакции в режиме идеального перемешивания по формуле:

$$K = X_{\text{CO}}/[(1 - X_{\text{CO}})mS_{\text{уд}}\tau],$$

где X_{CO} – доля превращенного СО.

После испытаний при $T = 300-500^\circ\text{C}$ с шагом 50°C образец охлаждали в токе реакционной смеси до 350°C и повторно определяли его активность при этой температуре. Тот факт, что активность не изменялась, свидетельствует о быстром достижении катализатором стационарного состояния в условиях реакционной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рентгеновского анализа

На рис. 1 приведены рентгенограммы приготовленных образцов. По результатам рентгеновского анализа все образцы серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ являются однофазными твердыми растворами со структурой перовскита. Параметры элементарных ячеек оксидов представлены в табл. 1.

Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о формировании хорошо окристаллизованных оксидов перовскитов с размером ОКР ~66–95 нм и об увеличении объема элементарной ячейки оксидов при повышении содержания железа, что согласуется с данными работы [11]. Принимая во внимание близость ионных радиусов катионов

Таблица 1. Данные рентгеновского анализа для приготовленных оксидов перовскитов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки	Объем элементарной ячейки V/Z (Å ³)	Размер ОКР D , Å	Микроискажения $\Delta d/d$
LaMnO ₃	3.2	<i>Pnmb</i>	$a = 5.491(8)$ $b = 7.774(4)$ $c = 5.489(9)$	58.58	660	3.9×10^{-4}
LaMn _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	4.3	<i>R-3c</i>	$a = b = 5.514(1)$ $c = 13.310(1)$	58.41	–	–
LaMn _{0.6} Fe _{0.4} O ₃	6.0	<i>R-3c</i>	$a = b = 5.521(1)$ $c = 13.352(4)$	58.74	–	–
		<i>Pnma</i>	$a = 5.486(1)$ $b = 7.769(1)$ $c = 5.524(1)$	58.86	950	1.8×10^{-4}
LaMn _{0.4} Fe _{0.6} O ₃	8.4	<i>Pnma</i>	$a = 5.512(1)$ $b = 7.805(1)$ $c = 5.536(1)$	59.54	920	7.4×10^{-4}
LaMn _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	10.0	<i>Pnma</i>	$a = 5.543(1)$ $b = 7.832(1)$ $c = 5.556(1)$	60.30	750	1.1×10^{-3}
LaFeO ₃	6.1	<i>Pnma</i>	$a = 5.563(1)$ $b = 7.860(1)$ $c = 5.560(1)$	60.78	900	1×10^{-3}

Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

Fe⁺³ и Mn⁺³, можно сделать предположение о том, что отмеченный рост параметра решетки обусловлен возрастанием количества кислородных вакансий в структуре перовскитов при увеличении содержания железа. Возможно, что восстановительные условия, реализующиеся во время приготовления оксидов методом Pechini, способствуют формированию в оксидах вакансий по кислороду. Наблюдаемые структурные отличия способны оказывать влияние на каталитические свойства, определяемые прочностью связи кислорода, оксидов-перовскитов в реакциях окисления, следствием чего могут быть различающиеся ряды активности таких оксидов в вышеуказанных реакциях.

Важно также отметить наличие морфотропного фазового перехода из ромбоэдрической модификации в орторомбическую при $x \approx 0.4$, обусловленного увеличением содержания в оксидах катионов железа. Образцы с $x < 0.4$ являются ромбоэдрическими перовскитами, а образцы с $x > 0.4$ – орторомбическими. Для образца со степенью замещения $x = 0.4$ – LaMn_{0.6}Fe_{0.4}O₃ – характерно сосуществование двух фаз со структурой перовскита (и орторомбической, и ромбоэдрической). Из анализа микроискажений (табл. 1) видно, что их количество в структуре оксидов возрастает с повышением содержания катионов Fe, по-видимому, вследствие увеличения количества кислородных вакансий в объеме оксида.

После каталитических испытаний в реакции окисления метана фазовый состав образцов остается прежним (рис. 2). Наблюдаемое изменение структурной модификации манганита лантана и рост объема элементарной ячейки могут быть обусловлены снижением содержания в образце избыточного кислорода [15]. Для образца LaMn_{0.6}Fe_{0.4}O₃ сохраняется наличие двух модификаций (орторомбической и ромбоэдрической). Отмечаются незначительные изменения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), уменьшение объемов элементарной ячейки и, напротив, возрастание количества микроискажений в структуре железосодержащих перовскитов после испытаний (табл. 2). Сокращение объемов элементарной ячейки и увеличение микроискажений может быть обусловлено сокращением количества кислородных вакансий в структуре этих оксидов.

Данные электронной микроскопии

Данные ПЭМВР (рис. 3) также подтверждают, что образцы представляют собой однофазные твердые растворы со структурой перовскита. Особенностью этой серии образцов является наличие пор на поверхности, сформировавшихся в ходе удаления функциональных групп с поверхности материала. Частицы перовскита размером от 100 нм до 1 мкм имеют округло-пластинчатую форму и

образуют дендритоподобные агломераты размером порядка нескольких микрон.

После каталитических испытаний в реакции окисления метана образцы также состоят из дендритоподобных агломератов пластинчато-округлых частиц с размерами от 100 нм до 1 мкм. На поверхности этих хорошо окристаллизованных частиц фиксируются поры с широким диапазоном размеров (от 1 до 100 нм), а также аморфный углерод (рис. 4). На некоторых частицах зафиксировано наличие локальных упорядочений (рис. 5): наблюдается удвоение периода элементарной ячейки в направлениях плоскостей (100) и (101), по-видимому, возникающих в результате локального упорядочения катионов Fe и Mn (рис. 5). Локальные упорядочения имеют размеры порядка 10 нм. Возможно, их формирование связано с перераспределением/упорядочением катионов Mn, приводящим к увеличению микроискажений в структуре оксида, прежде всего на поверхности перовскита, поскольку на рентгенограммах не зафиксированы соответствующие рефлексы. Других видимых изменений структуры и наличия примесей, кроме вышеописанных, методом ПЭМВР не зафиксировано.

Таким образом, можно заключить, что структура оксидов стабильна в условиях реакционной среды процесса окисления метана. Наблюдается уменьшение количества вакансий в железосодер-

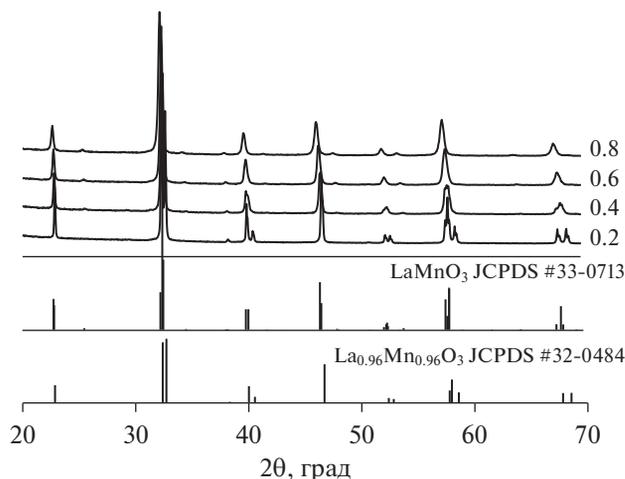


Рис. 2. Рентгенограммы перовскитов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ после участия в реакции окисления CH_4 . Значения x указаны рядом с рентгенограммами.

жащих перовскитах и увеличение микроискажений. На поверхности появляются локальные области с упорядоченной структурой, а также углерод.

Данные РФЭС

Методом РФЭС был исследован состав поверхности серии образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Отно-

Таблица 2. Данные рентгеновского анализа для образцов серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ после каталитических испытаний в реакции окисления метана

Образец	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки	Объем элементарной ячейки $V/Z, \text{Å}^3$	Размер ОКР $D, \text{Å}$	Микроискажения $\Delta d/d$
LaMnO_3	$R-3c/2$	$a = b = 5.526(3)$ $c = 13.324(8)$	58.73	660	4.5×10^{-4}
$\text{LaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	$R-3c$	$a = b = 5.513(1)$ $c = 13.307(1)$	58.37	>1000	—
$\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	$R-3c$	$a = b = 5.517(1)$ $c = 13.310(2)$	58.47	—	—
	$Pnma$	$a = 5.486(1)$ $b = 7.771(1)$ $c = 5.525(1)$	58.88	860	5.9×10^{-4}
$\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	$Pnma$	$a = 5.502(1)$ $b = 7.812(1)$ $c = 5.530(1)$	59.42	920	1.1×10^{-3}
$\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	$Pnma$	$a = 5.540(1)$ $b = 7.829(1)$ $c = 5.554(1)$	60.22	650	1.1×10^{-3}
LaFeO_3	$Pnma$	$a = 5.555(2)$ $b = 7.852(2)$ $c = 5.549(1)$	60.51	1000	2×10^{-3}

Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

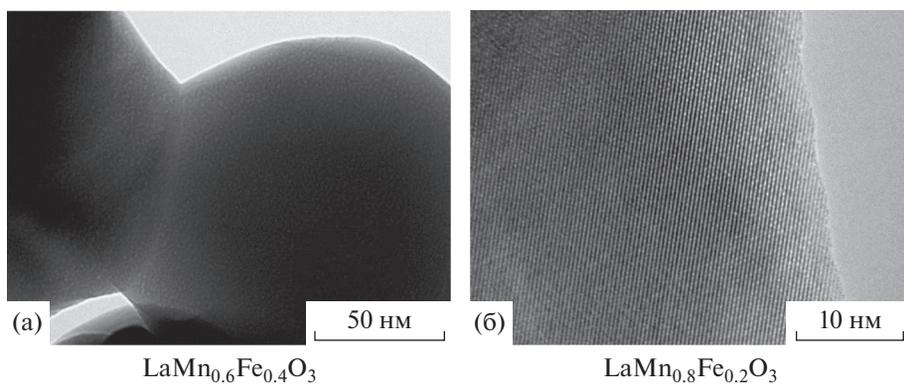


Рис. 3. Снимки ПЭМВР частиц перовскита $\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ и $\text{LaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, иллюстрирующие наличие микропор (а) и кристаллическую решетку (б) оксида.

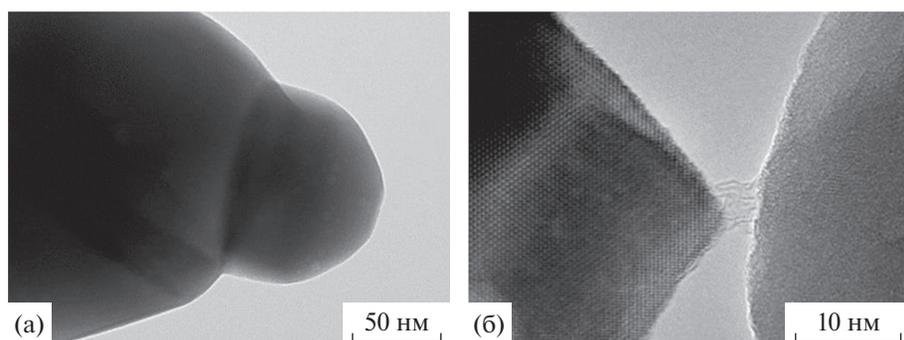


Рис. 4. Снимки ПЭМВР: морфология (а) и микроструктура (б) образца $\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ после реакции окисления метана.

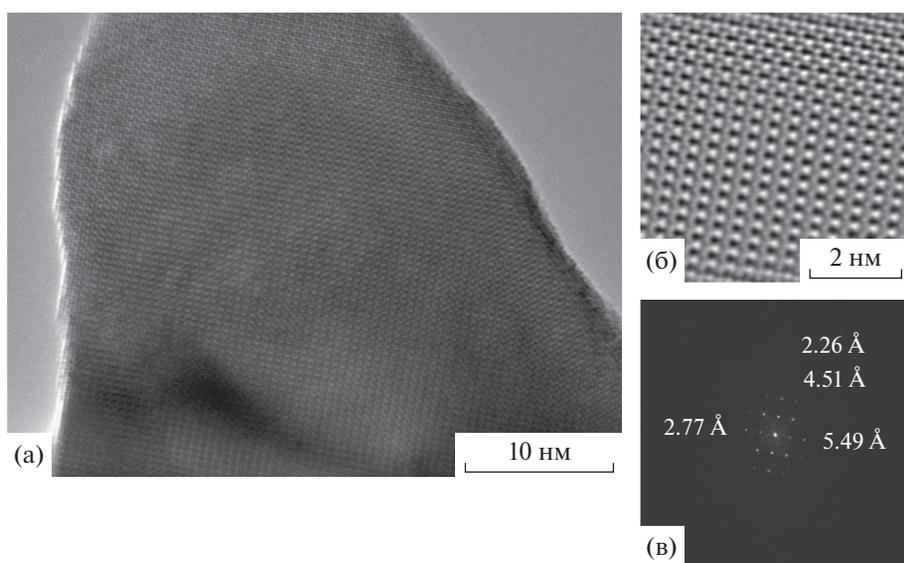


Рис. 5. Снимки ПЭМВР микроструктуры образца $\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (а, б) и Фурье-обработка изображения 2а (в), иллюстрирующая наличие удвоения периода в направлениях плоскостей (100) и (101).

Таблица 3. Атомные отношения элементов в приповерхностном слое оксидов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; расчетные и по данным XPS

x	[Fe]/[La]		[Mn]/[La]		[Fe]/[Mn]		[O]/[La]	[C]/[La]	[Fe + Mn]/[La]
	расчет	XPS	расчет	XPS	расчет	XPS			
0.2	0.2	0.06	0.8	0.51	0.25	0.13	3.11	1.53	0.57
0.4	0.4	0.14	0.6	0.39	0.67	0.35	2.92	1.33	0.53
0.6	0.6	0.17	0.4	0.28	1.5	0.62	3.14	3.13	0.45
0.8	0.8	0.23	0.2	0.15	4	1.51	3.20	3.12	0.38

сительные концентрации (атомные соотношения) элементов в приповерхностном слое катализаторов, определенные на основании данных РФЭС, представлены в табл. 3. Значения энергий связи $\text{Mn}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{La}3d_{5/2}$ и $\text{O}1s$ приведены в табл. 4.

Поверхность изученных катализаторов обогащена катионами лантана, поскольку атомные соотношения $[\text{Fe}]/[\text{La}]$ и $[\text{Mn}]/[\text{La}]$ в приповерхностном слое ниже их стехиометрических соотношений в объеме оксидов. С возрастанием в образцах доли железа содержание катионов марганца на поверхности монотонно снижается, а катионов железа – повышается, однако, их атомное соотношение $[\text{Fe}]/[\text{Mn}]$ почти в 2 раза ниже стехиометрического, что свидетельствует об обеднении поверхности замещенных перовскитов катионами железа. Кроме того, с увеличением количества железа в замещенных образцах содержание лантана на поверхности растет, поскольку отношение $[\text{Fe} + \text{Mn}]/[\text{La}]$ уменьшается. Можно отметить также заметное повышение количества углерода на поверхности образцов состава $x = 0.6$ и $x = 0.8$, что может указывать на большее содержание остаточного углерода в перовскитах с высокой долей железа.

По данным РФЭС в исследованных катализаторах лантан находится в состоянии La^{3+} в составе перовскита и, частично, в составе карбоната лантана $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$. Катионы железа присутствуют в состоянии Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении, а катионы марганца – в состоянии Mn^{3+} . Поскольку значения энергии связи для катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} близки, нельзя исключить наличие на поверхности катионов марганца в состоянии Mn^{4+} .

Таким образом, замещение катионов марганца на железо приводит к обеднению поверхности замещенных оксидов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ катионами $3d$, более выраженному для катионов железа, и обогащению поверхности катионами лантана, вероятно, в виде $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$.

Удельная поверхность образцов

Как следует из данных, представленных в табл. 1, наименьшей удельной поверхностью ($3.2 \text{ м}^2/\text{г}$) характеризуется незамещенный образец манганита лантана. Замещение катионов марганца на железо в структуре перовскита способствует увеличению $S_{\text{уд}}$ до $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Феррит лантана имеет поверхность $6.1 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, все замещенные образцы имеют удельную поверхность более высокую, чем незамещенные.

Каталитическая активность в реакции окисления CO

На рис. 6 представлены зависимости конверсии CO от температуры для изученных катализаторов, а на рис. 7 – зависимости константы скорости от состава образцов при различных температурах испытаний. Конверсия CO и константы скорости реакции его окисления закономерно увеличиваются с повышением температуры испытаний. Константы скорости для крайних членов ряда выше, чем для промежуточных. Это свидетельствует о том, что все замещенные перов-

Таблица 4. Значения энергий связи $\text{Mn}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{La}3d_{5/2}$ и $\text{O}1s$ (эВ)

x	$\text{Mn}2p_{3/2}$	$\text{Fe}2p_{3/2}$	$\text{La}3d_{5/2}$	$\text{O}1s$
0.2	642.29	710.95	834.26	529.51
				531.27
				533.33
0.4	642.30	710.91	834.29	529.57
				531.56
				533.62
0.6	642.31	710.85	834.48	529.96
				532.15
				533.92
0.8	642.35	710.79	834.37	529.85
				532.07
				533.75

* Для калибровки шкалы энергий связи использована линия $\text{C}1s$ ($E_{\text{св}} = 284.80 \text{ эВ}$).

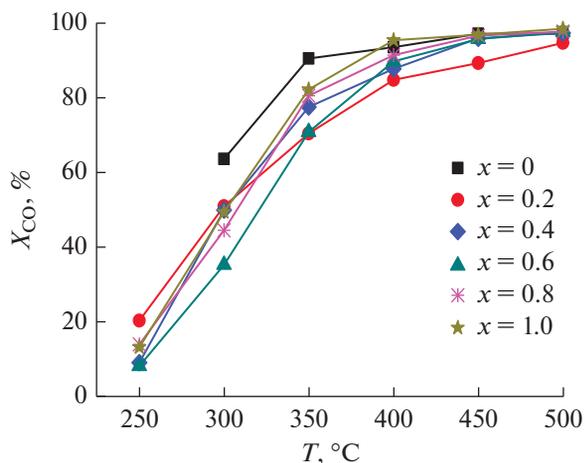


Рис. 6. Зависимость конверсии CO от температуры для образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

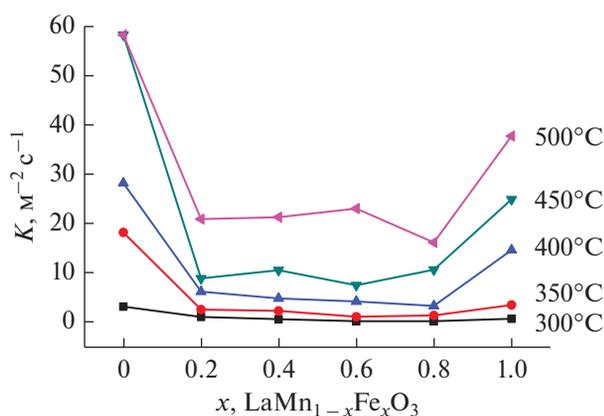


Рис. 7. Зависимость константы скорости окисления CO от состава образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при температурах 300–500°C.

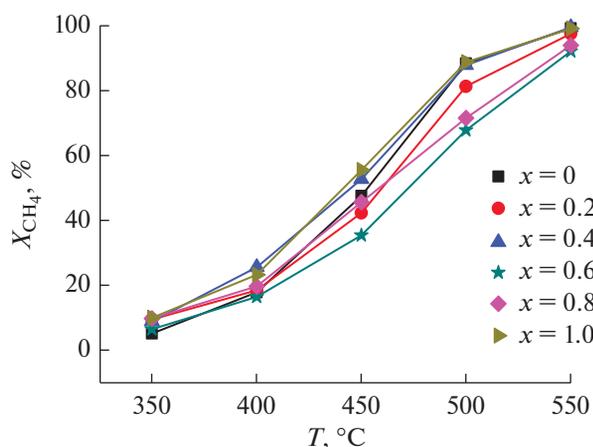


Рис. 8. Зависимость конверсии метана от температуры для образцов серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

скиты характеризуются меньшей активностью (рис. 7), чем незамещенные LaMnO_3 и LaFeO_3 .

Каталитическая активность в реакции окисления метана

На рис. 8 показаны зависимости степени конверсии метана от температуры для образцов серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. С повышением температуры испытаний конверсия увеличивается, и для всех образцов уже при 600°C достигается полное превращение метана. Продуктами окисления являются только CO_2 и H_2O .

Самой высокой активностью при всех температурах испытаний обладают незамещенный феррит лантана ($x = 1$), а также замещенный манганит лантана с $x = 0.4$. Полученные данные свидетельствуют о том, что конверсия не является простой функцией от степени замещения, а также от величины удельной поверхности образцов. Так, образец со степенью замещения $x = 0.8$ с наибольшей удельной поверхностью не является самым активным.

На рис. 9 представлены зависимости скорости реакции окисления метана от температуры для исследуемых образцов. Видно, что скорость этой реакции (активность, нормированная на единицу поверхности), как и в случае реакции окисления CO, для всех замещенных перовскитов ниже, чем для незамещенных. При этом наиболее резкое снижение удельной каталитической активности наблюдается для образцов со степенью замещения $x = 0.6$ и 0.8 . Кроме того, эти образцы характеризуются и наименьшей стабильностью в реакционной среде. На рис. 10 представлены данные по конверсии метана при 500°C, полученные для образцов во время испытаний с подъемом T от 300 до 600°C (кривая 1) и при повторном измерении их активности после понижения температуры от 600 до 500°C (кривая 2). Результаты говорят о стабильной активности образцов со степенью замещения 0, 0.2 и 1. Активность же образцов с $x = 0.6$ и 0.8 снижается, что, по-видимому, связано с особенностями поверхностных свойств этих оксидов. Вероятно, наблюдаемое повышенное содержание лантана на поверхности и обеднение ее $3d$ -катионами является причиной как более низкой активности образцов с высокой степенью замещения, так и их дезактивации из-за склонности оксида лантана не только образовывать карбонаты, но и зауглероживаться. Не исключено также и возможное влияние на активность образцов формирующихся под действием реакционной среды на поверхности перовскитов структурно-упорядоченных областей, обусловленных упорядочением катионов марганца и железа.

Полученные данные свидетельствуют о том, что каталитическая активность в реакциях окис-

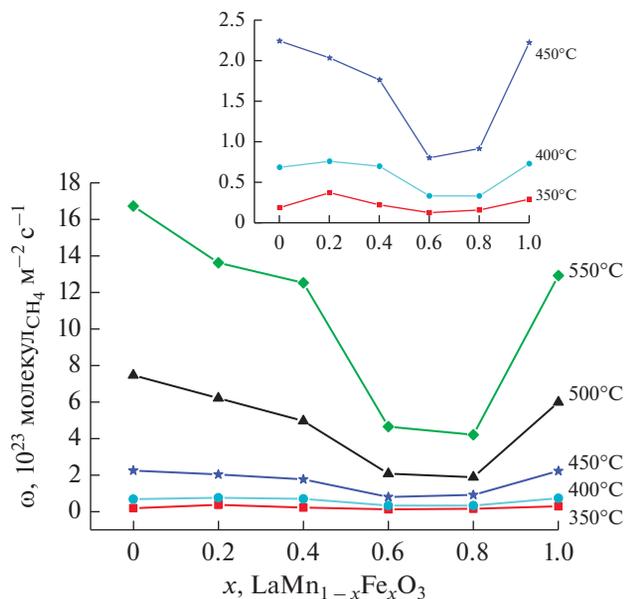


Рис. 9. Зависимость скорости реакции окисления метана от состава образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при температурах 350–550°C. На вставке показано, что при низких температурах зависимость имеет такой же вид, как и при высоких.

ления CO и метана, приготовленных методом Pechini, замещенных перовскитов ниже активности незамещенных, несмотря на их более высокую удельную поверхность. Возможно, прежде всего это связано с обогащением поверхности замещенных перовскитов соединениями лантана, способными взаимодействовать с образующимся в реакции CO_2 и формировать поверхностные карбонаты, блокирующие поверхность, а также зауглероживаться. Так, для образцов с $x = 0.6$ и 0.8 , продемонстрировавших наименьшую активность и стабильность в процессе окисления метана, отмечается максимальное в серии содержание лантана на поверхности и минимальное – $3d$ -катионов. Сделанные выводы согласуются с заключением авторов [9], которые объяснили более низкую активность в реакции окисления CO образцов, приготовленных осаждением, обогащением поверхности соединениями лантана. Отличие найденной в настоящей работе зависимости активности катализаторов от их состава в реакции окисления CO от аналогичной зависимости для образцов, синтезированных по цитратной методике в [9], возможно, обусловлено большим количеством органических соединений, используемых в методе Pechini (лимонная кислота и этилпентгликоль в отличие от цитратного метода, в котором этилпентгликоль не применяется). Это может приводить к появлению на поверхности карбонатов, блокирующих активные центры поверхности [16].

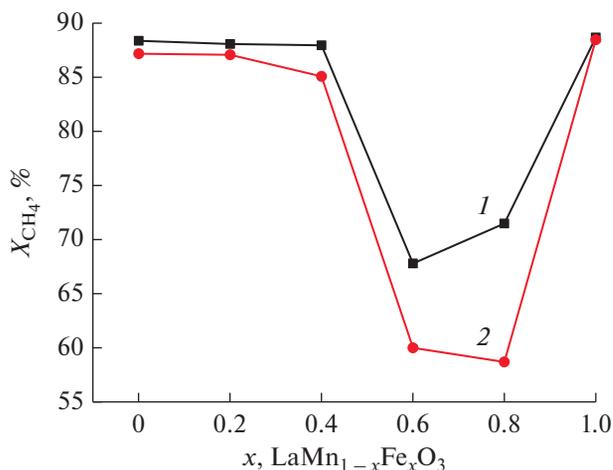


Рис. 10. Конверсия метана при 500°C в присутствии образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ во время испытаний с подъемом T от 300 до 600°C (1) и при повторном измерении их активности после понижения температуры от 600 до 500°C (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Pechini приготовлены образцы перовскитов серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) и выполнены исследования их физико-химических свойств, а также каталитической активности в реакциях окисления метана и CO.

Показано, что образцы состава $x < 0.4$ являются орторомбическими перовскитами, а образцы с $x > 0.4$ – ромбоэдрическими. В образце со степенью замещения 0.4 присутствуют обе модификации, что свидетельствует о наличии в системе морфотропного фазового перехода в области $x = 0.4$.

Установлено, что все промежуточные образцы серии в реакциях окисления CO и метана менее активны, чем крайние члены ряда, несмотря на более высокую удельную поверхность. Это может быть связано с обогащением поверхности замещенных перовскитов соединениями лантана. Образцы с $x = 0.6$ и 0.8 характеризуются наименьшей активностью и стабильностью в каталитическом процессе окисления метана, что, возможно, обусловлено не только высоким содержанием лантана на их поверхности, но также и накоплением углерода в процессе окисления метана. Не исключено, что падению активности способствует и формирование на поверхности этих оксидов локально упорядоченных областей, снижающих концентрацию вакансий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН при участии ЦКП НЦИК, проект АААА-А17-117041710090-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yamazoe N., Teraoka J.* // Catal. Today. 1990. V. 8. P. 175.
2. *Tejuca L.J., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D.* // Adv. Catal. 1989. V. 36. P. 237.
3. *Arakava T., Yoshida A., Shiokawa J.* // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. P. 269.
4. *Zhong Z., Chen K., Ji Y., Yan Q.* // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 156. 29.
5. *Поповский В.В.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 1190. (*Popovskii V.V.* // Kinetika i kataliz. 1972. V. 13. P. 1190.)
6. *Яковлева И.С., Исупова Л.А., Rogov V.A., Садыков В.А.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 2. С. 274. (*Yakovleva I.S., Isupova L.A., Rogov V.A., Sadykov V.A.* // Kinet. Catal. 2008. T. 49. № 2. P. 261.)
7. *Marchetti L., Forni L.* // Appl. Catal. B: Environ. 1998. V. 15. P. 179.
8. *Иванов Д.В., Пинаева Л.Г., Садовская Е.М., Исупова Л.А.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 3. С. 410. (*Ivanov D.V., Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Isupova L.A.* // Kinet. Catal. 2011. V. 52. № 3. P. 401.)
9. *Zheng S., Hua Q., Gu W., Liu B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 391. P. 7.
10. *Tarjomannejad A., Farzi A., Gomez M.J.I., Niaei A., Salari D., Albaladejo-Fuentes V.* // Catal. Lett. 2016. V. 146. P. 2330.
11. *Magalhaes F., Moura F.C.C., Ardisson J.D., Lago R.M.* // Mater. Res. 2008. V. 11. № 3. P. 307.
12. *Zheng J., Lou J., Zhao Z., Xu J., Jiang G.* // Catal. Today. 2012. V. 191. P. 146.
13. *Zhou Z., Pederson L.R., Cai Q., Jang J., Scarfino B.J., Kim M., Yelon W.B., James, W.J., Anderson H.U., Wang C.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. 08M918.
14. *Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П.* // Журн. структ. химии. 1996. Т. 37. № 2. С. 379. (*Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Soloviyova L.P.* // J. Struct. Chem. 1996. V. 37 № 2. P. 332).
15. *Исупова Л.А., Герасимов Е.Ю., Зайковский В.И., Цыбуля С.В.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 1. С. 106. (*Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Zaikovskii V.I., Tsybulya S.V.* // Kinet. Catal. 2011. V. 52. № 1. P. 104.)
16. *Бельшева Д.Н., Синельщикова О.Ю., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Свиридов С.И., Тумаркин А.В., Злыгостов М.В., Уголков В.Л.* // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2364.

LaMn_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0–1) Perovskites in Methane and CO Oxidation Reactions

L. A. Isupova¹, *, E. Yu. Gerasimov¹, and I. P. Prosvirin¹

¹*Borshkov Institute of catalysis SB RAS, Ave akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: isupova@catalysis.ru*

LaMn_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0–1) perovskites were prepared via Pechini route and investigated by X-ray, HRTEM, XPS, BET. Their catalytic activity was investigated in methane and CO oxidation reactions. According to X-ray analysis samples with x < 0.4 are orthorhombic and samples with x > 0.4 are rhombohedral. There are both modifications (orthorhombic and rhombohedral) in the sample with x = 0.4 due to morphotropic phase transformation at x ≈ 0.4. All substituted perovskites are characterized with higher specific surface area and with lower normalized catalytic activity in methane and CO oxidations as compared with unsubstituted ones due to surface enrichment with La compounds. Samples with x = 0.6 и 0.8 demonstrated the lowest activity and stability in methane oxidation probably due additional formation of carbon as well as locally ordered structure regions on the surface.

Keywords: Perovskites, LaMn_{1-x}Fe_xO₃, methane and CO oxidation

УДК 544.478:546.655.4:546.814-31

СИНТЕЗ И АКТИВНОСТЬ НАНОДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{SnO}_2\text{—CeO}_2$ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО И МЕТАНА

© 2021 г. Е. Ю. Либерман^{а, *}, Е. А. Симакина^а, И. А. Моисеев^б, А. О. Изотова^а,
Т. В. Конькова^а, В. Н. Грунский^а

^аФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^бСколковский институт науки и технологий, Территория Инновационного Центра “Сколково”,
Большой бульвар, 30, стр. 1, Москва, 121205 Россия

*e-mail: el-liberman@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2020 г.

После доработки 27.04.2020 г.

Принята к публикации 22.05.2020 г.

Синтезированы высокодисперсные нанодисперсные катализаторы $\text{SnO}_2\text{—CeO}_2$ для процессов окисления СО и CH_4 путем соосаждения в водно-изопропанольной среде с последующей термической обработкой. Показано, что твердые растворы $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ на основе кристаллической решетки диоксида церия формируются при $x \leq 0.15$. Образцы охарактеризованы методами ЭДС, РФА, ПЭМ, адсорбции–десорбции азота, газовой хроматографии. Материалы обладают мезопористой структурой: удельная поверхность составляет 52.3–69.7 м²/г, общий объем пор 0.073–0.108 см³/г. При содержании SnO_2 более 30 мол. % наряду с частицами твердого раствора с близкой к сферической формой и размером 8–10 нм происходит образование частиц SnO_2 пластинчатой формы размером более 100 нм. Синтезированные твердые растворы проявляют высокую активность в реакции окисления СО и метана и могут быть использованы в качестве катализаторов и носителей.

Ключевые слова: диоксид церия, диоксид олова, твердые растворы, окисление СО, окисление метана

DOI: 10.31857/S0453881120060064

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид церия является уникальным материалом, который широко применяется в самых разных областях промышленности: микро- и нанoeлектроника, полирующие материалы, производство защитных покрытий, сенсорные устройства и т.д. [1]. Церийсодержащие твердые растворы и композиты на его основе входят в состав трехмаршрутных катализаторов, твердых электролитов топливных элементов [1–4], носителей и катализаторов в реакциях детоксикации угарного газа, парциального и полного окисления органических соединений [1, 5–8]. Для получения твердых растворов кристаллическую решетку диоксида церия допируют ионами *d*- и *f*-элементов [5, 7], что приводит к улучшению эксплуатационных свойств: увеличению кислородонакопительной

способности, повышению каталитической активности (Mn, Cu), термостойкости (Zr). Одной из перспективных допирующих добавок является диоксид олова, поверхность которого обладает высокой адсорбционной и реакционной способностью вследствие наличия большого количества поверхностных и объемных дефектов, анион-радикалов O^{2-} и O^- , образующихся в результате захвата электронов из зоны проводимости хемосорбированными молекулами кислорода. Кроме того ионы Sn способны к редокс-переходу $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}$, что является интересным с точки зрения применения в окислительных процессах [9–11]. Авторами [12, 13] было показано, что оловосодержащие катализаторы сероустойчивы, что актуально для процессов окислительной конверсии метана вследствие присутствия примесей меркаптанов и для очистки выхлопных газов автотранспорта, также содержащих следовые количества сернистых соединений.

Сокращения и обозначения: ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия, РФА – рентгенофазовый анализ, ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность; V_{Σ} – общий объем пор; α_{CO} и α_{CH_4} – конверсия СО и CH_4 соответственно.

Введение в кристаллическую решетку диоксида церия ионов Sn^{4+} (до 50 мол. %) приводит к формированию высокодефектных твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия, при этом увеличиваются кислородонакопительная способность и повышается мобильность кислорода, что способствует росту каталитической активности [14, 15].

Для получения бикомпонентных систем $\text{SnO}_2\text{—CeO}_2$ применялись методы, основанные на термическом разложении солей в присутствии восстановителей [16, 17], соосаждение гидроксидов церия и олова с последующей термической обработкой [18, 19], темплатный синтез [20]. Одним из привлекательных вариантов приготовления твердых растворов является метод соосаждения гидроксидов Ce(III) и Sn(II) с последующим термолизом при температуре 650°C в течение 4 ч [18]. К его преимуществу следует отнести применение в качестве предшественника олова SnCl_2 , из которого образуется легкофильтруемый осадок гидроксида олова(II), что позволяет упростить технологию получения твердого раствора. Однако в вышеупомянутой работе отсутствуют сведения о параметре кристаллической решетки синтезированных твердых растворов, а также не рассмотрены их морфологические особенности, что затрудняет характеризацию материалов для их дальнейшего использования. Представляется целесообразным проведение процесса осаждения в водно-изопропанольной среде, что дает возможность синтезировать не только менее агрегированные системы, но и снизить температуру и продолжительность прокаливания [1, 21, 22].

Целью настоящей работы было получение бикомпонентных материалов $\text{SnO}_2\text{—CeO}_2$ на основе кристаллической решетки диоксида церия в водно-изопропанольной среде, исследование дисперсных, текстурных характеристик и каталитической активности синтезированных соединений в реакциях окисления CO и полной конверсии CH_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Синтез бикомпонентных материалов $\text{SnO}_2\text{—CeO}_2$ проводили методом соосаждения гидроксидов церия и олова(II) в водно-изопропанольной среде с последующим термолизом. Предварительно взвешенные навески нитрата церия и хлорида олова(II) в пересчете на концентрацию 0.2 моль/л растворяли в изопропиловом спирте и смешивали в заданном стехиометрическом соотношении в соответствии с условиями эксперимента. Затем к

полученному раствору солей церия и олова добавляли концентрированный раствор гидроксида аммония (9.5 моль/л) до величины pH 9–10. Образовавшийся осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение 30 мин. Отделение осадка от маточного раствора проводили путем вакуумного фильтрования. Промывку осадка осуществляли дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы, затем сушили при 80°C в течение 6–8 ч и прокаливали при 550°C в течение 2 ч (скорость подъема температуры составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Физико-химические исследования

Содержание элементов (мас. %) в образцах определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью прибора X-MAXIN-CA ENERGY (“Oxford Instruments”, Великобритания) в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Измерения проводили в 3–4 произвольно выбранных точках пробы и затем вычисляли среднее значение.

Рентгеновскую дифракцию регистрировали на дифрактометре D8 Advanced (“Bruker”, Германия) в геометрии Брегга–Брентано на медном источнике рентгеновского излучения с дуплетом длин волн ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1.54433 \text{ \AA}$). Съемку осуществляли в диапазоне $2\theta = 20^\circ\text{—}80^\circ$ с шагом 0.088° и выдержкой в точке в течение 0.4 с. Во время съемки держатель с нанесенным порошком вращался с постоянной угловой скоростью равной $20^\circ/\text{мин}$. Щель Соллера на детекторе была выставлена на значение 0.8 мм. Для анализа фазового состава образцов использовали программное обеспечение EVA Software дифрактометра D8 Advanced с базой данных PDF2 (2016). Параметры элементарных ячеек определяли путем обсчета профиля рентгенограммы методом Ле Бейля с помощью программного обеспечения Jana 2006.

Морфологию образцов изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2100 (“JEOL”, Япония), разрешение – 0.18 нм, напряжение – 200 кВ. С целью устранения агломерации частиц проводили предварительное ультразвуковое диспергирование в изопропиловом спирте в течение 10 мин, затем 10 мкл полученной суспензии наносили на специальную сетку с аморфной углеродной пленкой.

Пористую структуру образцов – удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) и общий объем пор (V_2) – исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200e (“Quantachrome”,

США). Непосредственно перед измерением образцы массой 0.2–0.3 г дегазировали в вакууме при остаточном давлении $P < 10$ мм рт. ст. при температуре 200°C в течение 4 ч. Удельную поверхность образцов рассчитывали по уравнению БЭТ, суммарный объем пор определяли при $P/P_s = 0.95$.

Каталитические свойства образцов изучали в реакции окисления CO и CH₄ проточным методом. Для этого в U-образный кварцевый реактор загружали навеску катализатора, смешанную с кварцем для предотвращения его перегрева. Затем производили нагрев до необходимой температуры и пропускали через реактор газовую смесь. Исследование каталитической активности в реакции окисления CO проводили на модельной смеси: CO – 1 об. %; O₂ – 8 об. %; N₂ – баланс (ОАО “Линде Газ Рус”), при этом масса катализатора составляла 0.3 г. Активность в реакции полной конверсии метана изучали на модельной смеси: CH₄ – 1 об. %; O₂ – 8 об. %; N₂ – баланс (ОАО “Линде Газ Рус”), масса навески – 1 г.

Эксперименты проводили при скорости подачи реагентов 60 мл/мин в интервале температур от 20 до 700°C. Концентрацию компонентов газовой смеси (O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂ и H₂O) измеряли методом газовой хроматографии на приборе CHROM-5 (“CHROM”, Чехия). Разделение проводили на колонках с молекулярными ситами NaX ($l = 2.5$ м, $d = 3$ мм) и Порапак Q ($l = 5$ м, $d = 2$ мм). Для регистрации сигнала использовали детектор по теплопроводности. Расчет хроматограмм осуществляли с помощью пакета программ “Экохром”.

Конверсию CO (α_{CO}) и CH₄ (α_{CH_4}) рассчитывали по уравнению:

$$\alpha_{CO/CH_4} = ([C]_0 - [C]) \times [C]_0^{-1},$$

где $[C]_0$ – концентрация CO или метана в исходной газовой смеси (об. %), $[C]$ – концентрация CO или метана в смеси на выходе из реактора (об. %).

Активность катализаторов оценивали по температурам 50%-ной и 90%-ной конверсии CO и метана.

Для проведения сопоставительных исследований диоксид церия синтезировали по методике, изложенной в [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам элементного анализа методом ЭДС соотношение Sn : Ce в синтезированных материалах соответствует заданному условиям эксперимента.

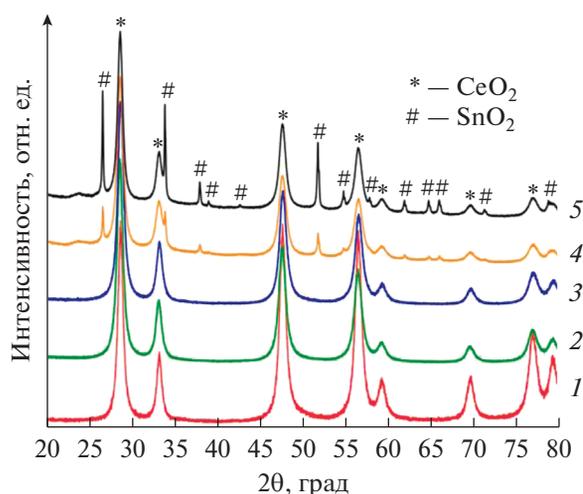


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов SnO₂–CeO₂, содержащих 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4) и 30 (5) мол. % SnO₂.

Исследования, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали следующее. При содержании Sn не более 15 мол. % на дифрактограммах (рис. 1, кривые 1–3) наблюдаются рефлексы ($2\theta = 28.6^\circ, 33.3^\circ, 47.9^\circ$ и 56.8°), соответствующие диоксиду церия, что позволяет предположить формирование твердого раствора на основе кристаллической решетки диоксида церия. Согласно результатам расчетов параметр решетки a составляет 5.4039–5.4060 Å. При допировании ионами Sn значение этого параметра снижается относительно чистого диоксида церия ($a = 5.411$ Å). Это обусловлено вхождением иона меньшего размера, в данном случае Sn⁴⁺ (0.67 Å по Белову–Боккию), в состав кристаллической решетки диоксида церия, ионный радиус которого составляет 0.88 Å. Однако величина, на которую происходит уменьшение, незначительна, что связано с образованием при допировании ионами Sn²⁺ диоксида церия ионов Ce³⁺, имеющего больший размер (1.02 Å) [8]. При содержании диоксида олова более 20 мол. % наблюдается появление ярко выраженных рефлексов ($2\theta = 26.5^\circ, 33.8^\circ, 37.9^\circ$ и 51.7°), которые относятся к диоксиду олова, имеющего кристаллическую структуру рутила, что свидетельствует о формировании бифазной системы.

Данные проведенных электронно-микроскопических исследований подтверждают вышесказанное. Как видно из рис. 2, образцы обладают агрегированной структурой мозаичного типа. Для образцов, содержание олова в которых не превышает 20 мол. %, наблюдается присутствие частиц с формой близкой к сферической (рис. 2).

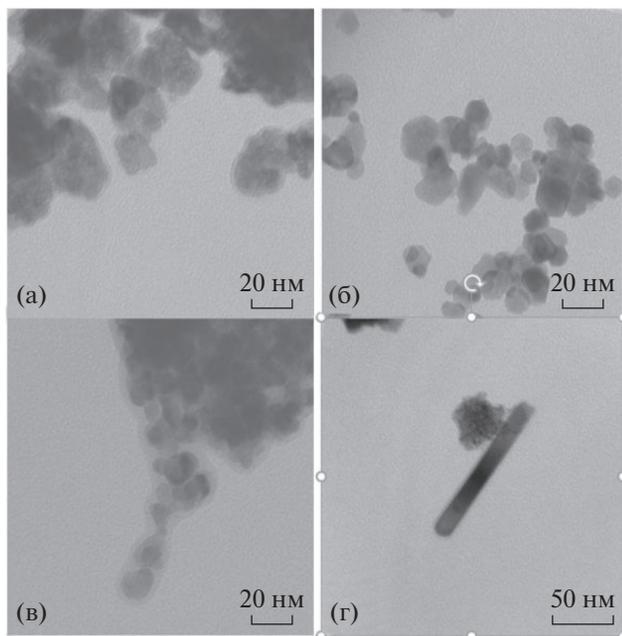


Рис. 2. ПЭМ-снимки образцов $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$, содержащих 5 (а), 15 (б), 20 (в) и 30 (г) мол. % SnO_2 .

Средний размер частиц составляет 8–10 нм. К сожалению, в рассмотренных литературных источниках информация о размерах частиц твердых растворов, полученных методом соосаждения, приведена недостаточно подробно, что не позволяет произвести сопоставительный анализ размеров частиц твердого раствора $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, синтезированных путем соосаждения в водно-изопропанольной среде. В то же время известно, что частицы $\text{Sn}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$, приготовленные цитратным методом, имеют размер 15–20 нм [15], а полученные путем термического разложения с глицином – 10–20 нм [16]. Поскольку размер частиц является одним из ключевых факторов регулирования каталитической активности, это, несомненно, подчеркивает преимущество выбранного нами метода синтеза твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$. При содержании олова выше 30 мол. % наряду со сферическими частицами отмечается появление пластинок диоксида олова размером более 100 нм (рис. 2).

Результаты исследований текстурных характеристик приведены на рис. 3. Изотермы адсорции–десорбции азота исследованных материалов согласно классификации IUPAC соответствуют IV типу изотерм, которые характеризуются наличием капиллярно-конденсационного гистерезиса, что является типичным для мезопористых материалов. Форму петли гистерезиса образцов

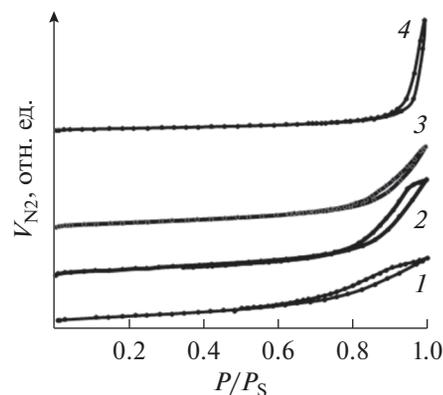


Рис. 3. Изотермы сорбции–десорбции азота для образцов $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$, содержащих 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 30 (4) мол. % SnO_2 .

$\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$, содержащих не более 20 мол. % SnO_2 (рис. 3, кривые 1–3), можно отнести по классификации Де Бура к типу А, для которого свойственно наличие цилиндрических пор. Для образца $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$, содержащего диоксид олова в количестве 30 мол. %, наблюдается изотерма типа В (рис. 3, кривая 4), соответствующая материалам, имеющим щелевидные поры, в том числе образованные в результате агломерации нанодисперсных частиц в неупорядоченные структуры.

Данные по величинам удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ и суммарного объема пор V_{Σ} синтезированных материалов приведены в табл. 1. Зависимости этих показателей от количества SnO_2 в образцах носят экстремальный характер с максимумами при содержании SnO_2 10 мол. %. Так, $S_{\text{уд}}$ образца $\text{Sn}_{0.1}\text{Ce}_{0.90}\text{O}_2$ составляет 69.3 м²/г, а V_{Σ} – 0.108 см³/г. Для образца $\text{Sn}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ удельная поверхность немного меньше – 67.9 м²/г. Наблюдаемое увеличение удельной поверхности и развитие пористости для образцов $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, где $x \leq 0.15$, обусловлено образованием дефектной структуры в результате инкорпорирования ионов Sn в кристаллическую решетку CeO_2 . Величина удельной поверхности образца $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$ с содержанием SnO_2 20 мол. % практически совпадает с таковой для $\text{Sn}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$, что можно объяснить формированием наночастиц диоксида олова (которые не входят в состав твердых растворов и образуют самостоятельную фазу), имеющих согласно данным ПЭМ размер 8–10 нм. Снижение удельной поверхности для $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$, содержащего 30 мол. % SnO_2 , связано с образованием крупных частиц.

Таблица 1. Дисперсные, текстурные характеристики и каталитическая активность синтезированных материалов

Образец	Соотношение Sn : Ce	Размер частиц CeO ₂ (l), нм	Размер частиц SnO ₂ (l), нм	S _{уд} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	Окисление CO		Окисление CH ₄	
						T _{50%}	T _{90%}	T _{50%}	T _{90%}
CeO ₂	100 : 0	9–10	—	56.2	0.060	170	328	529	578
Sn _{0.05} Ce _{0.95} O ₂	5 : 95	9–10	—	65.3	0.095	118	258	518	564
Sn_{0.10}Ce_{0.90}O₂	10 : 90	9–10	—	69.3	0.108	100	236	508	552
Sn _{0.15} Ce _{0.85} O ₂	15 : 85	8–10	—	67.9	0.073	126	280	524	572
Sn _{0.20} Ce _{0.80} O ₂	20 : 80	8–10	—	62.5	0.065	152	308	536	572
Sn _{0.30} Ce _{0.70} O ₂	30 : 70	8–10	90–100	53.2	0.052	206	411	542	600

Прочерки означают, что фаза диоксида олова не идентифицируется.

Синтезированные образцы проявляют высокую активность в реакции окисления CO и полной конверсии CH₄ (рис. 4 и 5). Согласно полученным результатам (данные табл. 1) активность

катализаторов SnO₂–CeO₂ в обоих процессах изменяется в следующей последовательности: Sn_{0.30}Ce_{0.70}O₂ < Sn_{0.20}Ce_{0.80}O₂ < Sn_{0.15}Ce_{0.85}O₂ < Sn_{0.05}Ce_{0.95}O₂ < Sn_{0.10}Ce_{0.90}O₂.

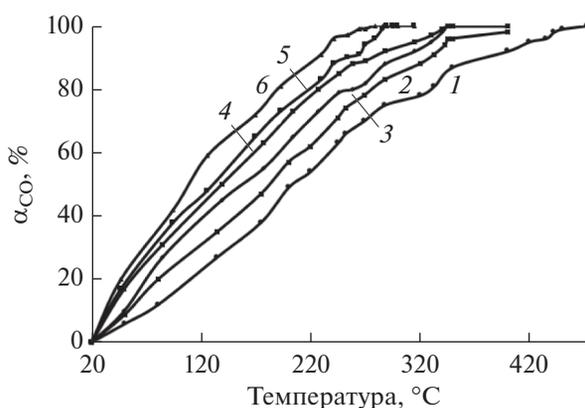


Рис. 4. Зависимость конверсии CO от температуры в присутствии образцов SnO₂–CeO₂, содержащих 30 (1), 0 (2), 20 (3), 15 (4), 5 (5) и 10 (6) мол. % SnO₂.

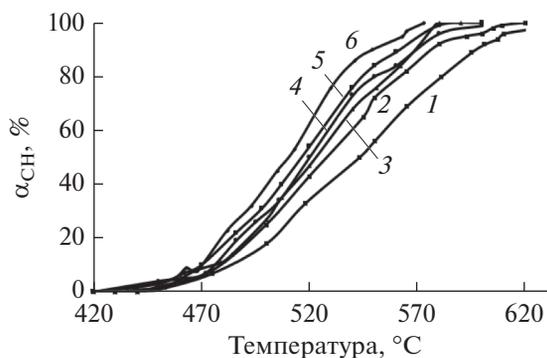


Рис. 5. Зависимость конверсии CH₄ от температуры в присутствии образцов SnO₂–CeO₂, содержащих 30 (1), 0 (2), 20 (3), 15 (4), 5 (5) и 10 (6) мол. % SnO₂.

Температуры 50%-ного и 90%-ного превращения в реакции окисления СО в присутствии наиболее активного образца $\text{Sn}_{0.10}\text{Ce}_{0.90}\text{O}_2$ составляют 100 и 238°C соответственно, в процессе полной конверсии CH_4 — 510 и 552°C соответственно. Сравнительный анализ зависимостей удельной поверхности образцов, температуры 50%-ной и 90%-ной конверсии СО и CH_4 от содержания SnO_2 (табл. 1), показал, что максимальным значениям удельной поверхности образцов соответствуют минимальные значения $T_{50\%}$. Как уже было отмечено выше, наблюдаемое увеличение удельной поверхности обусловлено формированием твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, где $x \leq 0.15$, в результате инкорпорирования ионов Sn в кристаллическую решетку диоксида церия. При этом появляются анионные вакансии, ионы Ce^{3+} , что и способствует росту каталитической активности [1, 8, 19]. При дальнейшем увеличении содержания SnO_2 до 30 мол. % происходит снижение активности вследствие формирования в процессе синтеза крупных пластинчатых частиц SnO_2 , не обладающих высокой каталитической активностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, формирование твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ на основе кристаллической решетки диоксида церия в водно-изопропанольной среде возможно, если количество SnO_2 не превышает 15 мол. %. Методом ПЭМ показано, что при содержании SnO_2 более 30 мол. % наряду с частицами твердого раствора сферической формы происходит формирование частиц SnO_2 пластинчатой формы размером 100 нм. Полученные образцы $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, где $x \leq 0.15$, являются мезопористыми материалами: их удельная поверхность составляет 52.3–69.7 м²/г, общий объем пор равен 0.073–0.108 см³/г. Синтезированные твердые растворы проявляют высокую активность в реакции окисления СО и метана и могут быть использованы в качестве катализаторов и носителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.К., Шербаков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд-во Томск. университета, 2013. 284 с.
2. Dusastre V., Kilner J.A. // *Solid State Ionics*. 1999. V. 126. P. 163.
3. Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Biskup A.P., Shaula A.L., Figueiredo F.M., Naumovich E.N., Marques F.M.B. // *Solid State Ionics*. 2003. V. 160. P. 247.
4. Nigge U., Wiemhöfer H.-D., Römer E.W.J., Bouwmeester H.J.M., Schulte T.R. // *Solid State Ionics*. 2002. V. 146. P. 163.
5. *Catalysis by Ceria and Related Materials* (Catalytic Science Series, V. 12.). Eds. A. Trovarelli, P. Fornasiero. Imperial College Press, 2013. P. 486.
6. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 174 с.
7. Крылов О.В., Миначев Х.М., Панчишный В.И. // *Успехи химии*. 1991. Т. 60. Вып. 3. С. 634.
8. Иванова А.И. // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 6. С. 831.
9. Ayastuy J.L., González-Marcos M.P., Gutiérrez-Ortiz M.A. // *Catal. Comm.* 2011. V. 12. P. 895.
10. Sasikala R., Gupta N.M., Kulshreshtha S.K. // *Catal. Lett.* 2001. V. 71. P. 69.
11. Yao X., Xiong Y., Zou W., Zhang L., Wu S., Dong X., Gao F., Deng Y., Tang C., Chen Z., Dong L., Chen Y. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2014. V. 144. P. 152.
12. Халипова О.С., Кузнецова С.А., Галанов С.И. // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52. № 4. С. 417.
13. Вишняков А.В., Родина К.В., Чащин В.А. // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54. № 3. С. 384.
14. Gupta A., Kumar A., Hedge M.S., Waghmare U.V. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 194702.
15. Nguyen T.B., Deloume J.P., Perrichon V. // *Appl. Catal. A: General*. 2003. V. 249. P. 273.
16. Vasilechenko D.B., Gulyaev R.V., Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Shubin Yu.V., Boronin A.I. // *Catal. Commun.* 2015. V. 73. P. 34.
17. Cao J.-L., Wang Y., Sun G., Zhang Z.-Y. // *Transit. Met. Chem.* 2011. V. 36. P. 107.
18. Chen Y.-Z., Liaw B.-J., Huang C.-W. // *Appl. Catal. A: General*. 2006. V. 302. P. 168.
19. Ayastuy J.I., Iglesias-Gonzalez A., Gutierrez-Ortiz M.A. // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 244. P. 372.
20. Халипова О.С., Кузнецова С.А., Галанов С.И., Козик В.В. // *Неорганические материалы*. 2013. Т. 49. № 7. С. 729.
21. Патент 2688945С1 РФ, 2019.
22. Либерман Е.Ю., Николаев С.А., Наумкин А.В., Цодицков М.В., Эзжеленко Д.И., Конькова Т.В., Михайличенко А.И. // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 6. С. 728.

Synthesis and Activity of Nanodispersed Catalyst $\text{SnO}_2\text{--CeO}_2$ in the Reaction of CO and Methane Oxidation

E. Yu. Liberman^{1, *}, E. A. Simakina¹, I. A. Moiseev², A. O. Izotova¹,
T. V. Kon'kova¹, and V. N. Grunsky¹

¹*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Miusskaya square, 9, Moscow, 125047 Russia*

²*Skolkovo Institute of Science and Technology, The Territory of the Skolkovo Innovation Center,
Bolshoy Boulevard, 30, building 1, Moscow, 121205 Russia*

*e-mail: el-liberman@mail.ru

Nanodispersed catalyst $\text{SnO}_2\text{--CeO}_2$ for oxidation processes of CO and CH_4 were synthesis by coprecipitation in a water-isopropanol medium with next heat treatment. Shown, that solid solutions $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ base on crystal lattice of cerium dioxide is formed at $x \leq 0.15$. Samples are characterized by methods. XRD, EDX, TEM, nitrogen adsorption—desorption, gas chromatography. Materials have a mesoporous structure: specific surface area is 52.3–69.7 m^2/g , total pore volume is 0.073–0.108 cm^3/g . When the SnO_2 content is more than 30 mol %, along with particles of a solid solution with a nearly spherical shape and a size of 8–10 nm, plate-shaped SnO_2 particles with a size of more than 100 nm are formed. Synthesized solid solutions have high activity in reactions of oxidation CO and methane, and can be used as catalysts and carriers.

Keywords: cerium dioxide, tin dioxide, solid solutions, CO oxidation, methane oxidation

УДК 544.478.13

IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ СО НА НАНОКОМПОЗИТНЫХ Cu–Fe–Al-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

© 2021 г. А. М. Кремнева^а, А. В. Федоров^а, А. А. Сараев^а,
О. А. Булавченко^а, В. А. Яковлев^а, В. В. Каичев^{а, *}

^аФГБУН Институт катализа СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: vvk@catalysis.ru

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.

После доработки 07.07.2020 г.

Принята к публикации 20.07.2020 г.

Наноконкомпозитные Fe–Al- и Cu–Fe–Al-оксидные катализаторы исследованы в реакции окисления СО. Показано, что введение меди более чем на два порядка увеличивает скорость реакции. Наиболее активным катализатором является наноконкомпозит, содержащий 5 мас. % CuO, 78 мас. % Fe₂O₃ и 17 мас. % Al₂O₃. По данным РФА катализаторы состоят из наночастиц гематита, α-Fe₂O₃, и аморфного оксида алюминия. Медь находится в высокодисперсном состоянии, образуя кластеры CuO и CuFeO_x. Результаты *in situ* исследований методами спектроскопии рентгеновского поглощения свидетельствуют, что в потоке СО при температуре 200–250°C начинается восстановление меди с Cu²⁺ до Cu¹⁺ и Cu⁰; при 400–600°C медь находится преимущественно в металлическом состоянии; восстановление Fe₃O₄ → FeO → Fe начинается при 400–500°C. В стехиометрической смеси СО и O₂ восстановления Fe³⁺ не наблюдается, восстановление оксида меди до металла происходит при температурах выше 400°C. В избытке кислорода в диапазоне температур от 100 до 600°C изменений в химическом состоянии катализаторов не обнаружено. Предложен механизм окисления СО на Cu–Fe–Al-наноконкомпозитах.

Ключевые слова: окисление СО, наноконкомпозиты, CuO, *in situ* исследование, механизм реакции

DOI: 10.31857/S045388112101007X

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается устойчивая тенденция развития и внедрения каталитических технологий сжигания топлива как для производства тепловой энергии, так и для утилизации различных промышленных отходов [1–6]. Использование катализаторов приводит к значительно-

му уменьшению материалоемкости и габаритов тепловых установок, а удельная нагрузка на объем реактора возрастает более чем в 20 раз [5]. Катализаторы позволяют снизить температуру горения с 1200–1600 до 350–750°C и тем самым существенно сократить выбросы в атмосферу оксидов азота. При этом заметно увеличивается эффективность горения, что позволяет использовать низкокалорийное топливо (торф, бурый уголь, древесные отходы и т.п.). Наиболее перспективным считается сжигание топлива в кипящем слое катализатора. В этом случае на первой стадии происходит газификация твердого топлива с образованием СО-содержащего газа. Далее СО окисляется в СО₂ на поверхности частиц катализатора. Активность в реакции окисления СО является ключевым фактором, определяющим качество катализаторов для данного процесса [7]. Кроме того, для работы в режиме кипящего слоя катализатор необходимо формовать в виде сферических частиц, обладающих высокой механической прочностью

Сокращения и обозначения: EXAFS – спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure); XANES – спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (X-ray Absorption Near Edge Structure); LCF – линейная комбинация спектров реперных соединений (linear combination fitting); МФТ – модули Фурье-трансформант; РФА – рентгенофазовый анализ; ОКР – область когерентного рассеяния; *W* – скорость превращения СО; *V*₀ – суммарный поток реакционной смеси (мл/мин); *m*_к – масса катализатора; *C*_{СО}⁰ и *C*_{СО} – концентрации СО (%) на входе и выходе из реактора; *S*_{уд} – удельная площадь поверхности; *E*_а – кажущаяся энергия активации; СИ – синхротронное излучение; пр. гр. – пространственная группа.

и стойкостью к истиранию. Катализаторы на основе благородных металлов нецелесообразно применять для данного процесса [8]. Это обусловлено их высокой стоимостью и жесткими условиями эксплуатации в режиме кипящего слоя, что приводит к необратимой потере благородных металлов вследствие истирания гранул катализатора [9]. Каталитические системы на основе смешанных хромсодержащих оксидов (CuCr_2O_4 и MgCr_2O_4) успешно используются как катализаторы для процесса сжигания топлива в кипящем слое [10]. Однако их применение приводит к выбросам токсичных хромсодержащих соединений. Поэтому разработка новых, экологически безопасных и дешевых каталитических систем для сжигания топлива в кипящем слое по-прежнему остается актуальной задачей.

Недавно было показано [11, 12], что наноконкомпозиты на основе оксидов железа и алюминия обладают высокой каталитической активностью в окислении СО. Добавление оксида меди приводит к заметному ее увеличению. Наличие в составе катализаторов оксида алюминия позволяет их использовать для получения прочных сферических гранул методом капельного формования [6]. При этом добавка псевдобемита на стадии капельного формования способствует не только получению uniformных высокопрочных гранул, но также позволяет стабилизировать фазовое состояние активного компонента. В настоящей работе наноконкомпозитные Cu–Fe–Al-оксидные катализаторы, содержащие различное количество меди, были изучены *in situ* методами спектроскопии рентгеновского поглощения – Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) и X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES). Проведение экспериментов в режиме *in situ* позволило определить, как меняется состояние катионов железа и меди под воздействием реакционных условий. Сравнение полученных данных с результатами кинетических исследований дало возможность раскрыть природу каталитического действия наноконкомпозитных Cu–Fe–Al-оксидных катализаторов в реакции окисления СО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы были приготовлены сплавлением нитратов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В процессе синтеза соли механически смешивали в требуемых соотношениях, затем полученную смесь нагревали до получения однородного расплава гидратов солей и выдерживали при температуре 200°C до полного удаления

воды. Полученный порошок последовательно прокаливали на воздухе при температуре 400°C в течение 1 ч и при 700°C в течение 1 ч. Катализаторы обозначены как $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z$, где x , y и z соответствуют содержанию (мас. %) CuO , Fe_2O_3 и Al_2O_3 соответственно.

Исследование активности катализаторов в реакции окисления СО проводили с помощью двух установок: в импульсном режиме в проточной установке и в проточно-циркуляционной установке. Тестирование катализаторов в импульсном режиме проводили на приборе “Хемосорб” (ООО “СОЛО”, Россия), состоящем из реактора, системы подачи газов и системы автоматического управления и сбора данных. Для этого 0.113 мл катализатора (высота слоя – 10 мм) помещали в U-образный кварцевый реактор объемом 13.6 мл, через который непрерывно проходил стационарный поток газа-окислителя – смесь гелия (80 об. %) и кислорода (20 об. %) – со скоростью 30 мл/мин. В ходе эксперимента в реактор, помещенный в печь, импульсно подавали СО; длительность импульса – 0.75 с, объем подаваемого за один импульс СО равен 0.1 мл. Мольное соотношение O_2 : СО в потоке было непостоянным и составляло не менее 3.5, что связано с методикой импульсного окисления. Изменение концентрации СО на выходе из реактора определяли с помощью катарометра. При тестировании, температуру в реакторе изменяли от 100 до 600°C со скоростью 5°C/мин. Мерой каталитической активности была выбрана температура достижения 50% конверсии СО – T_{50} . Абсолютная ошибка определения активности составляла 5°C. Тестирование катализаторов в проточно-циркуляционном режиме проводили на установке “ПЦКУ-1” (ООО “СОЛО”, Россия), состоящей из системы формирования потоков газов, реактора, холодильника-сепаратора, системы автоматического управления и сбора данных. В ходе экспериментов навеску исследуемого образца помещали в реактор объемом 20 мл, который соединен с циркуляционным насосом в проточно-циркуляционный контур. В контур подавали поток исходной реакционной смеси – 1 об. % СО и 1 об. % O_2 в N_2 . Скорость потока варьировали в диапазоне 100–1000 мл/мин. Концентрацию СО определяли с помощью многокомпонентного газоанализатора ТЕСТ-1 (“БОНЭР”, Россия) с оптическими датчиками СО и CO_2 . Скорость преращения СО (W) рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{(C_{\text{CO}}^0 - C_{\text{CO}})V_0}{100m_k},$$

где V_0 – суммарный поток реакционной смеси (мл/мин), m_k – масса катализатора, C_{CO}^0 и C_{CO} – концентрации CO (%) на входе и выходе из реактора. Удельную скорость реакции при заданной концентрации ключевого компонента определяли с помощью типовых кинетических экспериментов [13], суть которых состоит в нахождении коэффициентов линейной регрессии уравнения:

$$\ln W^* = A \ln C_{CO} + B.$$

Фактически, путем изменения скорости суммарного потока газовой смеси на входе определяли удельные стационарные скорости окисления при достигнутых концентрациях CO на выходе. Это позволяло рассчитать скорость окисления CO – W^* при 50% конверсии с помощью полученных коэффициентов A и B .

Фазовый состав катализаторов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограммы получали на дифрактометре D8 Advance (“Bruker”, Германия) с использованием монокроматического излучения CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Размер доменов – области когерентного рассеяния (ОКР) – оценивали по формуле Шеррера.

Удельную площадь поверхности катализаторов ($S_{уд}$) определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера с помощью изотерм адсорбции азота, измеренных при температуре жидкого азота. Исследования проводили с помощью автоматизированной системы ASAP 2400 (“Micromeritics Instrument Corp.”, США).

Запись спектров рентгеновского поглощения K -краев Fe и Cu проводили на станции “Структурное материаловедение” Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва). Энергия электронного пучка в накопительном кольце составляла 2.5 ГэВ, средний ток пучка – 100 мА. Генерацию синхротронного излучения (СИ) осуществляли на поворотном магните. Для монохроматизации СИ использовали кремниевый монокристалл, сделанный в виде моноблока с вырезанным каналом; двукратное отражение СИ от плоскостей Si(111) обеспечивало энергетическое разрешение $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$. Для получения спектров исследуемый образец облучали пучком рентгеновского излучения; интенсивность падающего и прошедшего излучения детектировали с помощью ионизационных камер, заполненных смесью азота и аргона. Оцифровку сигналов проводили с помощью пикоамперметров Keithley 6487 (“Keithley Instruments”, США). Для калибровки монокроматора перед измерением каждой серии спек-

тров рентгеновского поглощения K -краев Fe и Cu записывали спектры рентгеновского поглощения реперных образцов – железной или медной фольг соответственно. Положение края поглощения E_0 определяли по максимуму первой производной спектра по энергии вблизи K -края поглощения – 7112.0 эВ для железа и 8979.0 эВ для меди [14].

Для проведения *in situ* исследований порошок изучаемых катализаторов смешивали с гексагональным нитридом бора в соотношении 1 : 15, полученную смесь спрессовывали в таблетку толщиной 1 мм. Для регистрации спектров рентгеновского поглощения в режиме *in situ* таблетку помещали в высокотемпературную камеру, через которую продували смесь газов заданного состава при атмосферном давлении. Конструкция камеры позволяла нагревать катализатор и газовую смесь до температуры 600°C [15]. *In situ* спектры рентгеновского поглощения записывали в потоке 5% CO в N_2 и в потоке смеси CO и O_2 с молярным соотношением CO : $O_2 = 2 : 1$ и $1 : 1$ при ступенчатом нагреве от комнатной температуры до 600°C. Суммарный поток газов составлял 200 см³/мин.

Экспериментальные спектры обрабатывали с применением стандартных процедур выделения фона и нормирования на величину скачка K -края поглощения с использованием пакета программ DEMETER [16]. Фурье-преобразование EXAFS-спектров $\chi(k)$ проводили в интервале волновых чисел 2.0–11.0 \AA^{-1} с весовой функцией k^2 . Для корректной интерпретации EXAFS-данных осуществляли моделирование спектров. Для этого строили предварительную модель на основании кристаллографических данных [17]. Затем рассчитывали теоретическую кривую EXAFS-осцилляций, представляющую собой сумму однократных и многократных путей рассеяния с учетом нескольких координационных сфер. Минимизация функционала невязки теоретического и экспериментального спектров с применением программы FEFF6 [18] позволяла уточнять параметры используемой модели и определять координационные числа, радиусы координационных сфер, факторы Дебая–Валлера и химический сдвиг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические свойства наноконкомпозитов

Наноконкомпозитные Fe–Al-оксидные катализаторы были детально исследованы в предыдущих работах [11, 12]. По данным РФА и просвечивающей электронной микроскопии Fe–Al-катализаторы состоят из наночастиц Fe_2O_3 со структурой

Таблица 1. Состав, температура зажигания (T_{50}), удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) и размер областей когерентного рассеяния (ОКР) нанокompозитных катализаторов

Катализаторы	Состав, мас. %			T_{50} , °C	$S_{уд}$, м ² /г	ОКР, нм
	CuO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃			
Fe ₈₂ Al ₁₈	0	82	18	275	60	46
Cu ₃ Fe ₇₉ Al ₁₈	3	79	18	205	65	42
Cu ₅ Fe ₇₈ Al ₁₇	5	78	17	190	60	48
Cu ₈ Fe ₇₅ Al ₁₇	8	75	17	199	57	45
Cu ₁₀ Fe ₇₄ Al ₁₆	10	74	16	220	55	48

гематита и аморфного Al₂O₃. Катионы Al³⁺ частично растворяются в решетке Fe₂O₃, образуя твердый раствор (Fe,Al)₂O₃. Установлено, что активность катализаторов в реакции окисления СО зависит от их химического состава. Наибольшую активность проявляет катализатор, содержащий 82 мас. % Fe₂O₃ и 18 мас. % Al₂O₃ [11]. Для этого катализатора (Fe₈₂Al₁₈) температура зажигания T_{50} , измеренная в проточном реакторе, составляет 275°C. Ранее было показано, что введение меди способствует увеличению активности катализатора [11]. Для выяснения природы этого эффекта

были синтезированы катализаторы с тем же соотношением Fe₂O₃ : Al₂O₃ = 82 : 18, содержащие 3, 5, 8 и 10 мас. % CuO (табл. 1). Результаты каталитических испытаний в проточном реакторе показали, что добавление меди приводит к снижению температуры зажигания (рис. 1). Минимальная температура зажигания (190°C) наблюдается при окислении СО на катализаторе, в состав которого входит 5 мас. % CuO (Cu₅Fe₇₈Al₁₇).

Детальные кинетические исследования наиболее активных Fe–Al- и Cu–Fe–Al-нанокompозитов в проточно-циркуляционном реакторе показали, что скорость окисления СО при 250°C на катализаторе Cu₅Fe₇₈Al₁₇ в 260 раз превышает таковую для катализатора Fe₈₂Al₁₈ (табл. 2). Скорость окисления СО практически не зависит от концентрации кислорода в газовой фазе, т.е. порядок по кислороду при протекании реакции на обоих катализаторах близок к нулю; при этом порядок по СО равен 1.10–1.11. Зависимости скорости окисления СО при 50% конверсии от температуры в координатах Аррениуса для исследуемых катализаторов представлены на рис. 2. Наблюдается линейная зависимость $\ln W^*$ от $1/T$, что позволяет оценить величину кажущейся энергии активации (E_a). Для катализатора Cu₅Fe₇₈Al₁₇ энергии активации составляет 88 кДж/моль. Для катализатора Fe₈₂Al₁₈ наблюдается существенно бóльшая E_a – 102 кДж/моль. Это указывает на то, что введение меди приводит к изменению природы активных центров.

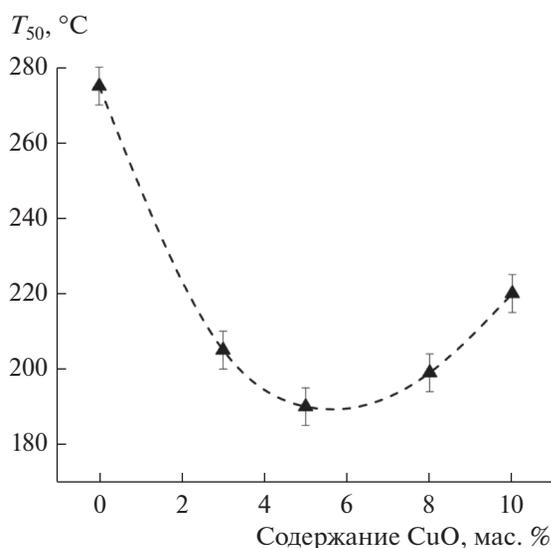


Рис. 1. Зависимость температуры зажигания (T_{50}) в реакции окисления СО на Cu–Fe–Al-нанокompозитах от содержания CuO.

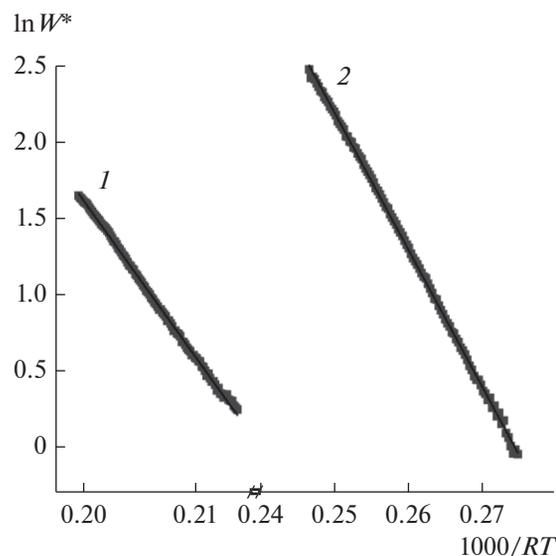


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости реакции окисления СО от обратной температуры для катализаторов Fe₈₂Al₁₈ (1) и Cu₅Fe₇₈Al₁₇ (2).

Таблица 2. Результаты кинетических исследований катализаторов $\text{Fe}_{82}\text{Al}_{18}$ и $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ в проточно-циркуляционном реакторе: порядки реакции, кажущаяся энергия активации (E_a) и скорость окисления CO при 250°C , нормированная на удельную поверхность катализаторов (W_{250}^*)

Катализатор	Порядок реакции по CO	Порядок реакции по O ₂	E_a , кДж/моль	$10^7 \times W_{250}^*$, моль м ⁻² с ⁻¹
$\text{Fe}_{82}\text{Al}_{18}$	1.11	0	102 ± 8	0.35 ± 0.03
$\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$	1.10	0	88 ± 6	91 ± 9

*Структура и химический состав
Cu–Fe–Al-нанокмпозитов*

Как и в случае Fe–Al-катализаторов, на дифрактограммах Cu–Fe–Al-катализаторов с содержанием оксида меди 3–8 мас. % наблюдаются пики, соответствующие Fe_2O_3 со структурой гематита, пространственная группа (пр. гр.) $R\bar{3}c$ (PDF 330664) (рис. 3). Дополнительных рефлексов, соответствующих кристаллическим медьсодержащим фазам, не было обнаружено. Увеличение содержания оксида меди до 10 мас. % приводит к появлению на дифрактограмме дополнительных низкоинтенсивных пиков, соответствующих смешанному оксиду $(\text{Cu,Al,Fe})_3\text{O}_4$ со структурой шпинели, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, параметр решетки которого составляет 8.333 \AA , что находится между значениями, характерными для CuFe_2O_4 (8.400 \AA , ICSD № 39132) и AlFe_2O_4 (8.204 \AA , ICSD № 86571).

Для получения более детальной информации катализаторы были исследованы методами XANES и EXAFS. Оба метода являются структурно-чувствительными. XANES позволяет определить химическое состояние атомов, EXAFS – структуру локального окружения атомов. В отличие от дифракционных методов, EXAFS дает возможность изучать строение наноматериалов и аморфных тел. На рис. 4а приведены XANES-спектры K-края меди Cu–Fe–Al-катализаторов с содержанием 3–10 мас. % CuO. Спектры XANES CuK-края всех исследуемых образцов представлены одним интенсивным пиком на краю поглощения (переход $1s \rightarrow 4p$). Сравнивая положение CuK-края и форму спектров металлической меди, Cu_2O , CuO , CuAl_2O_4 , CuFe_2O_4 и катализаторов (рис. 4б), можно сделать вывод, что медь в катализаторах присутствует преимущественно в состоянии Cu^{2+} . Действительно, форма спектров XANES K-края Cu существенно зависит от химического состояния меди. В спектрах K-края поглощения металлической меди собственно край поглощения E_0 находится на 8979 эВ . Окисление

меди приводит к его сдвигу в сторону больших энергий, что указывает на наличие положительного заряда на атомах меди. Величина сдвига зависит от зарядового состояния меди. Край поглощения в спектре Cu_2O , где медь находится в состоянии Cu^{1+} , смещается в сторону более высоких энергий фотонов ($\sim 8980 \text{ эВ}$); в спектре также присутствует интенсивное плечо в районе 8981 эВ [19]. Появление плеча на краю поглощения обусловлено переходом $1s \rightarrow 4p$, возникающим в результате переноса валентных электронов на внутреннюю вакансию, так называемые “shakedown” электронные

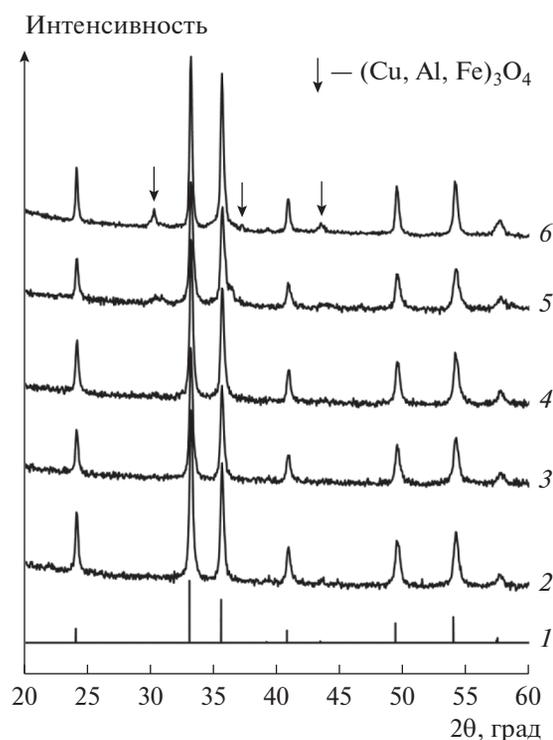


Рис. 3. Дифрактограммы нанокмпозитных Cu–Fe–Al-катализаторов с различным содержанием меди: 1 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF 330664), 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Al}_{18}$, 3 – $\text{Cu}_3\text{Fe}_{79}\text{Al}_{18}$, 4 – $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$, 5 – $\text{Cu}_8\text{Fe}_{75}\text{Al}_{17}$, 6 – $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{74}\text{Al}_{16}$.

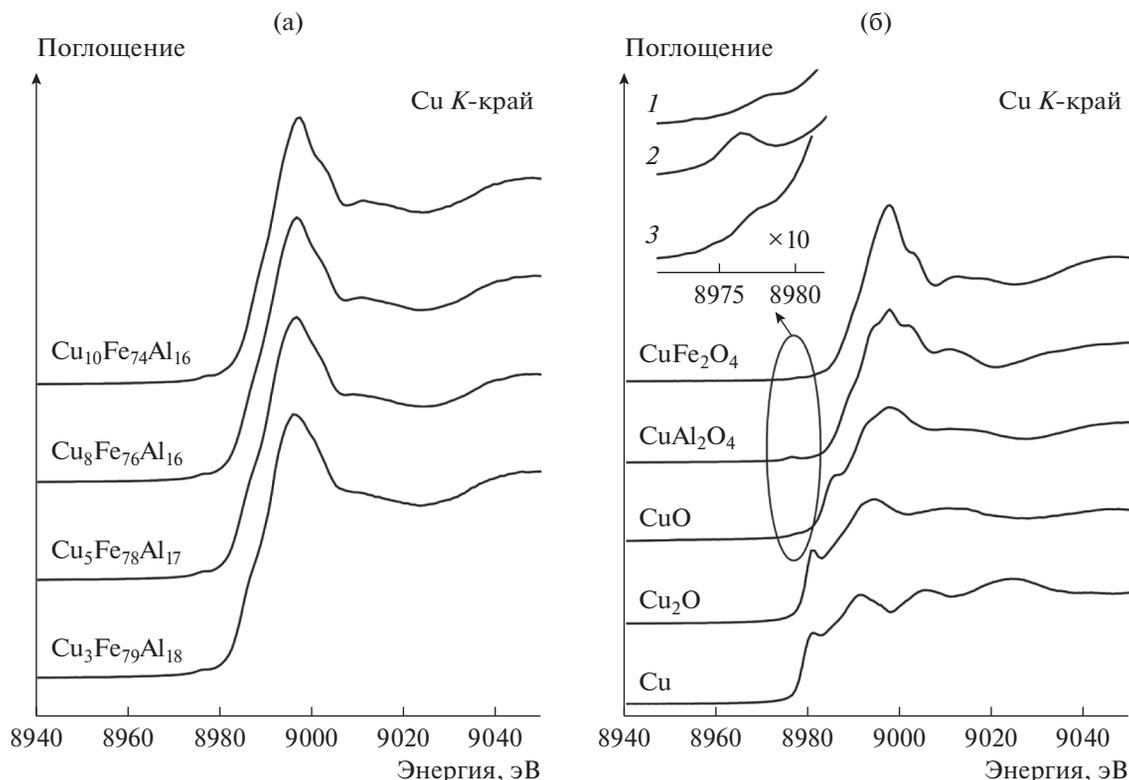


Рис. 4. XANES-спектры K -края меди: а – спектры нанокomпозитных Cu–Fe–Al-катализаторов; б – спектры массивных оксидов меди и медной фольги; на врезке приведена предкраевая область XANES спектров CuFe_2O_4 (1), CuAl_2O_4 (2) и CuO (3).

переходы [20, 21]. Атомы Cu^{2+} имеют частично заполненную $3d$ -электронную оболочку. Рентгеновские спектры поглощения таких соединений характеризуются наличием слабоинтенсивного пика в предкраевой области спектра и плеча на краю поглощения. Предпик соответствует дипольно-запрещенными квадрупольными переходами $1s \rightarrow 3d$, возникающими за счет гибридизации p - и d -орбиталей меди [22]. Край поглощения CuO наблюдается на 8983 эВ, край поглощения CuFe_2O_4 – на 8989 эВ.

Дипольно-запрещенный переход можно рассматривать в качестве идентификатора состояния Cu^{2+} , поскольку в соединениях, где медь находится в состоянии Cu^{1+} , переход $1s \rightarrow 3d$ полностью запрещен вследствие заполненной $3d$ -электронной оболочки, и в спектрах поглощения соединений Cu(I) предпик не регистрируется. Интенсивность предкраевого пика возрастает по мере того, как атом меди отклоняется от centrosymmetricного положения из-за увеличения перемешивания $3d$ - и $4p$ -орбиталей и, следовательно, зависит от заполнения $3d$ -орбиталей, координационной

геометрии и локальной симметрии. Такой предпик присутствует в спектрах CuO , CuAl_2O_4 и CuFe_2O_4 (рис. 4б). Интенсивность предпика больше для атомов меди в тетраэдрической координации (в соединениях типа CuAl_2O_4) и значительно меньше для атомов меди в centrosymmetricном плоско-квадратном или октаэдрическом окружении (в соединениях типа CuO и CuFe_2O_4) [23].

В низкоэнергетической области края поглощения спектров CuO и CuAl_2O_4 присутствует заметное плечо. Эта особенность обусловлена дипольно-разрешенным переходом $1s \rightarrow 4p$, возникающим в результате переноса валентных электронов в несвязанное состояние непрерывного спектра и “shakedown” переходов. Эти переходы зависят от centrosymmetricности окружения поглощающего атома, а также чувствительны к природе лиганда. В спектре CuO наблюдается довольно интенсивное плечо вследствие плоско-квадратной координации атомов меди, в то время как в спектре CuAl_2O_4 , плечо малоинтенсивное, что может объясняться октаэдрической симметрией окружения атомов меди. Спектр CuFe_2O_4 характеризуется резко

возрастающим краем поглощения с интенсивным пиком на 8998 эВ [24, 25]. В отличие от CuAl_2O_4 , в спектре CuFe_2O_4 практически отсутствует плечо на низкоэнергетическом склоне края поглощения и расщепления основного пика поглощения, что свидетельствует о сильной степени инверсии структуры шпинели [23, 24].

Таким образом, сравнение спектров нанокomпозитов (рис. 4а) со спектрами реперных соединений (рис. 4б) указывает на то, что медь в катализаторах присутствует преимущественно в окисленном состоянии Cu^{2+} – край поглощения E_0 находится в диапазоне 8985–8987 эВ, что близко к E_0 для CuFe_2O_4 . Спектры нанокomпозитов по своей структуре похожи на спектры CuFe_2O_4 . Наличие небольшого плеча на краю поглощения для нанокomпозитов с содержанием 3–8 мас. % оксида меди может говорить о некотором количестве катионов меди с локальным окружением близким к объемному CuO .

Для получения количественной информации XANES спектры катализаторов аппроксимировали линейной комбинацией спектров реперных соединений, используя пакет программ DEMETER [16]. Этот метод получил название “linear combination fitting – LCF” и активно применяется для анализа XANES-спектров [11]. Теоретическим обоснованием метода LCF является аддитивность природы поглощения рентгеновского излучения различными компонентами, из которых состоит исследуемый материал. Следовательно, спектр поглощения изучаемого вещества представляет собой сумму спектров поглощения от компонент, образующих исследуемое вещество. Весовые коэффициенты в линейной комбинации спектров эталонных соединений подбираются методом наименьших квадратов. Из анализа LCF установлено, что возникновение плеча на краю поглощения в спектрах Cu-Fe-Al -катализаторов связано с присутствием некоторого количества меди в составе CuO , медь в металлическом состоянии и Cu_2O отсутствуют. В качестве примера на рис. 5 приведен результат аппроксимации XANES-спектра катализатора $\text{Cu}_3\text{Fe}_{79}\text{Al}_{18}$ линейной комбинацией спектров CuO (43 мас. %) и CuFe_2O_4 (57 мас. %). На рисунке представлен экспериментальный спектр катализатора $\text{Cu}_3\text{Fe}_{79}\text{Al}_{18}$ (1), а также теоретически построенный модельный спектр (2), полученный путем варьирования весовых коэффициентов каждого отдельного спектра массивного оксида меди CuFe_2O_4 (3) и CuO (4) для достижения наилучшего соответствия теоретического спектра экспериментальному. При до-

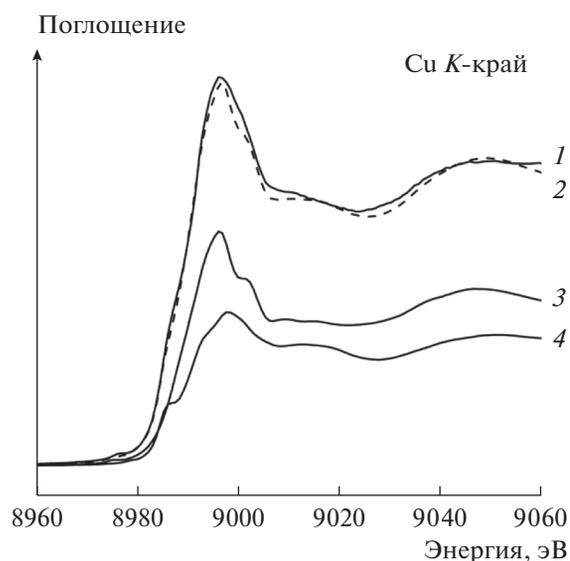


Рис. 5. Аппроксимация спектра XANES K -края меди катализатора $\text{Cu}_3\text{Fe}_{79}\text{Al}_{18}$ линейной комбинацией спектров CuO и CuFe_2O_4 : 1 – экспериментально полученный спектр катализатора $\text{Cu}_3\text{Fe}_{79}\text{Al}_{18}$, 2 – модельный спектр (пунктирная кривая), 3 – спектр CuFe_2O_4 , 4 – спектр CuO .

бавлению спектров металлической меди либо Cu_2O в линейную комбинацию для построения модельного спектра их весовые коэффициенты обращались в ноль. Поэтому данные вещества были исключены из рассмотрения в качестве компонент Cu-Fe-Al -катализаторов.

EXAFS-анализ Cu-Fe-Al -катализаторов дает более детальную информацию о локальном окружении атомов меди, включая межатомные расстояния и координационные числа каждой координационной сферы. На рис. 6а представлены модули Фурье-трансформант (МФТ) спектров EXAFS металлической меди, CuO , Cu_2O , CuAl_2O_4 и CuFe_2O_4 ; МФТ спектров EXAFS нанокomпозитных катализаторов, а также результаты оптимизации их структурных моделей показаны на рис. 6б. Найденные значения параметров локального окружения атомов Cu (межатомные расстояния и координационные числа) приведены в табл. 3. Следует отметить, что вид Фурье-образа EXAFS-сигнала напоминает парную функцию радиального распределения атомов, что иногда приводит к его неправильной трактовке. Фурье-образ отличается от функции радиального распределения тем, что содержит информацию как о парных, так и многоатомных функциях распределения; положения пиков не соответствуют реальным межатомным расстояниям из-за сдвига фаз,

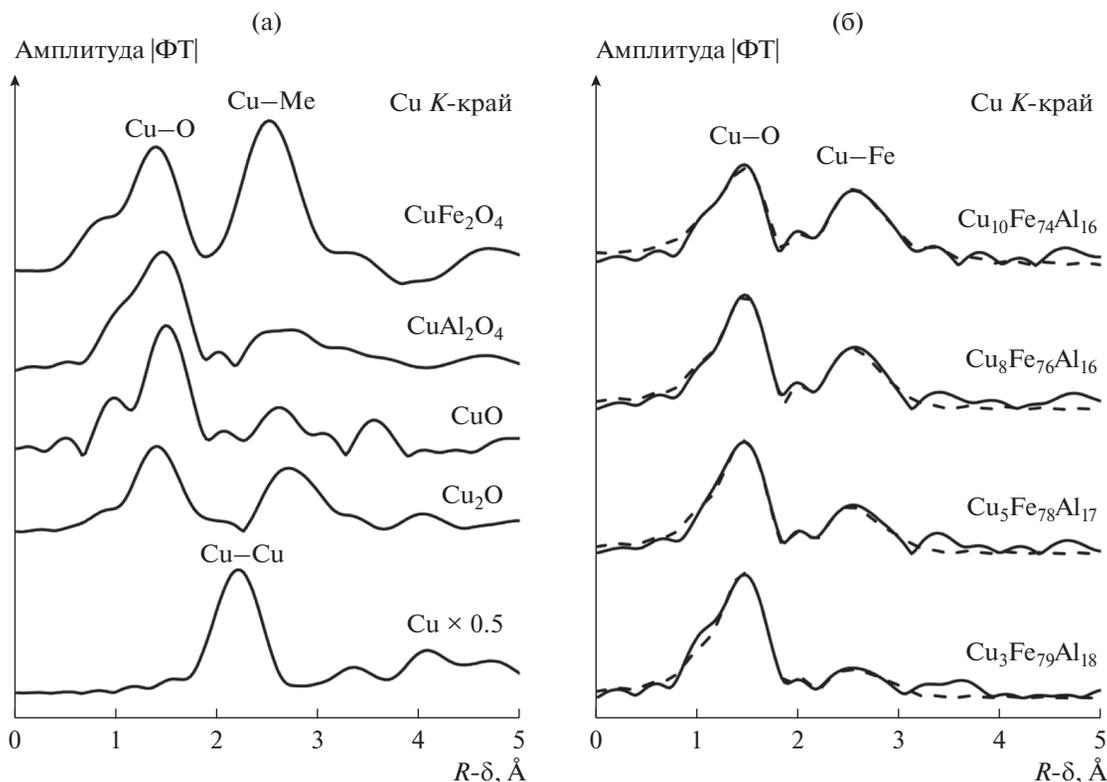


Рис. 6. Фурье-трансформанты EXAFS-спектров соединений меди (а) и нанокomпозитных Cu–Fe–Al-катализаторов (б). Сплошной линией показаны Фурье-трансформанты экспериментальных спектров, пунктирной — Фурье-трансформанты модельных спектров.

а форма пиков сильно искажена из-за нетривиальной зависимости амплитуды обратного рассеяния от волнового числа k . Фурье-образ может дать лишь приближенное представление о геометрической структуре, и его полная интерпретация возможна только на основе моделирования.

Для получения структурной информации из EXAFS-спектров используется метод сопоставления теоретической и экспериментальной EXAFS-функций. Функции амплитуд и фаз рассчитываются теоретически для предполагаемого строения атомов ближайшего окружения поглощающего

Таблица 3. Межатомные расстояния (R), координационные числа (N) для локального окружения меди в Cu–Fe–Al-катализаторах, полученные из моделирования EXAFS-спектров на K -крае Cu

Катализаторы	Cu ₃ Fe ₇₉ Al ₁₈		Cu ₅ Fe ₇₈ Al ₁₇		Cu ₈ Fe ₇₅ Al ₁₇		Cu ₁₀ Fe ₇₄ Al ₁₆	
	$R, \text{Å}$	N	$R, \text{Å}$	N	$R, \text{Å}$	N	$R, \text{Å}$	N
Cu–O	1.842	2.5	1.879	2.7	1.895	3.1	1.954	4.3
Cu–O	2.010	4.1	2.038	2.8	2.066	2.9	2.149	4.0
Cu–O	2.315	3.4	2.344	2.9	2.354	3.0	2.412	3.6
Cu–O	2.586	3.0	2.638	2.8	2.650	3.0	2.728	4.5
Cu–Cu	2.901	1.7	2.917	2.3	2.919	2.8	2.948	3.4
Cu–Fe	3.490	0.7	3.496	1.7	3.469	1.3	3.472	1.6

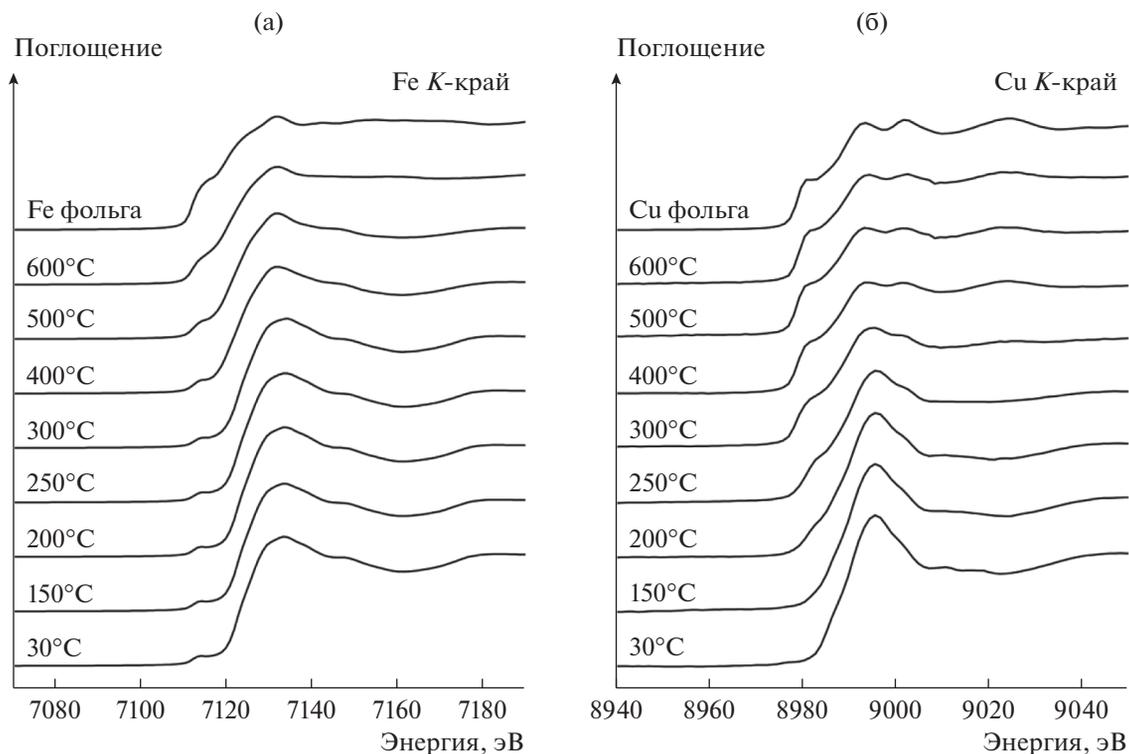


Рис. 7. XANES-спектры K -края Fe (а) и Cu (б) катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$, полученные *in situ* в ходе нагрева в потоке CO.

атома. По этим данным строится теоретический EXAFS-спектр и минимизируется разность теоретического и экспериментального EXAFS-спектров путем варьирования параметров: координационных чисел, межатомных расстояний, факторов Дебая–Валлера и порога ионизации E_0 . “Подгонка” модельного спектра к экспериментальному в большой мере позволяет определить степень соответствия предложенных локальных структур реальным.

Результаты моделирования, приведенные на рис. 6б, указывают на то, что первый пик, лежащий примерно на 1.5 \AA на кривой Фурье-трансформанты спектров катализаторов, относится к первой координационной сфере и характеризует межатомные расстояния Cu–O; второй пик в районе 2.5 \AA соответствует межатомным расстояниям Cu–Cu и Cu–Fe. Хорошо известно, что уменьшение размеров наночастиц ведет к изменению соотношения атомов, находящихся в объеме частицы и на ее поверхности. Это приводит к изменению значения координационного числа в сравнении со значением, характерным для массивных стандартных соединений. Из рис. 6б видно, что интенсивность пика на 2.5 \AA постепенно увеличивается с ростом содержания в катализаторе

рах меди. По результатам моделирования координационное число рассеивающих атомов Cu (на расстоянии $\sim 2.9 \text{ \AA}$) и Fe (на расстоянии $\sim 3.5 \text{ \AA}$) и межатомные расстояния Cu–O и Cu–Cu также монотонно возрастают с повышением содержания меди (табл. 3). Такое изменение координационных чисел и межатомных расстояний свидетельствует об увеличении размеров кластеров CuFeO_x и CuO. Полученные результаты подтверждают сделанное выше предположение о том, что атомы меди в катализаторах находятся в составе кластеров CuO и CuFeO_x , которые не могли быть обнаружены методом РФА вследствие их малых размеров.

In situ XANES/EXAFS исследование

Для выявления природы активных центров проведено три серии *in situ* экспериментов, в ходе которых проводили запись спектров поглощения K -краев Cu и Fe при ступенчатом нагреве катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ от комнатной температуры до 600°C в потоке чистого CO и смеси газов CO и O_2 с соотношением $\text{CO} : \text{O}_2 = 2 : 1$ и $1 : 1$. Исследования осуществляли с использованием катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$, проявляющего наибольшую актив-

Таблица 4. Фазовый состав, рассчитанный по данным LCF катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$, восстановленного при нагревании в потоке СО

Температура, °С	Медьсодержащие фазы, % (Cu K-край)				Железосодержащие фазы, % (Fe K-край)			
	Cu	Cu_2O	CuO	CuFe_2O_4	Fe	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3
30	0	0	21	79	0	0	0	100
150	0	0	35	65	0	0	0	100
200	0	0	40	60	0	0	2	98
250	35	0	35	30	0	0	3	97
300	60	0	29	11	0	0	21	79
400	80	15	5	0	0	27	73	0
500	80	20	0	0	28	22	50	0
600	80	20	0	0	65	10	25	0

Примечание. Погрешность измерений составляет 5%.

ность в реакции окисления СО (рис. 1). На рис. 7 представлена серия спектров XANES K-краев Cu и Fe, полученных *in situ* при обработке катализатора в потоке чистого СО. В табл. 4 приведены результаты моделирования спектров поглощения методом LCF. Форма спектров XANES на K-крае Cu и Fe постепенно изменяется с повышением температуры. Спектр XANES K-края Fe исходного катализатора аналогичен спектру $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, где атомы железа находятся в состоянии Fe^{3+} . Спектр имеет широкий предкраевой пик в районе 7114 эВ и интенсивный пик на краю поглощения на 7133 эВ, что характерно для катионов Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении [26, 27]. После нагрева катализатора в потоке СО до 400°С в спектре появляется небольшое плечо на крае поглощения, интенсивность которого растет с повышением температуры. Из анализа LCF было установлено, что при температуре около 400°С происходит превращение $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, т. е. происходит частичное восстановление катионов железа Fe^{3+} до Fe^{2+} . Одновременно с этим процессом происходит дальнейшее восстановление Fe_3O_4 до FeO и металлического железа, однако Fe_3O_4 восстанавливается не полностью, даже при

600°С около 25% железа находится в шпинельной структуре Fe_3O_4 . Аналогичные результаты были получены ранее методом РФА при *in situ* исследовании восстановления катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ в потоке СО [28]. Восстановление $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ было зафиксировано лишь при 500°С, небольшое количество FeO было обнаружено при 650–700°С. Такое расхождение результатов XANES и РФА может быть связано с формированием рентгеноаморфных фаз, к которым метод РФА нечувствителен. Таким образом, восстановление $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ в СО происходит при 400–500°С.

Спектр XANES K-края Cu исходного катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ представляет собой суперпозицию спектров CuO и CuFe_2O_4 . При нагреве катализатора до 250°С в потоке СО наблюдается увеличение количества CuO и появление при 250°С металлической меди. Восстановление меди с Cu^{2+} до Cu^{1+} и Cu^0 начинается при температуре около 200–250°С; при 400–600°С медь находится преимущественно в металлическом состоянии (табл. 4).

На рис. 8 представлены МФТ спектров EXAFS для K-краев поглощения Fe и Cu катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$. На кривой МФТ K-краев поглощения Fe исходного катализатора присутствует два пика

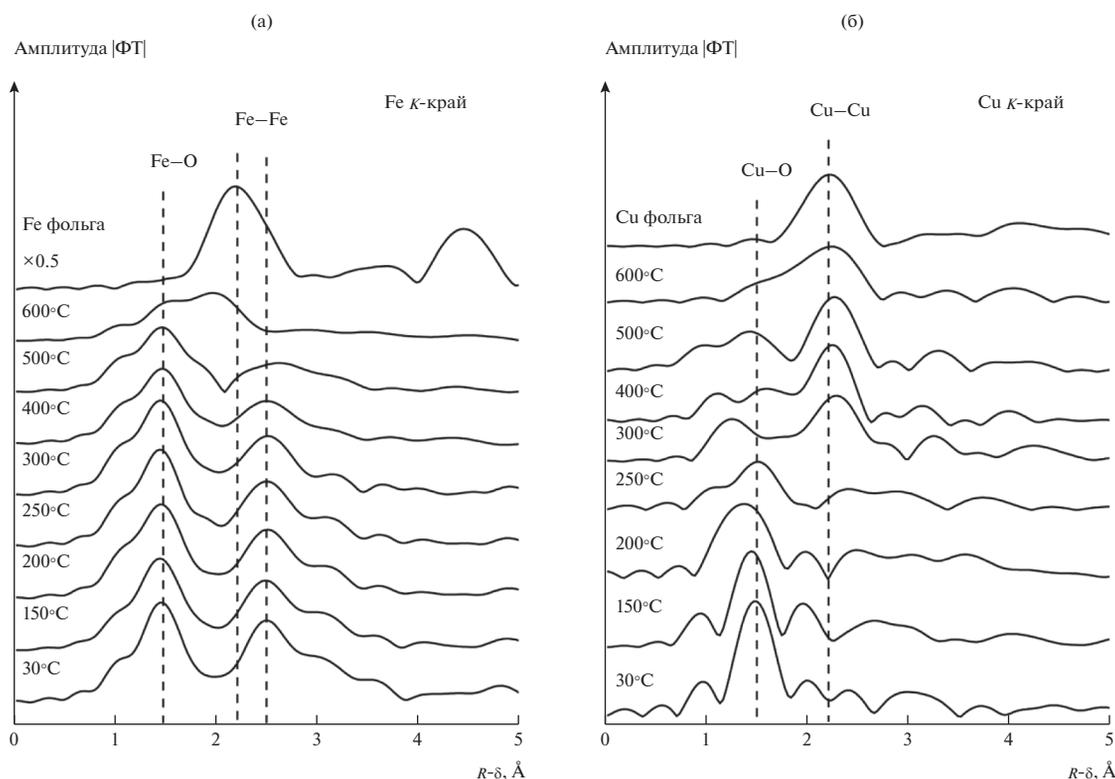


Рис. 8. Модули Фурье-трансформант спектров EXAFS железа (а) и меди (б) катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$, полученные *in situ* в ходе нагрева в потоке CO .

в районе 1.5 и 2.5 Å, которые относятся к расстояниям Fe–O и Fe–Fe в Fe_2O_3 соответственно. На рис. 8а хорошо видно, что интенсивность второго пика, относящегося к расстояниям Fe–Fe в Fe_2O_3 , монотонно снижается при повышении температуры от комнатной до 500°C. Это свидетельствует о том, что уменьшается заполнение катионных позиций железа вследствие теплового и структурного разупорядочения. При 600°C появляется пик на 2.25 Å, соответствующий межатомному расстоянию Fe–Fe в объемно-центрированной кубической решетке металлического железа. Это означает, что восстановление оксида железа до металла происходит при температуре выше 500°C. Для K-края поглощения меди на кривых исходного катализатора имеется интенсивный пик на 1.5 Å, что характерно для расстояния Cu–O (рис. 8б). При повышении температуры наблюдается резкое уменьшение интенсивности этого пика. После нагрева до 250°C появляется дополнительный пик примерно на 2.2 Å, относящийся к расстоянию Cu–Cu в металлической меди; особенно четко этот пик становится заметен при температуре 300°C. Таким образом, результаты EXAFS подтверждают сделанный ранее вывод о том, что высоко-

дисперсный оксид меди восстанавливается в потоке CO до металла при температуре около 300°C.

In situ спектры XANES K-краев Cu и Fe, полученные при обработке катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ в потоке смеси газов CO и O_2 с соотношением $\text{CO} : \text{O}_2 = 2 : 1$, представлены на рис. 9. Сдвига K-края поглощения Fe не наблюдается вплоть до 600°C, в то время как XANES-спектры K-края Cu выше 400°C изменяются аналогично спектрам, полученным при исследовании катализатора в потоке чистого CO , но со сдвигом на 200°C в высокотемпературную область. Следовательно, присутствие кислорода в газовой смеси затрудняет восстановление. Следует отметить, что по XANES-спектрам сложно определить, находится медь в состоянии Cu^0 или Cu^{1+} . Более детальную информацию можно получить методом EXAFS.

На рис. 10 приведены соответствующие кривые МФТ спектров EXAFS K-края железа и меди. На кривых МФТ спектров EXAFS меди при 500 и 600°C отчетливо видны пики на 1.5 и 2.25 Å, соответствующие расстояниям Cu–O в оксиде меди и Cu–Cu в металлической меди. Следовательно, при окислении CO при 500–600°C происходит восстановление меди, и в катализаторе медь на-

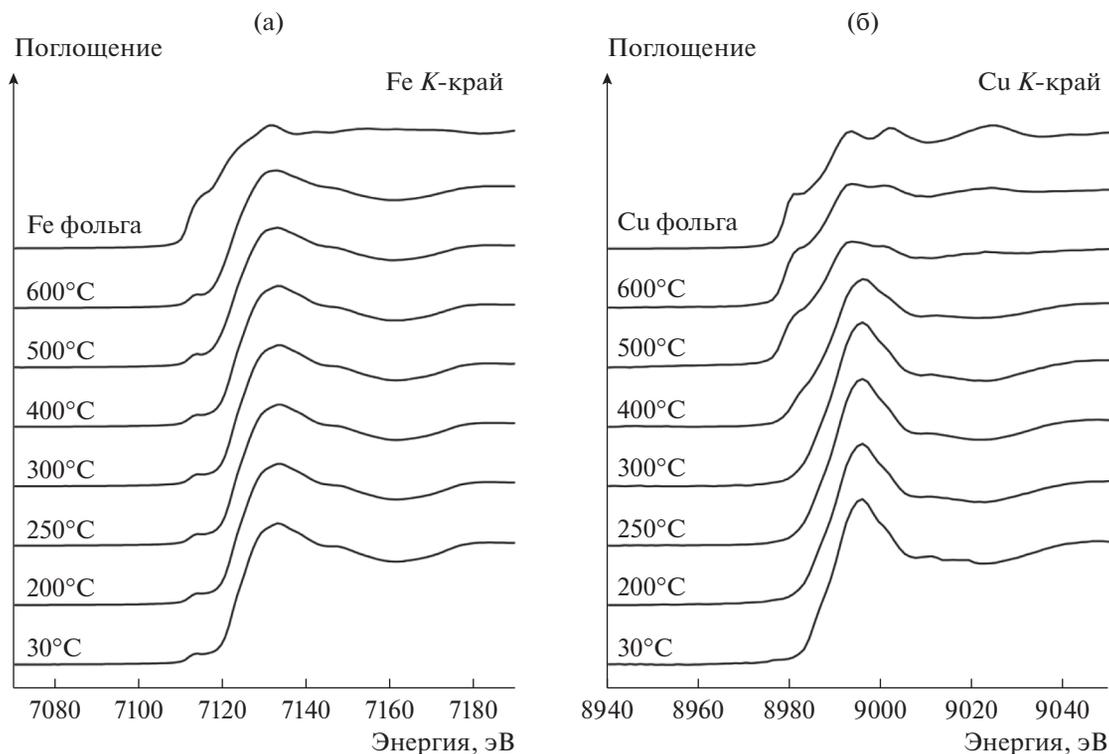


Рис. 9. Спектры XANES K -края Fe (а) и Cu (б) катализатора $\text{Cu}_3\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$, полученные *in situ* в ходе нагрева в потоке реакционной смеси ($\text{CO} : \text{O}_2 = 2 : 1$).

ходится как в окисленном, так и в металлическом состоянии. На кривых МФТ спектров K -края железа наблюдаются два интенсивных пика на 1.5 и 2.5 Å, характерные для межатомных расстояний Fe–O и Fe–Fe в Fe_2O_3 соответственно. С повышением температуры происходит постепенное уменьшение интенсивности пика на 2.5 Å. Это свидетельствует о том, что при нагреве до 500–600°C в потоке смеси CO и кислорода, как и в случае восстановления в потоке CO, в катализаторе $\text{Cu}_3\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$ образуются катионные вакансии. Однако даже при 500–600°C никаких дополнительных пиков в районе 2.25 Å, соответствующих межатомному расстоянию Fe–Fe в металлическом железе, на кривых МФТ не наблюдается. То есть в присутствии кислорода в газовой смеси железо не восстанавливается до металлического состояния.

Таким образом, результаты анализа XANES и EXAFS показывают, что при наличии кислорода в реакционной смеси температура восстановления $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ смещается в область высоких температур: восстановление начинается при ~400°C, затем при 500°C начинается формирование металлической меди. Следует подчеркнуть, что медь находится в двух состояниях – Cu^{1+} и

Cu^0 . В то же время степень окисления железа остается без изменения даже при 600°C (рис. 9).

В заключении было проведено *in situ* исследование катализатора методом XANES при окислении CO в избытке кислорода (соотношение $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 1$). Установлено, что форма спектров XANES K -краев Cu и Fe остается неизменной в процессе нагрева до 600°C, т.е. состояния железа и меди не меняются в реакционных условиях (спектры не приведены). Следовательно, можно предположить, что в ходе окисления CO на нанокompозитных катализаторах Cu–Fe–Al происходит частичное восстановление $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ молекулами CO, однако в присутствии кислорода протекает быстрое обратное окисление до Fe^{3+} и Cu^{2+} . Скорость окисления выше скорости восстановления, что характерно для окислительно-восстановительного механизма Марсаван Кревелена. Это хорошо согласуется с результатами кинетических исследований, указывающих на нулевой порядок реакции по кислороду и первый порядок реакции по CO при окислении CO на Fe–Al- и Cu–Fe–Al-нанокompозитах (табл. 2). Окисление CO на медьсодержащих нанокompозитах происходит преимущественно на

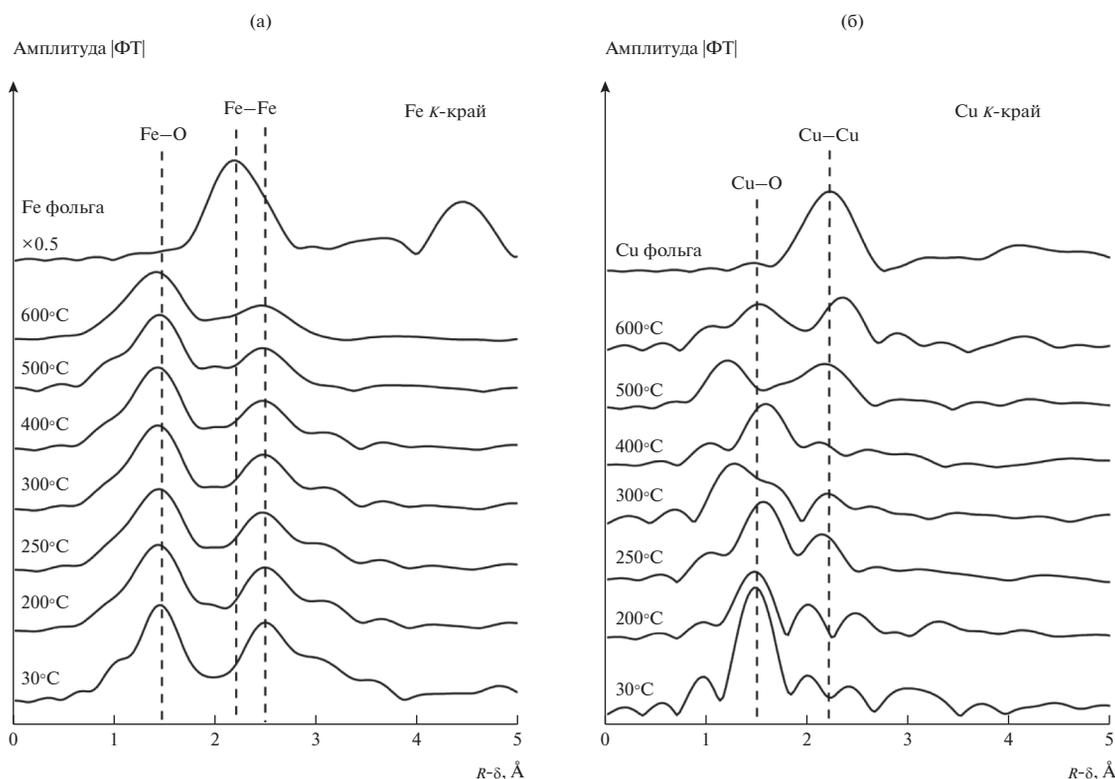


Рис. 10. Модули Фурье-трансформант спектров EXAFS железа (а) и меди (б) катализатора $\text{Cu}_5\text{Fe}_{78}\text{Al}_{17}$, полученные *in situ* в ходе нагрева в потоке реакционной смеси ($\text{CO} : \text{O}_2 = 2 : 1$).

оксиде меди – CO адсорбируется на поверхности кластеров CuO, затем реагирует с решеточным кислородом с образованием CO_2 и кислородной вакансии $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; последующая адсорбция кислорода приводит к заполнению вакансий и окислению Cu^{1+} до Cu^{2+} . Существует другая возможность окисления CO на Cu–Fe–Al-катализаторах, которая заключается в адсорбции CO на катионах Fe^{3+} с последующей реакцией с решеточным кислородом $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Однако скорость альтернативного маршрута окисления CO в 260 раз меньше скорости окисления CO на оксиде меди (табл. 2). Это позволяет предположить, что именно кластеры CuO и CuFeO_x являются активными центрами в реакции окисления CO на Cu–Fe–Al-наноккомпозитах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы две серии Fe–Al- и Cu–Fe–Al-оксидных наноккомпозитов, перспективных для разработки катализаторов сжигания твердых топлив в кипящем слое. Проведены их испытания в реакции окисления CO. Показано, что введение

меди существенно повышает активность катализаторов в окисления CO. Наиболее активным катализатором является наноккомпозит, содержащий 5 мас. % CuO, 78 мас. % Fe_2O_3 и 17 мас. % Al_2O_3 . По данным РФА катализаторы состоят из наночастиц гематита, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и аморфного оксида алюминия. Медь находится в высокодисперсном состоянии, образуя кластеры CuO и CuFeO_x . Увеличение содержания меди до 10 мас. % приводит к формированию шпинели $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$, что сопровождается падением активности катализатора. Результаты *in situ* исследований методами спектроскопии рентгеновского поглощения показали, что окисление CO на Cu–Fe–Al происходит преимущественно на кластерах оксида меди по окислительно-восстановительному механизму – CO адсорбируется на поверхности кластеров оксида меди, затем реагирует с решеточным кислородом с образованием CO_2 и кислородной вакансии $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; последующая адсорбция кислорода приводит к заполнению вакансий и окислению Cu^{1+} до Cu^{2+} . Скорость окисления CO на оксиде железа примерно в 260 раз меньше скорости окисления CO на оксиде меди. Оксид железа и

оксид алюминия являются структурными промоторами, обеспечивающими высокую удельную поверхность катализаторов и стабильность высокодисперсных частиц оксида меди.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 17-73-20157). Кинетические и рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Е. Храмова и А. Тригуба за помощь в проведении исследований EXAFS и XANES.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prasad R., Kennedy L.A., Ruckenstein E. // Catal. Rev. 1984. V. 26. P. 1.
2. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. // Catal. Today. 1999. V. 47. P. 339.
3. Simonov A.D., Yazykov N.A., Vedyakin P.I., Lavrov G.A., Parmon V.N. // Catal. Today. 2000. V. 60. P. 139.
4. Симонов А.Д., Федоров И.А., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 50. (Simonov A.D., Fedorov N.A., Dubinin Yu.V., Yazykov N.A., Yakovlev V.A., Parmon V.N. // Catal. Ind. 2013. V. 5. P. 42.)
5. Пармон В.Н., Симонов А.Д., Садыков В.А., Тихов С.Ф. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 2. С. 5. (Parmon V.N., Simonov A.D., Sadykov V.A., Tikhov S.F. // Combust. Explo. Shock Waves. 2015. V. 51. P. 143.)
6. Fedorov A.V., Yazykov N.A., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1002.
7. Fedorov A.V., Saraev A.A., Kremneva A.M., Selivanova A.V., Vorokhta M., Šmíd B., Bulavchenko O.A., Yakovlev V.A., Kaichev V.V. // ChemCatChem. 2020. V. 12. In press. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000852>
8. Kamal M.S., Razzak S.A., Hossain M.M. // Atmos. Environ. 2016. V. 140. P. 117.
9. Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A. // Catal. Today. 1999. V. 47. P. 51.
10. Arendarskii D.A., Ismagilov Z.R., Barannik G.B. // Catal. Lett. 1992. V. 15. P. 347.
11. Fedorov A.V., Tsapina A.M., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Odegova G.V., Ermakov D.Yu., Zubavichus Y.V., Yakovlev V.A., Kaichev V.V. // Catal. Lett. 2018. V. 148. P. 3715.
12. Bulavchenko O.A., Pochtar' A.A., Gerasimov E.Yu., Fedorov A.V., Chesalov Yu.A., Saraev A.A., Yakovlev V.A., Kaichev V.V. // Appl. Catal. A. 2020. V. 590. P. 117364.
13. Пахаруков И.Ю., Бобров Н.Н., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2008. Т. 6. С. 11. (Pakharukov I.Yu., Bobrov N.N., Parmon V.N. // Catal. Ind. 2009. V. 1. P. 38.)
14. Bearden J.A., Burr A.F. // Rev. Modern Phys. 1967. V. 39. P. 125.
15. Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А., Тригуб А.Л., Хлебников А.С., Низовский А.И., Худорожков А.К., Бекк И.Э., Бухтияров В.И. // Журн. Струц. Химии. 2010. Т. 51. Приложение. С. S26. (Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V., Chernyshov A.A., Trigub A.L., Khlebnikov A.S., Nizovskii A.I., Khudorozhkov A.K., Beck I.E., Bukhtiyarov V.I. // J. Struc. Chem. 2010. V. 51. Supplement. P. S20.)
16. Ravel B., Newville M. // J. Synchrotron Rad. 2005. V. 12. P. 537.
17. ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>
18. Rehr J.J., Mustre de Leon J., Zabinsky S.I., Albers R.C. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 5135.
19. Kim J.Y., Rodriguez J.A., Hanson J.C., Frenkel A., Lee P.L. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 9195.
20. Kosug N., Yokoyama T., Asakuna K., Kuroda H. // Chem. Phys. 1984. V. 91. P. 249.
21. Bair R.A., Goddard W.A. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. P. 2767.
22. Hahn J.E., Scott R.A., Hodgson K.O., Doniach S., Desjardins S.E., Solomon E.I. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 88. P. 595.
23. Shimizu K.-I., Maeshima H., Yoshida H., Satsuma A., Hattori T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 862.
24. Krishnan V., Selvan R.K., Augustin C.O., Gedanken A., Bertagnolli H. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 16724.
25. Caddeo F., Loche D., Casula M.F., Corrias A. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 797.
26. Piquer C., Roca A.G., Laguna-Marco M.A., Boada R., Guglieri C., Chaboy J. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 1332.
27. Okube M., Oshiumi T., Nagase T., Miyawaki R., Yoshiasa A., Sasaki S., Sugiyama K. // J. Synchrotron Rad. 2018. V. 25. P. 1694.
28. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Saraev A.A., Tsapina A.M., Trigub A.L., Gerasimov E.Y., Gladky A.Y., Fedorov A.V., Yakovlev V.A., Kaichev V.V. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 4842.

In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of CO Oxidation on Nanocomposite Cu–Fe–Al Oxide Catalysts

A. M. Kremneva¹, A. V. Fedorov¹, A. A. Saraev¹,
O. A. Bulavchenko¹, V. A. Yakovlev¹, and V. V. Kaichev^{1, *}

¹*Boreshkov Institute of Catalysis, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: vvk@catalysis.ru*

Nanocomposite Fe–Al and Cu–Fe–Al oxide catalysts were investigated in the oxidation of CO. It was shown that the doping by copper increases the reaction rate by more than two orders of magnitude. The most active catalyst is a nanocomposite containing 5 wt % CuO, 78 wt % Fe₂O₃ and 17 wt % Al₂O₃. According to XRD, the catalysts consist of hematite nanoparticles, α -Fe₂O₃, and amorphous aluminium oxide. Copper is in a highly dispersed state, forming clusters of CuO and CuFeO_x. Results of in situ X-ray absorption spectroscopy study indicates that copper reduction begins from Cu²⁺ to Cu¹⁺ and Cu⁰ in a CO flow at a temperature of 200–250°C; copper is predominantly in the metallic state at 400–600°C; the reduction of Fe₃O₄ → FeO → Fe starts at 400–500°C. The reduction of Fe³⁺ does not occur in a stoichiometric mixture of CO and O₂; the reduction of copper oxide to metal occurs at temperature above 400°C, no changes in the chemical state of the catalysts are observed in an excess of oxygen in the temperature range from 100 to 600°C. The mechanism of CO oxidation on Cu–Fe–Al nanocomposites is discussed.

Keywords: CO oxidation, nanocomposites, CuO, in situ investigation, reaction mechanism

УДК 662.7

ГИБРИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР СЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ТОПЛИВНОГО РЯДА МЕТОДОМ ФИШЕРА–ТРОПША

© 2021 г. Р. Е. Яковенко^{а, *}, И. Н. Зубков^а, А. П. Савостьянов^а,

В. Н. Соромотин^а, Т. В. Краснякова^б, О. П. Папета^а, С. А. Митченко^{а, б}

^аФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

^бГУ Институт физико-органической химии и углехимии, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283114, Украина

*e-mail: jakovenko39@gmail.com

Поступила в редакцию 04.06.2020 г.

После доработки 03.08.2020 г.

Принята к публикации 16.08.2020 г.

Представлены результаты исследований по разработке гибридного катализатора для однокаталитического синтеза жидких углеводородов по методу Фишера–Тропша. Катализатор получен смешением и формованием порошков катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, цеолита HZSM-5 и бемита. Промотирование цеолита палладием осуществляли ионным обменом (1.0 мас. %). Катализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, БЭТ, сканирующей и просвечивающей электронной спектроскопии, термопрограммированной десорбции аммиака и водорода, испытаны при температуре 240°C, давлении 2.0 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹. Предлагаемый метод приготовления позволяет получать гибридный катализатор со стабильной структурой и средним размером частиц кобальта 8 нм, обладающий высокой производительностью и селективностью образования жидких углеводородов из СО и Н₂.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, гибридный катализатор, цеолит, синтетические углеводороды, моторные топлива, производительность катализаторов

DOI: 10.31857/S0453881121010159

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время актуальным направлением развития топливно-энергетического комплекса является получение высококачественных моторных топлив без использования нефтяного сырья. Альтернативным сырьевым источником может служить попутный нефтяной газ (ПНГ), который в России преимущественно сжигается: в 2017 г. таким образом утилизировано около 2.5 млрд м³, тогда как в США, Канаде, Норвегии он почти полностью перерабатывается. Преобразование ПНГ в моторные топлива и масла, парафины и др. может осуществляться при каталитических превраще-

ниях полученного из него синтез-газа (смеси СО и Н₂) – синтезе Фишера–Тропша (СФТ) [1–3]. В промышленном масштабе технология производства жидких синтетических углеводородов реализована на заводах компаний Shell и Sasol [4] по трехстадийной схеме: получение синтез-газа – СФТ – гидрооблагораживание (ГО) продуктов.

Для снижения капитальных и эксплуатационных затрат целесообразно объединение двух последних стадий посредством применения гибридных катализаторов, позволяющих получать в одном реакторе углеводороды с заданным фракционным и групповым составом [5–7]. Гибридные бифункциональные катализаторы имеют два типа активных центров: на одних синтезируются углеводороды (преимущественно неразветвленные парафины и α -олефины), на других осуществляются их гидрокрекинг и изомеризация. В качестве компонента катализатора ГО продуктов СФТ используют цеолиты разных типов [8–18]. Основным фактором, определяющим эффективность процесса и селективность образования целевых продуктов на гибридном катализаторе, является ми-

Сокращения и обозначения: РФА – рентгенофазовый анализ; БЭТ – метод, СЭМ – сканирующая электронная спектроскопия; ПЭМ – просвечивающая электронная спектроскопия, ТПД – термопрограммированная десорбция аммиака и водорода; ПНГ – попутный нефтяной газ; СФТ – синтез Фишера–Тропша; ГО гидрооблагораживание; GCSTM – технологии Chevron Gas Conversion Catalysts; ОСГ – объемная скорость газа; $R(\text{Co})$ – степень восстановления кобальта; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность; $d(\text{Co}^0)$ – размер частиц кобальта Co^0 ; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; TOF – число оборотов реакции.

грация первичных продуктов СФТ к кислотным центрам цеолита, на которых происходит их последующее ГО. Для этого необходимо обеспечить тесный контакт между каталитическими центрами синтеза углеводородов и их гидрооблагораживания, что реализуется путем применения мелкодисперсных порошков компонентов гибридного катализатора. Однако в промышленных целях использование физической смеси мелкодисперсных порошков невозможно, поскольку они создают существенное гидродинамическое сопротивление. Во избежание большого перепада давления вдоль слоя катализатора СФТ в трубчатом реакторе с неподвижным слоем оптимальными являются частицы катализатора размером 1–3 мм [19].

Среди большого количества разнообразных гибридных катализаторов единственная коммерчески жизнеспособная каталитическая система, которая обеспечивает производство жидких углеводородов в одном реакторе, содержащая одновременно катализатор СФТ и цеолитный компонент, была предложена как часть технологии Chevron Gas Conversion Catalysis (GCCTM) [15]. Эта технология включает изготовление экструдатов необходимого размера из связанного оксидом алюминия цеолита с последующей их пропиткой раствором кобальта. При таком способе приготовления кобальт селективно наносится на связующее (оксид алюминия) с образованием гибридного катализатора, в котором в пределах одного экструдата компонент СФТ (т.е. $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) отделен от частиц цеолита, но находится в наноразмерной близости к нему. Эта гибридная каталитическая система обеспечивает высокую селективность по углеводородам C_{5+} и исключает появление твердых восков при умеренных условиях 1–3 МПа, 210–225°C, $\text{H}_2/\text{CO} = 1.5\text{--}2.0$, однако процесс протекает при относительно низкой конверсии синтез-газа (около 40%) для защиты гибридного катализатора от высокого давления водяного пара [15].

В настоящей работе применяется подобная GCCTM методика получения гибридного катализатора, но с использованием уже сформированного предварительно катализатора СФТ с нанесенным на силикагель кобальтом. Ранее нами был разработан кобальтсиликагелевый катализатор СФТ [20], содержащий 1 мас. % промотирующей добавки оксида алюминия, распределение частиц кобальта по размерам в котором было оптимальным для обеспечения высокой активности и селективности образования конденсированных углеводородов C_{5+} [21]. Помимо значительной производительности полученный катализатор продемонстрировал стабильную работу в реальных условиях СФТ при глубокой конверсии синтез-газа и, соответственно, высоком парциальном давлении воды [22]. Можно было полагать, что его использование в

качестве компонента СФТ в гибридном бифункциональном катализаторе окажется плодотворным для применения в одnoreакторном синтезе жидких углеводородов топливного ряда. Цель представленной работы заключалась в проверке этой гипотезы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления катализаторов

Образцы гибридных катализаторов получали формованием смеси порошков (менее 0.1 мм) катализатора СФТ и цеолита со связующим веществом. В качестве катализатора СФТ использовали предварительно приготовленный кобальтовый катализатор, промотированный Al_2O_3 (1 мас. %), на силикагелевом носителе (1 мас. %) – $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [20]. Для формирования кислотных центров в структуре гибридного катализатора был выбран цеолит марки ZSM-5 (H-форма, $\text{Si}/\text{Al} = 40$) производства ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”. H-форму цеолита ZSM-5 получали термическим разложением аммонийной формы при температуре 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха. В качестве связующего вещества применяли бемит (“Sasol”, ТН 80). Для пластификации в полученную смесь порошков прибавляли водно-спиртовой раствор триэтиленгликоля (0.03 моль на 1 моль бемита) и азотную кислоту (0.02 моль на 1 моль бемита). Формование гранул катализаторов осуществляли методом экструзии, затем сушили 24 ч при комнатной температуре и подвергали термообработке в режиме: 4 ч при 80°C, затем последовательно по 1 ч при 100, 120, 140°C и, наконец, 4 ч при 400°C.

Цеолит промотировали палладием методом ионного обмена из раствора PdCl_2 при температуре 70°C в течение 3 ч и постоянном перемешивании. Концентрация PdCl_2 в растворе составляла 6.5 мас. %. После ионного обмена раствор отфильтровывали, а цеолит промывали дистиллированной водой, нагретой до 60°C. Далее цеолит сушили при комнатной температуре в течение 12 ч, при температуре 110°C – 15 ч и прокаливали при температуре 550°C в течение 4 ч. Количество введенного в цеолит ZSM-5 палладия составило 1.0 мас. %.

С целью изучения влияния кислотной составляющей гибридного катализатора на состав образующихся углеводородов C_{5+} был приготовлен образец, в котором цеолит был заменен на инертный компонент (кварцевая крошка < 0.1 мм) с сохранением массовых отношений к другим компонентам в готовом катализаторе. Состав и обозначения образцов катализаторов приведены в табл. 1.

Методики исследования свойств катализаторов

Исследования каталитической активности осуществляли в проточном режиме в трубчатом реакторе (внутренний диаметр 16 мм) со стационарным слоем катализатора (10 см³, фракция 1–2 мм), разбавленного 30 см³ кварца (фракция 1–2 мм), с использованием синтез-газа с соотношением H₂/CO = 2 при давлении P = 2.0 МПа, объемной скорости газа ОСГ = 1000 ч⁻¹, температуре T = 240°C. Предварительно катализаторы восстанавливали при T = 400°C, ОСГ = 3000 ч⁻¹ в токе H₂ в течение 1 ч. Катализаторы активировали синтез-газом с соотношением H₂/CO = 2 под давлением 2.0 МПа и ОСГ = 1000 ч⁻¹ путем ступенчатого подъема температуры со скоростью 2.5°C/ч от 180 до 240°C. Балансовые опыты проводили в течение 100 ч, анализируя состав и количество газа на выходе из установки каждые 2 ч. Продолжительные исследования для определения стабильности работы катализатора были выполнены в течение 1000 ч. По окончании опыта продукты синтеза разделяли и фракционировали.

Состав газообразных и жидкофазных продуктов синтеза анализировали хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическими методами [22].

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с использованием оборудования Европейского центра синхротронного излучения (“ESRF”, Гренобль) в интервале углов 2θ от 5° до 55° с длиной волны излучения λ = 0.7121 Å. Определение качественного фазового состава было выполнено с помощью PDF-2 [23] в программном комплексе Crystallographica.

Морфологию поверхности катализатора изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV (“JEOL”, Япония, ускоряющее напряжение 30 кВ), который был оснащен энергодисперсионным детектором INCA Penta FET 3 (“Oxford Instruments”, Великобритания).

Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на микроскопе Tescan G2 Spirit BioTWIN (“FEI”, США) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Образец исходного катализатора предварительно восстанавливали азото-водородной смесью (5% H₂ + 95% N₂) при линейном нагреве от комнатной температуры до 500°C в течение 1 ч.

Для восстановленных катализаторов методом ПЭМ было рассчитано распределение кристаллитов кобальта по размерам. Средневзвешенный размер кристаллитов и стандартное отклонение вычисляли с использованием формул [24].

Термопрограммированную десорбцию аммиака (ТПД NH₃) и водорода (ТПД H₂), а также определение степени восстановления кобальта (R(Co)) импульсным окислением восстановленного об-

Таблица 1. Состав и обозначение образцов исследованных катализаторов

Образец	Тип компонентов и их содержание, мас. %		
	катализатор ФТ	катализатор гидрооблагораживания	*связующее
	35.0	30.0	35.0
1	Co–Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Кварцевая крошка	Al ₂ O ₃
2		H-ZSM-5	
3		Pd-ZSM-5	

* Фаза Al₂O₃ образуется при разложении бемита на стадии термообработки катализаторов.

разца кислородом и удельной поверхности по методу БЭТ (S_{уд}) проводили с использованием анализатора ChemiSorb 2750 (“Micromeritics”, США), оснащенного детектором по теплопроводности. Предварительно образцы выдерживали в токе гелия (20 мл/мин) в течение 1 ч при температуре 200°C для удаления влаги и других адсорбированных газов.

Значение S_{уд} находили с использованием аргоно-гелиевой смеси (10 об. %). ТПД H₂ осуществляли в интервале температур 25–500°C в токе гелия (20 мл/мин) после насыщения предварительно восстановленного водородом образца катализатора и удаления физически адсорбированного газа. Кислотность определяли после импульсного насыщения образца аммиаком при температуре 100°C, удаления физически адсорбированного аммиака в течение 1 ч при температуре 100°C в токе гелия (20 мл/мин). Десорбцию аммиака регистрировали в интервале температур 100–700°C при линейном нагреве со скоростью 20°C/мин.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристика катализатора

Типичные СЭМ-изображения поверхности гибридного катализатора 2 в окисленной форме (рис. 1) показывают, что распределение кобальта по поверхности образца носит фрагментарный характер, тогда как кремний, алюминий и кислород распределены на ней более равномерно. По данным рентгеновского энергодисперсионного микроспектрального анализа содержание кобальта составляет 7.5 мас. %, что соответствует количеству компонента Co–Al₂O₃, введенного в состав гибридного катализатора Co–Al₂O₃/SiO₂.

Рентгенофазовый анализ гибридного катализатора 2 в окисленной форме показал (рис. 2), что кобальт входит в состав оксида Co₃O₄, представленного на дифрактограмме рефлексами в интер-

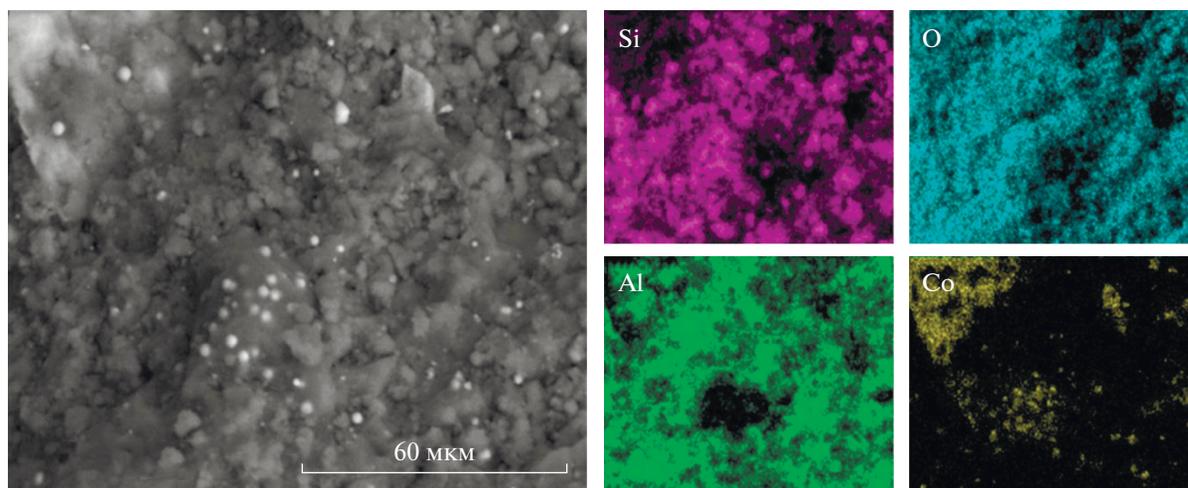


Рис. 1. СЭМ -изображения гибридного катализатора (образец 2).

вале $2\theta \approx 10^\circ - 55^\circ$. Дифракционные максимумы в области малых углов ($2^\circ - 12^\circ$) соответствуют цеолиту ZSM-5. Три рефлекса при $2\theta \approx 20.3^\circ$, 29.5° и 52.0° относятся к фазе Al_2O_3 , образующейся при термическом разложении бемита. Оценка на основании уравнения Шеррера [25] среднего размера кристаллитов Co_3O_4 , осуществленная по уширению наиболее интенсивного дифракционного максимума $2\theta = 16.8^\circ$, дает значение 10.7 нм, что согласуется с ожидаемым размером кристаллитов Co^0 в восстановленной форме катализатора 8 нм (табл. 2).

По данным ПЭМ (рис. 3) размер наночастиц кобальта в полученном гибридном катализаторе лежит в диапазоне 3–13 нм со средним значением около 8 нм (табл. 2), что совпадает с данными, приведенными в [26] для исходного катализатора $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Таким образом, в процессе синтеза гибридного катализатора размеры нанесен-

ных на силикагель частиц кобальта не претерпевают существенных изменений, по-прежнему оставаясь оптимальными для обеспечения высокой производительности СФТ по конденсированным углеводородам.

Для всех катализаторов степень восстановления кобальта $R(\text{Co})$ примерно одинакова (табл. 2). Образец 1 имеет достаточно высокую кислотность, обусловленную, вероятно, присутствием в составе гибридного катализатора оксида алюминия как связующего. Замена инертного компонента (кварцевой крошки) цеолитом ZSM-5 (образец 2) способствует значительному увеличению кислотности. Меньшее значение этого показателя для допированного палладием катализатора 3 может быть обусловлено введением палладия ионным обменом, в ходе которого протоны замещаются на катионы $\text{Pd}(\text{II})$.

Каталитические испытания

В табл. 3 приведены значения конверсии CO и селективности реакции СФТ на трех приготовленных нами образцах. Замена инертной кварцевой крошки цеолитом в составе гибридного катализатора приводит к небольшому снижению конверсии CO , которое сильнее заметно при протекании реакции в присутствии катализатора 3, содержащего цеолит с нанесенным на него палладием. При этом селективности образования газобразных и конденсированных углеводородов C_{5+} остаются практически неизменными в реакциях на обоих гибридных катализаторах 2 и 3. Благодаря большей конверсии CO производительность по углеводородам C_{5+} на катализаторе 1 была несколько выше, чем на гибридных катализаторах 2 и 3. Таким образом, добавление цеолита или $\text{Pd}/\text{ZSM-5}$ в состав гибридного катализатора

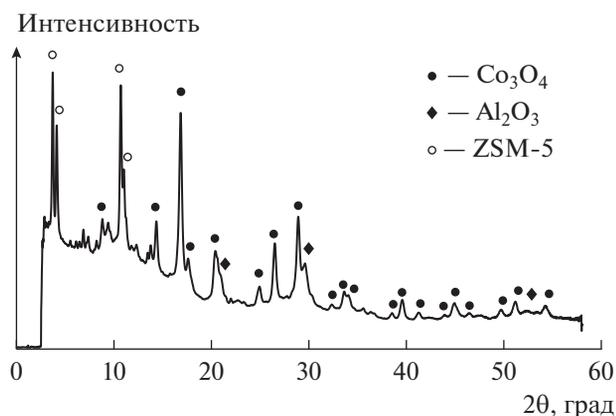


Рис. 2. Дифрактограмма гибридного катализатора (образец 2).

Таблица 2. Физико-химические характеристики катализаторов

Образец	Размер частиц, нм				R(Co), %	Кислотность, мкмоль/г	S _{уд} , м ² /г
	d(Co ₃ O ₄)*	d(Co ⁰)*	d(Co ⁰)**	d(Co ⁰ ***)			
1	—	—	5.2	8 ± 2	49	260	—
2	10.7	8.0	5.1	8 ± 2	51	480	246
3	—	—	5.0	—	52	440	—

* По результатам РФА;
 ** по результатам ТПД H₂;
 *** по результатам ПЭМ. Примечание. R(Co) – степень восстановления; S_{уд} – площадь удельной поверхности; d(Co⁰)* – размер частиц кобальта Co⁰. Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

Таблица 3. Показатели каталитической активности образцов*

Образец	Конверсия CO, %	TOF × 10 ² , с ⁻¹	Селективность, %				Производительность по углеводородам C ₅₊ , кг M _{кат} ⁻³ ч ⁻¹
			CH ₄	C ₂ –C ₄	C ₅₊	CO ₂	
1	79	8.0	19.6	9.0	68.1	3.2	117
2	77	7.8	18.5	11.8	67.3	2.4	108
3	71	7.2	18.0	12.5	67.3	2.2	106

Примечание. TOF – число оборотов реакции. * Продолжительность испытаний – 100 ч.

оказывает незначительное влияние на кинетику СФТ и селективность процесса в отношении как газообразных, так и C₅₊-углеводородов.

Фракционный и групповой составы конденсированных углеводородов, полученных на катализаторах 1–3, существенно различаются (табл. 4, рис. 4). В продуктах, синтезированных на образце 1, преобладают углеводороды линейного строения (табл. 4), в незначительных количествах присутствуют изопарафины и олефины, около трети последних составляют α-олефины. Анализ группово-

го состава продуктов синтеза на образце 2 показал, что вклад протекающих на кислотных центрах цеолита реакций ГО углеводородов довольно высок: наблюдается значительное по сравнению с образцом 1 увеличение содержания изопарафинов и олефинов (преимущественно разветвленных, α-олефины детектируются лишь в следовых количествах), а селективность по углеводородам C₁₉₊ снижается втрое. В продуктах синтеза на образце 3 зафиксировано почти трехкратное возрастание содержания изопарафинов и пятикратное умень-

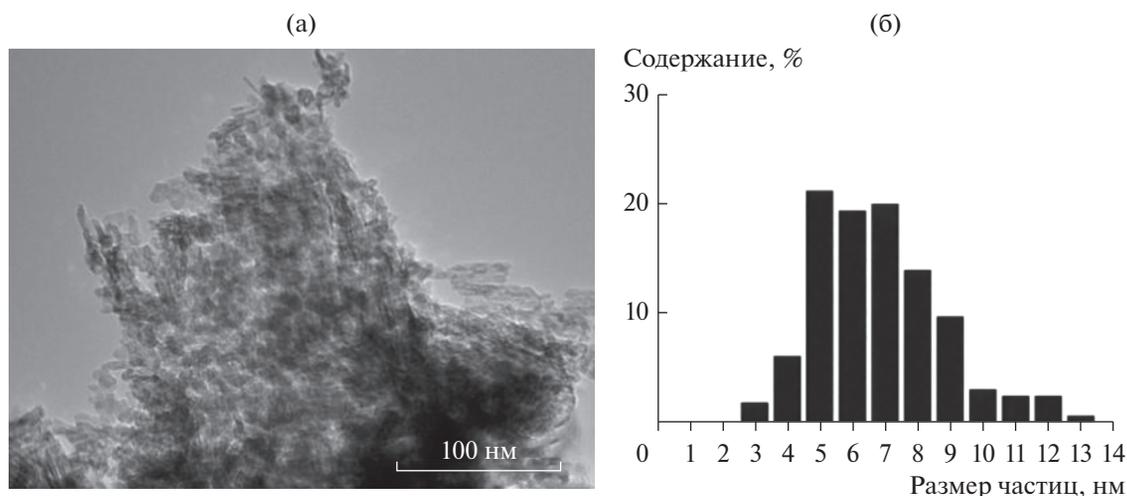


Рис. 3. ПЭМ-изображение восстановленного гибридного катализатора 2 (а) и гистограмма распределения в нем частиц кобальта по размеру (б).

Таблица 4. Групповой и фракционный состав углеводородов, полученных на катализаторах

Образец	Группа углеводородов	Фракционный состав, мас. %			Сумма		изо/н	о/п
		C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊				
1	<i>n</i> -Парафины	31.8	28.1	18.1	78.0	88.4	0.13	0.13
	Изопарафины	3.5	4.7	2.2	10.4			
	Олефины	7.9	2.8	0.1	10.8	11.6		
	Разв. Олефины	0.8	–	–	0.8			
	Сумма	44.0	35.6	20.4	100			
2	<i>n</i> -Парафины	12.5	18.4	5.2	36.1	58.1	0.76	0.72
	Изопарафины	9.5	10.8	1.7	22.0			
	Олефины	18.3	2.3	–	20.6	41.9		
	Разв. олефины	14.0	7.3	–	21.3			
	Сумма	54.3	38.8	6.9	100			
3	<i>n</i> -Парафины	20.7	15.5	7.1	43.3	91.9	1.09	0.09
	Изопарафины	28.8	16.0	3.8	48.6			
	Олефины	3.8	0.8	–	4.6	8.1		
	Разв. олефины	2.9	0.6	–	3.5			
	Сумма	56.2	32.9	10.9	100			

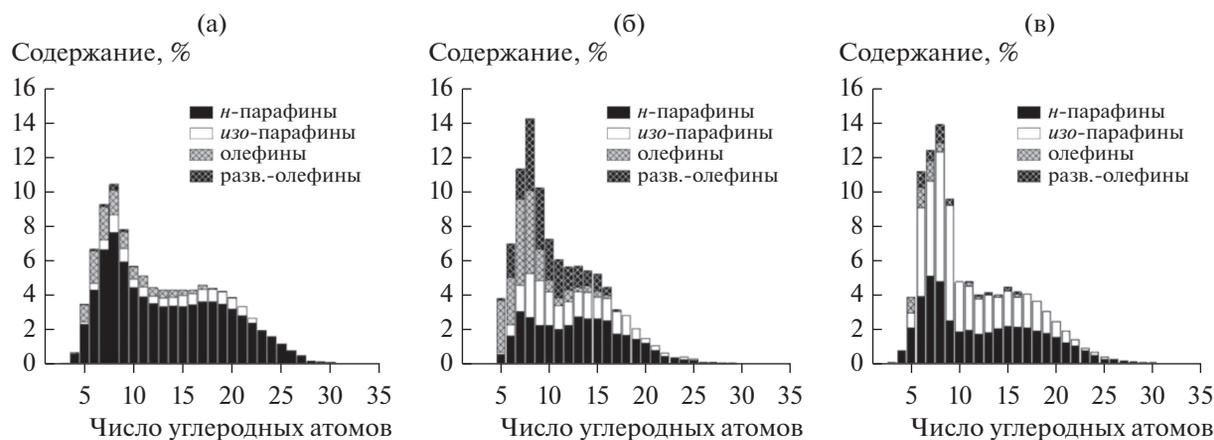
Примечание. *изо/н* – отношение содержания углеводородов изостроения к содержанию углеводородов нормального строения; *о/п* – отношение содержания олефинов к содержанию парафинов. Прочерки означают отсутствие соответствующих углеводородов в продуктах.

шение содержания олефинов по сравнению с углеводородами, полученными на катализаторе 2. Однако выход восков C₁₉₊ тоже заметно вырастает.

Заметим, что при одинаковых условиях проведения процесса достигаются близкие значения конверсии CO на катализаторе Co(15 мас. %)/ZSM-5 [27] и на гибридном катализаторе 2. Тот факт, что катализатор 2 содержит вдвое меньше кобальта, свидетельствует о его более высокой активности в СФТ. Примечательно, что он оказался также более активным по сравнению с катализатором Co/ZSM-5 [27] и в ГО углеводородов. Дей-

ствительно, селективность по отношению к C₁₉₊ в реакции на катализаторе 2 (6.9%) почти в два раза ниже таковой для C₂₃₊ (11.6%) в работе [27], тогда как селективность образования углеводородов бензинового ряда C₅–C₁₀ на образце 2 (54.3%) была в 2.3 раза выше значения, достигнутого в [27] для углеводородов C₅–C₁₁ (23.9%).

Отметим, что длина углеродной цепи синтезированных углеводородов на трех изученных катализаторах не превышает тридцати C-атомов. Распределение *n*-парафинов C₅₊ для всех образцов является бимодальным с максимумами в области

**Рис. 4.** Распределение углеводородов C₅₊, полученных на катализаторах 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

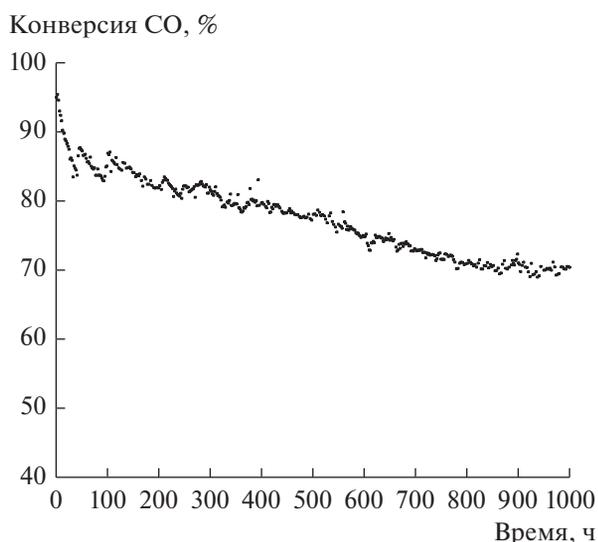


Рис. 5. Изменение конверсии CO во времени в продолжительном испытании катализатора 2. Условия реакции: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1.0$ МПа, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$.

бензиновой и дизельной фракций. В случае катализатора 1 максимумы приходятся на $\text{C}_7\text{--C}_9$ и $\text{C}_{15}\text{--C}_{17}$, а для образцов 2 и 3 они немного смещены в сторону более коротких цепей – C_7 и $\text{C}_{13}\text{--C}_{16}$ соответственно (рис. 4а). Для цеолитсодержащих каталитических систем 2 и 3 бимодальность распределения углеводородов C_{5+} имеет более сглаженный характер, чем для катализатора 1.

Важной характеристикой потенциального промышленного катализатора является стабильность его работы. Мы испытали активность гибридного катализатора 2 в течение 1000 ч в потоке (рис. 5); условия процесса приведены в подписи к рисунку. Конверсия CO постепенно снижается во времени, приближаясь к асимптоте при $X_{\text{CO}} \approx 51\%$. Эти результаты качественно согласуются с данными о скорости дезактивации компонента Фишера–Тропша гибридной каталитической системы Chevron [15]. Однако, несмотря на более жесткие условия процесса по сравнению с теми, что использовали в работе [15], в нашем случае общее падение конверсии CO оказалось намного меньше. Действительно, после 1000 ч в потоке потеря активности катализатора 2 составила всего 17–20%, тогда как в [15] снижение этого показателя за то же время реакции было почти втрое больше. Таким образом, составляющая СФТ в гибридном катализаторе 2 работает достаточно стабильно при высокой конверсии CO и, соответственно, при высоком парциальном давлении водяного пара: скорость его дезактивации заметно ниже, чем у гибридной каталитической системы Chevron.

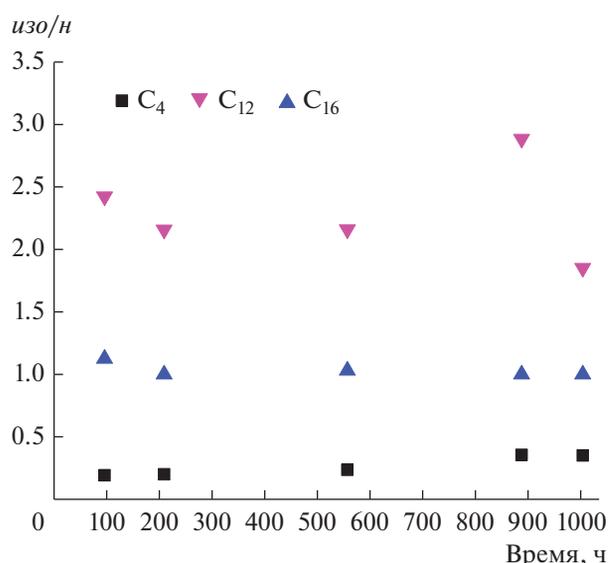


Рис. 6. Изменение во времени соотношения *изо/н* для углеводородов C_4 (проанализировано с помощью газовой хроматографии в режиме онлайн), C_{12} и C_{16} (анализ продуктов, накопленных в течение 100 ч работы в потоке), полученных на гибридном катализаторе 2. Условия процесса: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1.0$ МПа, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$.

Одной из главных проблем, связанных с промышленным применением цеолитсодержащих бифункциональных катализаторов, является стабильность и срок службы кислотного компонента по сравнению с компонентом СФТ [28]. Основные пути дезактивации цеолитной части гибридных катализаторов – закупоривание пор цеолита восковыми или углеродными отложениями и блокирование кислотных центров коксом [15, 28]. Разветвление первичных углеводородов СФТ может происходить только в результате реакции, катализируемой кислотной составляющей гибридного катализатора, что делает отношение *изо/н* удобным показателем эффективности цеолита [15]. Мы наблюдали, что степень разветвления, а также выход углеводородов C_{19+} остаются почти неизменными в течение 1000 ч работы катализатора 2 в потоке. Из рис. 6 видно, что отношения *изо/н* для углеводородов C_4 , C_{12} и C_{16} , полученных на гибридном катализаторе 2, практически постоянны в течение 1000-часового эксперимента. На основании полученных результатов можно заключить, что цеолитный компонент не вносит заметного вклада в общую дезактивацию гибридного катализатора 2.

Таким образом, гибридный катализатор 2 демонстрирует очевидные преимущества по сравнению с катализатором Шевроном. Во-первых, он стабильно работает при больших значениях конверсии CO, что особенно важно для примене-

ния в мобильных модульных установках переработки попутного нефтяного газа на удаленных нефтяных месторождениях. Во-вторых, несмотря на работу при высоких конверсиях СО и, соответственно, высоком парциальном давлении паров воды, компонент СФТ гибридного катализатора 2 дезактивируется намного медленнее, чем в гибридной каталитической системе Шеврона [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что синтез углеводородов по методу Фишера–Тропша на монофункциональных катализаторах (к примеру, Co/SiO_2 , $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и др.) протекает по полимеризационно-конденсационному механизму, селективность образования продуктов подчиняется распределению Андерсона–Шульца–Флори [29] с унимодальным молекулярно-массовым распределением. Такое унимодальное распределение синтезированных углеводородов с максимумом при C_{16} – C_{18} было получено в [14] на катализаторе Co/SiO_2 в условиях процесса, близких к нашим. Продукты были представлены углеводородами до C_{50} включительно преимущественно линейного строения с незначительным количеством изопарафинов – продуктов вторичной изомеризации. Селективность процесса авторы объясняли отсутствием сильных кислотных центров на силикагелевом носителе, которые могли бы инициировать образование карбениевых ионов с последующей изомеризацией, β -элиминированием и образованием укороченных изомеров и линейных углеводородов [30, 31].

В наших экспериментах на катализаторе 1 образуются углеводороды с бимодальным распределением (рис. 4а) и существенно меньшей длиной цепи, до 30 С-атомов. Доля изопарафинов при этом вдвое выше ($\text{изо}/n = 0.13$), чем в системе, исследованной в [14] ($\text{изо}/n = 0.06$). Эти факты свидетельствуют о заметном вкладе вторичных реакций гидрокрекинга углеводородов на кислотных центрах оксида алюминия, входящего в состав катализатора 1 [32]. Максимум на графике распределения углеводородов в области C_{15} – C_{17} на рис. 4а практически совпадает с тем, что наблюдался для Co/SiO_2 при C_{16} – C_{18} в работе [14]. Поскольку у катализатора Co/SiO_2 отсутствуют сильные кислотные центры, ответственные за реакции гидрокрекинга и изомеризации углеводородов, этот максимум можно считать присущим распределению углеводородов, образующихся в СФТ в указанных условиях проведения процесса.

Замена инертного кварца на цеолит H-ZSM-5 приводит к значительному увеличению выхода разветвленных парафинов и олефинов (при этом

α -олефины обнаруживаются лишь в следовых количествах) и существенному снижению выхода углеводородов C_{19+} (табл. 3, рис. 4б). Продукты характеризуются более узким распределением вследствие подавления реакций образования углеводородов с длиной цепи более C_{16} . Такая ситуация обусловлена ростом количества кислотных центров при введении цеолита в состав катализатора (табл. 2).

Нанесенные гибридные катализаторы, как правило, проявляют более низкую активность в реакциях синтеза углеводородов. Так, причиной меньшей активности в СФТ на $\text{Co}/\text{ZSM-5}$ [27] по сравнению с катализатором 2 может быть сильное взаимодействие между активным металлом и цеолитом, приводящее к ухудшению восстанавливаемости кобальта [7]. С другой стороны, пропитка цеолита раствором кобальта способствует снижению активности также и компоненты ГО углеводородов за счет блокирования кислотных центров цеолита наносимым металлом, что уменьшает общую кислотность катализатора. Очевидно, эти факторы и обуславливают более высокую производительность катализатора 2 по сравнению с описанным в [27] катализатором $\text{Co}/\text{ZSM-5}$ как в СФТ, так и в ГО образующихся углеводородов.

В настоящее время установлены основные закономерности превращения углеводородов на кислотных центрах цеолита [31, 33]. Ключевыми интермедиатами превращений парафинов (изомеризация, крекинг, олигомеризация и др.) на кислотных катализаторах являются ионы карбения. Они легко образуются в присутствии следовых количеств олефинов за счет обратимого протонирования последних на бренстедовских кислотных центрах цеолита. Карбениевые ионы претерпевают скелетную перестройку, а последующее взаимодействие перегруппированных ионов со спилловыми формами водорода приводит к появлению изопарафинов и регенерации кислотного центра цеолита. Ионы карбения с числом атомов углерода 7 и более подвергаются β -расщеплению с получением алкенов и новых R^+ с меньшим числом атомов углерода (реакция крекинга), а алкены легко реагируют с R^+ , давая ионы с более длинными углеродными цепями (реакция олигомеризации) [31].

Поскольку олефины, включая α -олефины, являются одними из продуктов синтеза на катализаторе 1 (рис. 4а), можно полагать, что промежуточные ионы карбения при использовании катализатора 2 образуются преимущественно путем протонирования олефинов, адсорбированных на бренстедовских кислотных центрах цеолита. Данное предположение подтверждается тем, что α -олефины в продуктах синтеза на образце 2

обнаружены только в следовых количествах. Спилловер водорода в гибридном катализаторе, вероятно, может способствовать ГО первичных углеводородов, генерируемых в СФТ [27]. Молекулы H_2 , диссоциативно адсорбированные на активных центрах Co^0 , в основном расходуются на синтез углеводородов, но некоторая их часть может перетекать с поверхности металла на носитель, а затем на ближайшие частицы цеолита. Различают две формы спилловерного водорода – гидридоподобный H_{so}^- и протоноподобный H_{so}^+ [33, 34]. Первый быстро гидрирует промежуточный ион карбения в парафин, а второй регенерирует брэнстедовский кислотный центр [31, 33].

Однако водород, будучи диссоциативно адсорбированным на компоненте СФТ гибридного катализатора, преимущественно идет на синтез углеводородов, и его перетекание на цеолит недостаточно эффективно из-за пространственного разделения компонент СФТ ($Co-Al_2O_3/SiO_2$) и ГО углеводородов (H-ZSM-5). Адсорбированные на поверхности цеолита промежуточные ионы карбения при дефиците спилловерного водорода подвергаются β -расщеплению с образованием олефинов [31]. По-видимому, именно последними реакциями объясняется существенное увеличение доли олефинов на гибридном катализаторе 2.

Повышенная способность металлического палладия к диссоциативной сорбции водорода по сравнению с Co^0 в сочетании с более тесным контактом Pd и цеолита благоприятствует возрастанию концентрации спилловерного водорода на поверхности ZSM-5. Это приводит к увеличению количества брэнстедовских кислотных центров, и, как следствие, к росту поверхностной концентрации ионов карбения, являющихся ключевыми интермедиатами в процессе ГО углеводородов. В итоге гибридный катализатор 3, содержащий в своем составе Pd-ZSM-5, должен проявлять большую активность в реакциях ГО углеводородов по сравнению с катализатором 2. Действительно, сравнение продуктов синтеза, полученных на образцах 2 и 3 (табл. 3, рис. 4), подтверждает такое предположение. Продукты, синтезированные в присутствии катализатора 3, имеют более короткие цепи, до C_{26} (рис. 4в), повышенное содержание изопарафинов (отношение *изо/н* увеличивается в полтора раза) и включают существенно меньшее количество непредельных углеводородов (отношение олефины/парафины (*о/п*) уменьшается в 8 раз). Наблюдаемые изменения в составе продуктов свидетельствуют о большей активности катализатора 3 в реакциях гидрокрекинга, гидроизомеризации и гидрирования первичных углеводородов по сравнению с образцом 2.

Вместе с тем, в продуктах синтеза на катализаторе 3 возрастает содержание углеводородов C_{19+} при несколько меньшей конверсии CO. Это объясняется тем, что водород в синтез-газе расходуются не только на получение углеводородов в СФТ, но и на их гидрокрекинг, что приводит к обеднению синтез-газа водородом. Известно [35], что снижение парциального давления водорода уменьшает скорость гидрирования CO, но увеличивает вероятность роста цепи, повышая в результате селективность образования длинноцепочечных углеводородов (табл. 4, рис. 4в). К такому же эффекту могут приводить и процессы ГО углеводородов, что связано с протеканием реакций их олигомеризации вследствие взаимодействия олефинов и ионов карбения [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый гибридный бифункциональный кобальтсодержащий катализатор синтеза Фишера–Тропша и гидрооблагораживания первичных продуктов с получением углеводородов топливной фракции, демонстрирующий большую каталитическую активность и стабильность работы по сравнению с литературными данными. Методика его приготовления предполагает использование готового катализатора $Co-Al_2O_3/SiO_2$, что устраняет потерю активного металла в виде трудновосстанавливаемых соединений Co и сохраняет оптимальные для высокой производительности в отношении конденсированных углеводородов размеры наночастиц кобальта 8 нм. С другой стороны, отсутствие стадии пропитки гибридного катализатора раствором кобальта предотвращает блокирование кислотных центров цеолита, сохраняя тем самым его активность в гидрооблагораживании первичных углеводородов. Размещение в наноразмерной близости кобальтового компонента СФТ и цеолитной составляющей обеспечивает повышенную активность гибридного катализатора как в СФТ, так и в гидрооблагораживании (гидрокрекинге/гидроизомеризации) углеводородов. Оксид алюминия в разработанной гибридной каталитической системе служит не только связующим веществом, но и катализатором гидрокрекинга/гидроизомеризации первичных углеводородов. Гибридный катализатор, содержащий нанесенный на цеолит палладий, проявляет или большую? активность в реакциях гидрооблагораживания углеводородов, следствием чего является более компактное распределение углеводородов, резкое уменьшение содержания олефинов и увеличение выхода изомерных соединений в продуктах синтеза, что улучшает эксплуатационные характеристики топлива.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания, шифр заявки 2019-0990, а также гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-364.2019.3 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

1. Tso W.W., Niziolek A.M., Onel O., Demirhan C.D., Floudas C.A., Pistikopoulos E.N. // *Comput. Chem. Eng.* 2018. V. 113. P. 222.
2. Fu T., Chang J., Shao J., Li Z. // *J. Energy Chem.* 2017. V. 26. P. 139.
3. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Астахов А.В., Земляков Н.Д., Меркин А.А., Комаров А.А. // Катализ в промышленности. 2014. № 3. С. 43. (Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Astakhov A.V., Zemlyakov N.D., Merkin A.A., Komarov A.A. // *Catalysis in Industry.* 2014. V. 6. № 3. P. 212.)
4. Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Зубков И.Н., Непомнящих Е.В., Савостьянов А.П. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 235. (Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Zubkov I.N., Nepomnyashchikh E.V., Savost'yanov A.P. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 2. P. 212.)
5. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 11. С. 1176. (Sineva L.V., Asalievа E.Y., Mordkovich V.Z. // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. № 11. P. 1176.)
6. Flores C., Batalha N., Ordonsky V.V., Zholobenko V.L., Baaziz W., Marcilio N.R., Khodakov A.Y. // *ChemCatChem.* 2018. V. 10. P. 2291.
7. Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. // *Rev. Chem. Eng.* 2020. V. 36. I. 4. P. 437.
8. Yao M., Yao N., Liu B., Li S., Xu L., Li X. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 2821.
9. Valero-Romero M.J., Sartipi S., Sun X., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Kapteijn F., Gascon J. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 2633.
10. Kang J., Wang X., Peng X., Yang Y., Cheng K., Zhang Q., Wang Y. // *Indus. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 13008.
11. Nakanishi M., Uddin M.A., Kato Y., Nishina Y., Hapi-pi A.M. // *Catal. Today.* 2017. V. 291. P. 124.
12. Wang Y., Jiang Y., Huang J., Wang H., Li Z., Wu J. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 107498.
13. Kruse N., Machoke A.G., Schwioger W., Güttel R. // *ChemCatChem.* 2015. V. 7. P. 1018.
14. Subramanian V., Zholobenko V.L., Cheng K., Lancelot C., Heyte S., Thuriot J., Paul S., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. // *ChemCatChem.* 2016. V. 8. P. 380.
15. Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H.S., Rea T., Saxton R.J. // *Catal. Today.* 2013. V. 215. P. 131.
16. Martínez A., Valencia S., Murciano R., Cerqueira H.S., Costa A.F., S.-Aguiar E.F. // *Appl. Catal. A: General.* 2008. V. 346. P. 117.
17. Martinez A., Rollan J., Arribas M., Cerqueira H., Costa A., Saguiar E. // *J. Catal.* 2007. V. 249. P. 162.
18. Tsubaki N., Yoneyama Y., Michiki K., Fujimoto K. // *Catal. Commun.* 2003. V. 4. P. 108.
19. Rytter E., Tsakoumis N.E., Holmen A. // *Catal. Today.* 2016. V. 261. P. 3.
20. Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Бакун В.Г. // Катализ в промышленности. 2016. № 1. С. 37. (Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Bakun V.G. // *Catalysis in Industry.* 2014. V. 6. № 2. P. 139.)
21. Diehl F., Khodakov A.Y. // *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'IFP.* 2008. V. 64. P. 11.
22. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Митченко С.А., Зубков И.Н. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 1. С. 80. (Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Mitchenko S.A., Zubkov I.N. // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. № 1. P. 76.)
23. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. web site: www.icdd.com (2014).
24. Prieto G., Martínez A., Concepción P., Moreno-Tost R. // *J. Catal.* 2009. V. 266. P. 129.
25. Young R.A. *The Rietveld Method.* Oxford University Press, 1995. P. 298.
26. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Панета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 278. (Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Narochnyi G.B., Papeta O.P., Denisov O.D., Savost'yanov A.P. // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. № 2. P. 310.)
27. Wu L., Li Z., Han D., Wu J., Zhang D. // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 134. P. 449.
28. Sartipi S., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 893.
29. Anderson R.B., Friedel R.A., Storch H.H. // *J. Chem. Phys.* 1951. V. 19. P. 313.
30. Komvokis V.G., Karakoulia S., Iliopoulou E.F., Papapetrou M.C., Vasalos I.A., Lappas A.A., Triantafylidis K.S. // *Catal. Today.* 2012. V. 196. P. 42.
31. Ono Y. // *Catal. Today.* 2003. V. 81. P. 3.
32. Gafurov M.R., Mukhambetov I.N., Yavkin B.V., Mamin G.V., Lamberov A.A., Orlinskii S.B. // *J. Phys. Chem C.* 2015. V. 119. P. 27410.
33. Fujimoto K. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. V. 127. P. 37.
34. Ueda R., Kusakari T., Tomishige K., Fujimoto K. // *J. Catal.* 2000. V. 194. P. 14.
35. Tristantini D., Lögdberg S., Gevert B., Borg Ø., Holmen A. // *Fuel Process. Technol.* 2007. V. 88. P. 643.

The Hybrid Catalyst of the Selective Synthesis of Fuel Range Hydrocarbons by the Fischer–Tropsch Method

R. E. Yakovenko^{1,*}, I. N. Zubkov¹, A. P. Savost'yanov¹,
V. N. Soromotin¹, T. V. Krasnyakova², O. P. Papeta¹, and S. A. Mitchenko^{1,2}

¹Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Prosveshcheniya Str., 132, Novocherkassk, 346428 Russia

²Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, 83114 Ukraine

*e-mail: jakovenko39@gmail.com

The results of development of hybrid catalyst for one-pot synthesis of liquid hydrocarbons by Fischer–Tropsch method are performed. The catalyst was synthesized by mechanical mixing and molding powders of Co–Al₂O₃/SiO₂, zeolite HZSM-5 and boemite. The zeolite was promoted with palladium by ion exchange (1.0 wt %). The catalysts were characterized by the X-ray phase analysis, BET, scanning and transmission electron spectroscopy, thermoprogrammed desorption of ammonia and hydrogen, catalytic tests was at a temperature of 240°C, a pressure of 2.0 MPa, an GHSV of 1000 h⁻¹. Proposed preparation method allows to obtain a hybrid catalyst with a stable structure, with average cobalt particle size of 8 nm, which has high performance and selectivity for the formation of liquid hydrocarbons from CO and H₂.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, hybrid catalyst, HZSM-5 zeolite, hydrocarbons, motor fuels, catalysts performance

УДК 542.943.7:547.211:546.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НИКЕЛЯ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОМ РЕЖИМЕ

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

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

*e-mail: bychkov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 15.06.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 09.09.2020 г.

В результате протекания реакции окисления метана на Ni-фольге при 750°C в автоколебательном режиме в течение 1 ч на поверхности фольги образуется пористый слой глубиной 10–12 мкм. Показано, что глубина этого слоя не растет при увеличении продолжительности автоколебательного режима до 2–3 ч. В окислительной газовой среде пористый слой состоит из кристаллов оксида никеля размером 100–200 нм, а в восстановительной – из кристаллитов металлического Ni (кристаллы без четкой формы) таких же размеров. Образование слоя приводит к многократному повышению каталитической активности никеля в реакции углекислотной конверсии метана (УКМ). Непосредственно после автоколебательной реакции кристаллы пористой поверхности находятся в окисленном состоянии. В таком состоянии они могут сохраняться при температуре 750°C в потоке инертного газа или CO₂ без потери каталитической активности. Напротив, в восстановительной среде (H₂, CH₄) кристаллы оксида восстанавливаются до металла и постепенно “сливаются”, образуя губчатую структуру, площадь поверхности которой существенно меньше, чем в исходном окисленном состоянии. Об этом свидетельствует снижение каталитической активности никеля после предварительной восстановительной обработки, а также в ходе каталитической реакции УКМ, где катализатор также находится в восстановленном состоянии. По каталитическим и реакционным свойствам пористый слой на поверхности Ni-фольги близок к образцу пеноникеля с размером пор ~1 мкм (металлическая мембрана), однако отличается от него ограниченной глубиной на поверхности массивного металла.

Ключевые слова: никель, автоколебания, окисление метана, углекислотная конверсия метана, пеноникель

DOI: 10.31857/S0453881121010019

ВВЕДЕНИЕ

Никель является известным катализатором самых разных процессов, включая реакцию сдвига водяного газа [1], глубокое или парциальное окисление углеводородов [2–4], паровую или углекислотную конверсию органических соединений [5–9], метанирование двуокиси углерода [10], гидрирование и дегидрирование [11, 12], гидродехлорирование хлорорганики [13] и др. Приготовление образцов металлического никеля с увеличенной удельной поверхностью может представлять интерес с точки зрения получения катализаторов на основе фольги или проволоки, сочетающих в себе

такие свойства, как высокая каталитическая активность, относительно быстрый теплообмен через металлическую основу массивных систем и низкое сопротивление газовому потоку образцов.

Известно, что каталитическое окисление низших углеводородов [14–18] и CO [19] на металлическом никеле в форме фольги, проволоки или пены может протекать в автоколебательном режиме. Также было установлено, что поверхность никеля существенно разрыхляется в результате таких реакций [16, 20–22]. Ранее в работе [23] мы изучили влияние автоколебательного режима процесса окисления метана на Ni-фольге на формирование пористого поверхностного слоя и его каталитическую активность в реакциях углекислотной конверсии метана (УКМ) и гидрирования

Сокращения и обозначения: УКМ – углекислотная конверсия метана; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

этилена. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было показано, что такая обработка Ni-фольги в условиях автоколебательного режима 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 настоящей работе была поставлена задача более детального изучения свойств пористого поверхностного слоя, получаемого при автоколебательной обработке никеля, в том числе исследование влияния времени автоколебательной обработки на глубину и структуру образуемого слоя, а также изменений, возникающих в структуре этого слоя при высокотемпературном воздействии инертных и реакционных газов. Для оценки степени увеличения удельной поверхности применяли два метода: 1) измерение каталитической активности никеля в реакции УKM и 2) непосредственное наблюдение изменений морфологии поверхности с помощью СЭМ. Реакция УKM была выбрана по следующим соображениям: i) данная реакция относится к перспективным и в настоящее время активно изучается; ii) реакция УKM протекает при той же температуре, что и окисление метана в автоколебательном режиме. Это упрощает проведение экспериментов с переходом от одной реакции к другой. Кроме того, была поставлена задача сопоставить реакционные свойства рыхлого поверхностного слоя с аналогичными свойствами известных микропористых образцов никеля (пеноникель).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали образцы фольги Ni размером $6 \times 6 \times 0.1$ мм (масса 33 мг), а также образцы “двойной фольги”, изготовленные путем сплющивания отрезков никелевого капилляра диаметром 2 мм, длиной 6 мм и с толщиной стенки 0.1 мм (масса 52 мг). Во втором случае перед сжатием внутрь капилляра помещали концы проволок из хромеля и алюминия. Таким образом, полученный образец содержал внутри хромель-алюмелевую термопару, поверхность которой практически не имела контакта с газовой фазой во время каталитических испытаний. Известно, что термопара, поверхность которой контактирует с газовой фазой, проявляет автоколебательную активность [24]. Отсутствие такого контакта позволяло исключить автоколебательное окисление метана на поверхности термопары. Сплюснутый капилляр был жестко фиксирован к

торцу керамической трубки для термопары, которую размещали внутри кварцевого реактора со стороны подачи газовой смеси так, что катализатор находился в центре реактора и обтекался газовой смесью.

Дополнительно были изучены три микропористых образца никеля (пенометаллы), имеющие поры разного размера. Для таких образцов температуру реактора измеряли снаружи с помощью термопары.

Каталитические эксперименты проводили при атмосферном давлении в проточном кварцевом реакторе с внутренним диаметром 6 мм. Автоколебательные режимы каталитической реакции получали при пуске на образцы смеси 80% CH_4 и 20% O_2 (20 мл/мин) при температуре 750°C. Автоколебания скорости реакции фиксировали по колебаниям состава газовой смеси на выходе из реактора с помощью масс-спектрометра OmniStar GSD 301 (“Preiffer”, Австрия) или по колебаниям температуры катализатора с помощью внутренней термопары. Период колебаний в наших условиях составлял ~40 с.

Реакцию УKM тестировали в потоке смеси 50% CH_4 –50% CO_2 (15 мл/мин) также при 750°C. Концентрации газовых реагентов и продуктов измеряли с помощью газового хроматографа Кристалл 2000м (“Хроматэк”, Россия). Для сопоставления каталитической активности до и после автоколебательной обработки проводили испытания в следующей последовательности. Свежий образец Ni-фольги нагревали в потоке инертного газа до 750°C. Затем пускали поток смеси 50% CH_4 –50% CO_2 (15 мл/мин) и фиксировали изменение каталитической активности в течение 1 ч. Потом на образец при той же температуре подавали смесь 80% CH_4 –20% O_2 (20 мл/мин) в течение 1 ч или более, наблюдая автоколебательный режим реакции окисления метана. После этого опять пускали смесь 50% CH_4 –50% CO_2 в течение 1 ч, измеряя изменившуюся активность катализатора. В ряде опытов после этапа автоколебательной обработки образец сначала выдерживали при 750°C в потоке He, H_2 , CO_2 или CH_4 в течение 1 ч и только потом повторно пускали смесь 50% CH_4 –50% CO_2 .

Морфологию исходной Ni-фольги и образцов фольги после различной обработки изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7001F (“JEOL”, Япония).

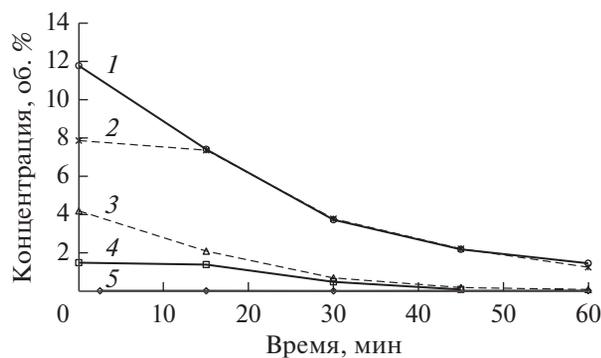


Рис. 1. Концентрация CO (1, 2, 5) и H₂ (3, 4) в реакционной смеси в ходе реакции УКМ на Ni-фольге при 750°C до автоколебательной обработки (5) и после автоколебательной обработки в течение 1 ч (1, 3) или 2.5 ч (2, 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние автоколебательной обработки на трансформацию поверхности Ni-фольги

На рис. 1 показано, как меняются концентрации CO и H₂ в реакционной смеси в ходе реакции УКМ при 750°C на исходном образце Ni-фольги, а также образцах фольги после автоколебательной обработки в потоке смеси 80% CH₄–20% O₂ в течение 1 или 2.5 ч. При протекании реакции УКМ на исходной фольге концентрация CO составляет 0.3–0.4%, и эта величина сохраняет практически постоянное значение в течение 1 ч. После автоколебательной обработки в течение 1 ч содержание CO в продуктах УКМ возрастает до ~12%. Такая высокая каталитическая активность не остается постоянной и постепенно снижается со временем в течение 1 ч, но, тем не менее, она существенно выше, чем до автоколебательной обработки. Уве-

личение времени автоколебательной обработки до 2.5 ч не приводит дальнейшему росту каталитической активности Ni-фольги.

Были проведены микроскопические исследования трех катализаторов: образца, участвовавшего в реакции УКМ, но не подвергнутого автоколебательной обработке (рис. 2а); образца, демонстрирующего высокую каталитическую активность УКМ сразу после автоколебательной обработки (рис. 2б); образца после автоколебательной обработки и продолжительной реакции УКМ (1 ч) (рис. 2в). У исходного образца Ni-фольги после стационарной каталитической реакции поверхность относительно гладкая (рис. 2а). Напротив, образец, участвовавший в автоколебаниях, имеет пористую поверхность, состоящую из множества нанокристаллитов (кристаллы с нечеткой формой) размером ~1 мкм (рис. 2б). Нанокристаллиты образуют губчатую структуру, содержащую каналы, уходящие в глубину металлического образца. В процессе реакции УКМ при 750°C эти каналы постепенно “смыкаются” (рис. 2в). Полученные микроснимки позволяют понять, как меняется каталитическая активность никеля в реакции УКМ до и после автоколебательной обработки. Очевидно, такая обработка способствует быстрому формированию пористой поверхности металла, что приводит к пропорциональному росту каталитической активности никеля. В ходе каталитической реакции поры этой поверхности частично смыкаются, что вызывает постепенное снижение каталитической активности.

В отдельном эксперименте было показано, что каталитическое окисление метана на Ni-фольге в стационарном режиме не вызывает аналогичного образования пористой поверхности. В

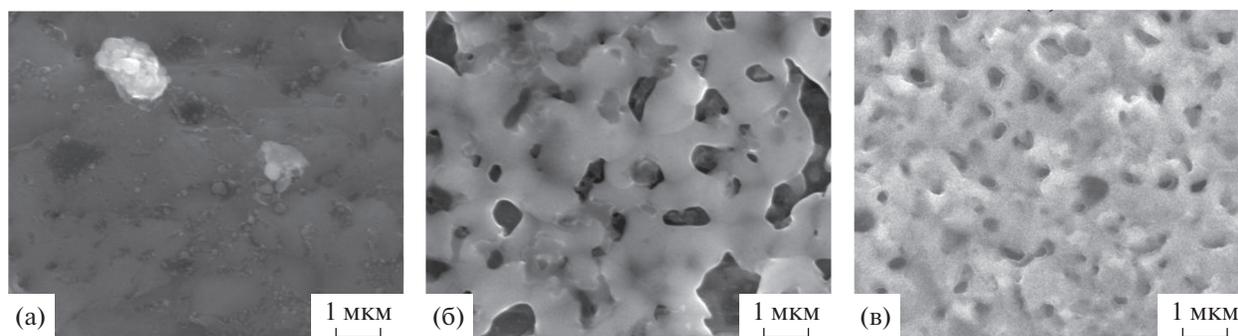


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности образцов фольги Ni: а – исходный образец после реакции УКМ при 750°C в течение 1 ч; б – образец после автоколебательной обработки при 750°C и последующего кратковременного пуска реакционной смеси 50% CH₄–50% CO₂; в – образец после автоколебательной обработки при 750°C и последующей реакции УКМ при 750°C в течение 1 ч.

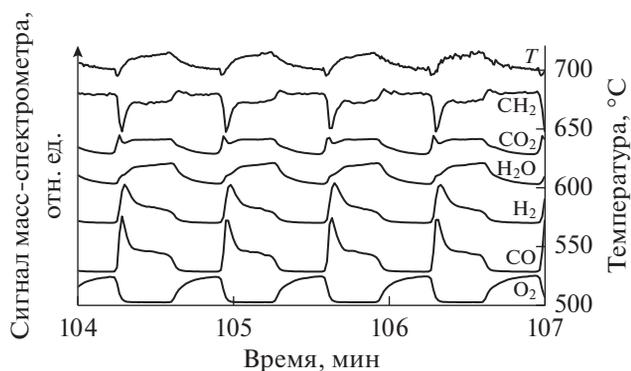


Рис. 3. Автоколебания скорости окисления метана на Ni-фольге при 750°C в потоке смеси 80% CH₄–20% O₂.

этом опыте образец Ni-фольги катализировал окисление метана при 750°C в потоке смеси 2.7% CH₄–43.3% O₂–He в течение 1 ч. При этом протекало стационарное окисление метана с конверсией ~8%. Затем на образец пускали смесь 50% CH₄–50% CO₂ при 750°C в течение 1 ч и наблюдали почти постоянную скорость УКМ с образованием всего 0.06% CO. Таким образом, можно заключить, что процесс стационарного окисления метана не приводит к такому же быстрому увеличению поверхности никеля, как проведение этой реакции в автоколебательном режиме.

Причиной интенсивного образования пористой поверхности Ni является стадийный механизм автоколебаний реакции окисления метана на никеле [17, 25]. В ходе автоколебаний (рис. 3) периодически чередуются фазы с высокой и низкой каталитической активностью. В фазе с высокой активностью никель находится в восстановленном металлическом состоянии, катализирующем в основном парциальное окисление метана в CO и H₂. В фазе с низкой активностью поверхность металла окисляется до гораздо менее активного оксида никеля NiO, который катализирует только глубокое окисление метана до CO₂ и H₂O. Образование NiO или металлического никеля было доказано, например, в работе [25] методом рентгеновской дифракции и в работе [20] методом РФЭС. Было показано [17, 25], что глубина окисленного слоя может составлять десятки слоев кристаллической решетки никеля. Период смены состояний меняется от десятков секунд до минут в зависимости от температуры реакции и других условий. Очевидно, настолько быстрые и частые фазовые изменения поверхности (окисление и восстановление никеля) приводят к дроблению и раз-

рыхлению кристаллитов никеля и формированию из них микропористой структуры.

Хотя состояние окисленности поверхности Ni периодически меняется в ходе автоколебаний, при прерывании автоколебательного режима окисления метана мы всегда получали окисленную поверхность, что хорошо заметно по изменению цвета никелевой фольги в реакторе. Таким образом, для дальнейшего тестирования каталитической активности не имеет значения прерывание реакции в той или иной стадии автоколебаний.

Выше упоминалось, что увеличение продолжительности автоколебательной обработки от 1 до 2.5 ч не приводит к дополнительному росту каталитической активности фольги Ni. Чтобы более детально понять природу такого ограничения, мы изучили влияние времени автокаталитической обработки никеля на толщину образуемого пористого слоя. Для решения этой задачи образцы Ni-фольги выдерживали при 750°C в потоке смеси 20% O₂–80% CH₄ в условиях автоколебательного протекания реакции в течение 1, 2.5 или 3.5 ч. Затем поперечное сечение образцов изучали с помощью СЭМ. Для получения поперечного сечения фольги без повреждения поверхностного слоя образцы охлаждали в жидком азоте до хрупкого состояния и затем разламывали на две половины. В камеру микроскопа образцы помещали под углом к плоскости поверхности фольги так, чтобы была видна поверхность излома. Типичный снимок поперечного сечения Ni-фольги после автоколебательной обработки в течение 1 ч показан на рис. 4а. Хорошо виден пористый поверхностный слой, ниже которого находится сплошной массив металлического никеля. Средняя толщина пористого поверхностного слоя составляет 12 мкм. Состав поверхностного слоя неоднороден: можно различить относительно крупные кристаллиты размером ~1 мкм и гораздо более мелкие размером ~0.1 мкм. Аналогичные изображения, полученные для образцов, находившихся в автоколебательных условиях в течение 2.5 и 3.5 ч, свидетельствуют о присутствии пористого поверхностного слоя примерно такой же толщины ~12 мкм (рис. 4б и 4в). Это означает, что автоколебательная обработка никеля продолжительностью более 1 ч не приводит к дополнительному увеличению глубины пористого слоя.

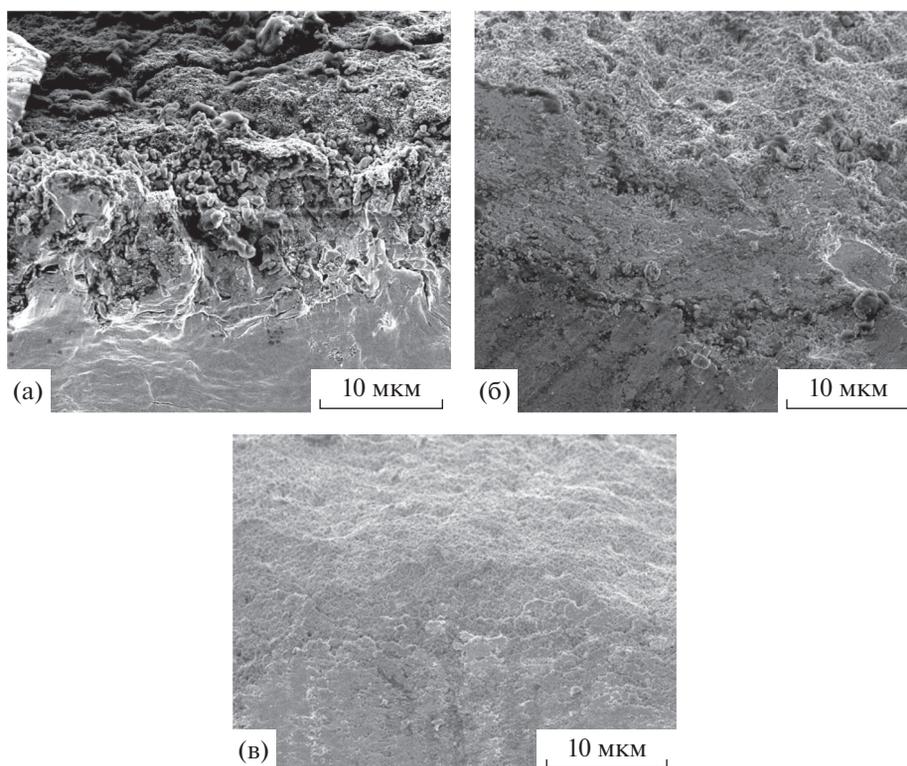


Рис. 4. СЭМ-изображения поперечного излома образца Ni-фольги после автоколебательной обработки при 750°C в течение 1 (а), 2.5 (б) и 3.5 ч (в). Место излома расположено под углом к наблюдателю, так что в самой верхней части изображения видна уходящая вдаль поверхность. Поперечный излом состоит из пористого слоя толщиной ~12 мкм и сплошного металла под ним (нижняя половина изображения).

Влияние различных газовых сред на свойства поверхностного слоя

Выше было упомянуто, что пористая поверхность, полученная после автоколебательной обработки, не остается неизменной в условиях реакции УКМ. Чтобы понять, какие газовые компоненты реакционной смеси вызывают этот эффект, было изучено влияние различных газовых сред (инертный газ (He), CO₂, CH₄, H₂) на каталитические свойства пористого слоя и его морфологию. Для этого образцы Ni-фольги сначала выдерживали при 750°C в потоке смеси 20% O₂–80% CH₄ в условиях автоколебательного протекания реакции в течение 1 ч, а затем после образования пористой поверхности – при 750°C в течение 1 ч в потоке гелия, CO₂, водорода или метана. Изменение свойств поверхности после такой обработки тестировали 1) путем измерения каталитической активности в реакции УКМ при 750°C или 2) с помощью СЭМ. Результаты каталитического тестирования показали, что свойства образцов в реакции УКМ после нахождения в потоке гелия или CO₂ практически не изменялись (рис. 5), т.е. они

также демонстрировали высокую каталитическую активность в начальный период (~11–12% CO) и постепенное снижение скорости реакции в течение 1 ч. Напротив, образцы после обработки в потоках водорода или метана даже в начальный пе-

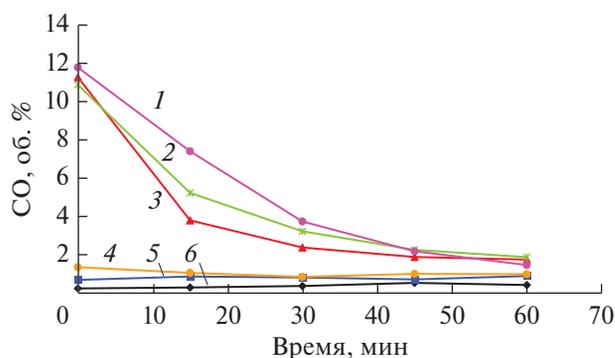


Рис. 5. Концентрация CO в реакционной смеси в ходе каталитической реакции УКМ при 750°C на Ni-фольге: исходной (6); после автоколебательной обработки при 750°C (1); после автоколебательной обработки и выдерживании при 750°C в потоке CO₂ (2), He (3), CH₄ (4) и H₂ (5).

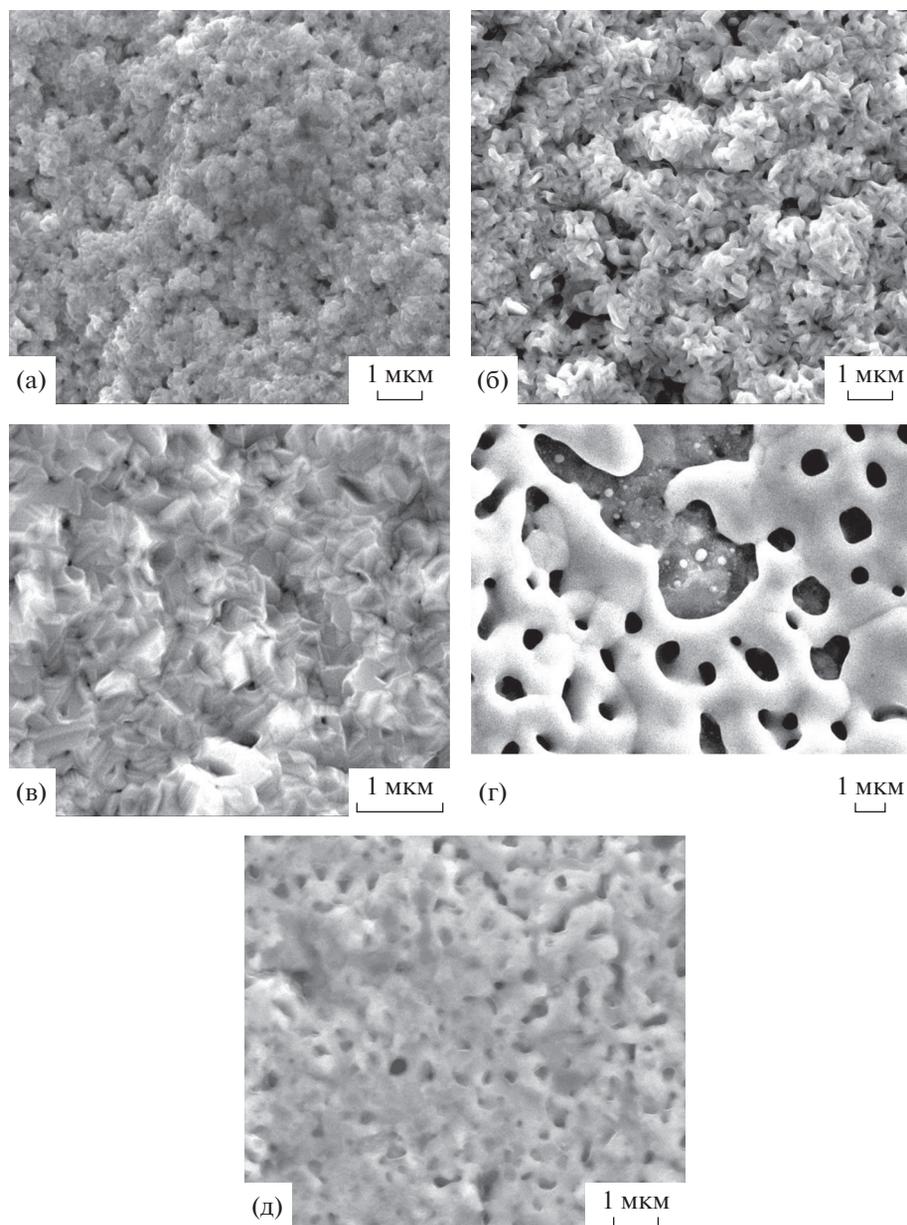


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности Ni-фольги непосредственно после автоколебательной обработки при 750°C (а) и после дальнейшего ее выдерживания в потоке He (б), CO₂ (в), H₂ (г) и CH₄ (д) при 750°C в течение 1 ч.

риод имели низкую активность (0.5–1% CO), которая практически не менялась со временем.

Данные о морфологии поверхности, полученные с помощью СЭМ, позволяют понять причину таких изменений каталитической активности. Поверхность образца Ni-фольги после автоколебательной обработки покрыта кристаллами размерами 100–200 нм, которые можно отнести к оксиду никеля NiO (рис. 6а). Поверхностный слой рыхлый и содержит поры диаметром 100–200 нм, уходящие на глубину до 10–12 мкм. После выдер-

живания при 750°C в потоке инертного газа структура поверхности практически не меняется (рис. 6б). После обработки в потоке CO₂ образуются кристаллы оксида с более четко выраженными гранями, но размер их остается фактически таким же (рис. 6в). Поверхность выглядит менее пористой по сравнению с тем, что мы видим на рис. 6а и 6б, но активность этого образца в реакции УКМ такая же высокая, как и для двух вышеуказанных. Вероятно, в восстановительных условиях (условия УКМ) при 750°C данные кри-

сталлы быстро восстанавливаются, и формируется высокопористая металлическая поверхность. Повторим, что такое состояние нестабильно в ходе реакции УКМ, и каталитическая активность снижается со временем.

На рис. 6г показано строение поверхности образца, который после автоколебательной обработки выдерживали в потоке водорода при 750°C. На снимке видна губчатая структура из сцепленных кристаллитов размером 1–3 мкм, которые можно отнести к металлическому никелю, похожая на ту, что наблюдается на рис. 2б, однако заметно, что кристаллиты Ni более крупные. По-видимому, удельная поверхность образца на рис. 6г существенно ниже, чем образца на рис. 2б. Вероятно, это и объясняет их разные каталитические свойства: образец с рис. 2б обладает высокой активностью, а с рис. 6г – низкой.

На рис. 6д приведен снимок поверхности образца, который после автоколебательной обработки выдерживали в потоке метана при 750°C в течение 1 ч и который также имеет низкую каталитическую активность. Видно, что размер кристаллитов не превышает 1 мкм, но поры между ними “заплавились”, напоминая поверхность образца после реакции УКМ в течение 1 ч при 750°C (рис. 2в). Вероятно, именно присутствие H₂ и CH₄ в газовой фазе в процессе УКМ приводит к постепенному снижению активности никеля вследствие сокращения пористости поверхностного слоя.

Сравнение свойств пористого слоя Ni, полученного при автоколебательной обработке, с известными микропористыми образцами Ni

Чтобы сопоставить свойства пористых слоев на поверхности Ni, полученных в ходе автоколебательной обработки, со свойствами известных микропористых образцов (пенометаллов), мы изучили каталитические свойства ряда микропористых образцов Ni, содержащих поры разного размера. По данным СЭМ для первого образца характерны крупные поры размером 100–500 мкм (далее Ni-100-мкм), размер пор второго составляет 10–20 мкм (далее Ni-10-мкм), а третьего – 1–3 мкм (далее Ni-1-мкм). Каталитическую активность в реакции УКМ при 750°C измеряли на свежих образцах, сопоставимых по размеру с изученными образцами Ni-фольги, и на образцах после часовой обработки в потоке смеси 20% O₂–80% CH₄ в условиях автоколебательного протекания реакции. Исходный образец Ni-100-мкм имеет практически нулевую каталитическую активность, кото-

рая резко повышается после автоколебательной обработки (0.9% CO). Похожая картина наблюдается для образца Ni-10-мкм: низкая скорость образования CO (~0.2%) на свежем образце возрастает до ~11% после обработки. Напротив, исходный образец Ni-1-мкм обладает высокой каталитической активностью (20–22% CO в продуктах), но после автоколебательной обработки она уменьшается на ~25% от исходной. Данные СЭМ свидетельствуют, что это связано с ростом размера кристаллитов Ni от 1–3 мкм для исходного Ni-1-мкм до 2–10 мкм после автоколебательной обработки. Можно заключить, что морфология образца Ni-1-мкм близка к морфологии пористого слоя, получаемого на Ni-фольге при автоколебательной обработке, поэтому подобная обработка не вызывает дополнительного увеличения его удельной поверхности. Кристаллиты Ni, содержащиеся в образцах Ni-100-мкм и Ni-10-мкм, имеют размеры от 10 мкм и выше. Такие кристаллиты уменьшаются в размерах в процессе автоколебательного окисления метана на никеле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения реакции окисления метана в автоколебательном режиме при 750°C на поверхности никеля образуется пористый слой, содержащий кристаллы размером 100–200 нм. Глубина этого слоя составляет 10–12 мкм и не растет при кратном увеличении длительности автоколебательной обработки. Непосредственно после автоколебательной обработки кристаллы пористой поверхности находятся в окисленном состоянии. В таком состоянии они могут сохраняться при температуре 750°C в потоке инертного газа или CO₂. В восстановительной среде (H₂, CH₄) кристаллы оксида никеля восстанавливаются до металла и постепенно “сливаются”, образуя губчатую структуру, площадь поверхности которой существенно меньше, чем таковая в исходном окисленном состоянии, о чем свидетельствует снижение каталитической активности никеля после предварительной восстановительной обработки, а также в ходе каталитической реакции УКМ, где катализатор также находится в восстановленном состоянии. Установлено, что относительно быстрое формирование вышеуказанного пористого слоя характерно именно для автоколебательного режима протекания каталитической реакции, т.к. проведение реакций в стационарном режиме (углекислотная конверсия метана, глубокое окисление метана) не вызывает такого быстрого преоб-

разования поверхности никеля. По каталитическим и реакционным свойствам формирующийся пористый слой близок к известным микропористым образцам с размером пор ~1 мкм (металлические мембраны), однако отличается от них ограниченной глубиной на поверхности массивного металла.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00096) и госзадания V. 46.13, 0082-2014-007 №АААА-А18-11802089010503.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ashok J., Wai M.H., Kawi S.* // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 3927.
2. *Bkour Q., Marin-Flores O.G., Graham T.R., Ziaei P., Saunders S.R., Norton M.G., Ha S.* // Appl. Catal. A: General. 2017. V. 546. P. 126.
3. *Li J., Lu G.* // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 273. P. 163.
4. *Yao Y.-F.Y., Kummer J.T.* // J. Catal. 1973. V. 28. P. 124.
5. *Seo H.O.* // Catalysts. 2018. V. 8. P. 110.
6. *Бычков В.Ю., Крылов О.В., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 94. (*Bychkov V.Yu., Krylov O.V., Korchak V.N.* // Kinet. Catal. 2002. V. 43. № 1. P. 86.)
7. *Simonov M.N., Rogov V.A., Smirnova M.Yu., Sadykov V.A.* // Catalysts. 2017. V. 7. P. 268.
8. *Матус Е.В., Нефедова Д.В., Сухова О.Б., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Яшник С.А., Никитин А.П., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 532. (*Matus E.V., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Ushakov V.A., Yashnik S.A., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Nefedova D.V., Nikitin A.P.* // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 4. P. 496.)
9. *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. (*Matus E.V., Shlyakhtina A.S., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Ushakov V.A., Yashnik S.A., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Nikitin A.P., Bharali P.* // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 2. P. 221.)
10. *Jalata K.* // Catal. Rev. 2017. V. 59. № 2. P. 95.
11. *Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Латышова С.Е., Щербакова К.В., Панов А.О.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 4. С. 435. (*Popov Y.V., Mikhov V.M., Nebykov D.N., Latyshova S.E., Shcherbakova K.V., Panov A.O.* // Kinet. Catal. 2018. T. 59. № 4. S. 435.)
12. *Чесноков В.В., Чичкань А.С., Паукштис Е.А., Чесалов Ю.А., Краснов А.В.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 471. (*Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Paukshtis E.A., Chesalov Y.A., Krasnov A.V.* // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 4. P. 439.)
13. *Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кавалерская Н.Е., Маслаков К.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 410. (*Golubina E.V., Lokteva E.S., Kavalerskaya N.E., Maslakov K.I.* // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 3. P. 444.)
14. *Zhang X.L., Hayward D.O., Mingos D.M.P.* // Catal. Lett. 2002. V. 83. P. 149.
15. *Tulenin Yu.P., Sinev M.Yu., Savkin V.V., Korchak V.N.* // Catal. Today. 2004. V. 91–92. P. 155.
16. *Гладкий А.Ю., Каичев В.В., Ермолаев В.К., Бухтияров В.И., Пармон В.Н.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 2. С. 269. (*Gladky A.Yu., Kaichev V.V., Ermolaev V.K., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N.* // Kinet. Catal. 2005. V. 46. P. 251.)
17. *Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Korchak V.N., Artekar E.L.* // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 30. P. 21.
18. *Сараев А.А., Винокуров З.С., Шмаков А.Н., Каичев В.В., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 6. С. 776. (*Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Shmakov A.N., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I.* // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 6. P. 810.)
19. *Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Gordienko Yu.A., Korchak V.N.* // Catal. Lett. 2018. V. 148. P. 653.
20. *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., Hövecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Latyshov 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. (*Saraev A.A., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I., Kosolobov S.S.* // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 5. P. 598.)
22. *Kaichev V.V., Gladky A.Yu., Saraev A.A., Kosolobov S.S., Sherstyuk O.V., Bukhtiyarov V.I.* // Top. Catal. 2020. V. 63. P. 24.
23. *Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Sokolov S., V.N. Korchak V.N.* // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 1019.
24. *Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Korchak V.N.* // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 321. P. 180.
25. *Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Kaichev V.V., Shmakov A.N., Bukhtiyarov V.I.* // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 1646.

Investigation of Nickel Surface Layers Formed during Self-Oscillatory Methane Oxidation

V. Yu. Bychkov¹, *, Yu. P. Tulenin¹, A. Ya. Gorenberg¹, and V. N. Korchak¹

¹*Semenov Institute of Chemical Physics, Kosygina str., 4, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: bychkov@chph.ras.ru*

Self-oscillatory methane oxidation over Ni foil at 750°C for 1 h leads to the formation of a porous layer with 10–12 μm depth. The layer depth does not grow with an increase of duration of the self-oscillatory reaction until 2–3 h. Under an oxidative gas environment the porous layer consists of 100–200 nm nickel oxide crystals, while under a reducing one - metallic Ni crystallites (indistinct crystals) of the same size. The layer formation causes a great increase of nickel catalytic activity in CO₂ conversion of methane. Immediately after the self-oscillatory reaction the crystals in the porous layer are in the oxidized state. In that state they can remain at 750°C in a flow of inert gas or CO₂ without losses of the catalytic activity. On the contrary, under the reducing environment (H₂, CH₄) the oxide crystals reduce into metal and gradually “stick together” forming a spongy structure which surface area is significantly lower than that of the initial oxidized sample. A decrease of the nickel catalytic activity after the reducing pretreatment as well as in the cause of CO₂ conversion of methane (where the catalyst is also reduced) confirms the conclusion above. Catalytic and reactive properties of the porous layer on the Ni surface resemble those of Ni foam with ~1 μm pores (metallic membrane).

Keywords: nickel, self-oscillations, methane oxidation, CO₂ conversion of methane, Ni foam

УДК 541.124:547.538.1412

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУЛЬФИРОВАНИЯ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С ДИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ¹

© 2021 г. Т. R. Theodoro^a, J. O. V. Moura^a, J. R. Dias^a,
J. A. Carpegiani^a, W. M. Godoy^a, L. G. Aguiar^a, *

^aDepartment of Chemical Engineering, Engineering School of Lorena, University of São Paulo, 12602-810, Lorena, SP, Brazil

*e-mail: leandroaguiar@usp.br

Поступила в редакцию 06.06.2020 г.

После доработки 31.08.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

Сульфированные смолы очень важны в различных промышленных процессах, таких как получение простых и сложных эфиров, производство биодизеля и водоподготовка. Математические модели играют важную роль в процессах контроля и оптимизации, поскольку они позволяют предсказать влияние на процесс различных переменных и оптимизировать параметры. В настоящее время математические модели процессов сульфирования смол в литературе встречаются довольно редко. В данной работе математические методы использованы для построения модели, которая способна описать процесс сульфирования частиц сополимера стирола с диметилметакрилатом этиленгликоля. Коэффициенты диффузии и скорости оценены путем сравнения модельных и экспериментальных данных и представлены когерентные значения. Для реакции сульфирования получена средняя энергия активации 170 кДж/моль. Полученные результаты показывают, что в условиях, использованных в настоящей работе, процесс контролируется диффузией и может быть представлен моделью сужающегося ядра в предположении первого порядка для реакции с серной кислотой.

Ключевые слова: моделирование, стирол, диметилметакрилат этиленгликоля, сульфирование, смола

DOI: 10.31857/S045388112101010X

Mathematical Modeling of Poly[Styrene-Co-(Ethylene Glycol Dimethacrylate)] Sulfonation

T. R. Theodoro¹, J. O. V. Moura¹, J. R. Dias¹, J. A. Carpegiani¹, W. M. Godoy¹, and L. G. Aguiar¹, *

¹Department of Chemical Engineering, Engineering School of Lorena, University of São Paulo, 12602-810, Lorena, SP, Brazil

*e-mail: leandroaguiar@usp.br

The production of sulfonated resins is of great interest to be applied in different industrial processes such as esterification, etherification, biodiesel production and water treatment. Mathematical models play an important role in process control and optimization, through prediction of process variables and adjustment of parameters. Currently mathematical models for resin sulfonation processes are still scarce in literature. In the present study, mathematical tools were used to build a model that is able to describe the sulfonation process of poly[styrene-co-(ethylene glycol dimethacrylate)] particles. The diffusion and rate coefficients were estimated through comparison between the model and the experimental data and presented coherent values. An average activation energy of 170 kJ/mol was obtained for the sulfonation reaction. The results revealed that, for the conditions studied herein, the process is diffusion-controlled and can be represented by the shrinking core model, considering irreversible pseudo-first order reaction for sulfuric acid.

Keywords: modeling, styrene, ethylene glycol dimethacrylate, sulfonation, resin

¹ Полная версия статьи на английском языке опубликована в “Kinetics and Catalysis”, 2021, № 1.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ “ПРОБЛЕМЫ ЭФФЕКТИВНОСТИ И ДОСТОВЕРНОСТИ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ, ВЗРЫВА И ДЕТОНАЦИИ” (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 23 сентября 2020 г.)

В Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова 23 сентября 2020 г. состоялась конференция, посвященная проблемам эффективности и достоверности численного моделирования процессов горения и детонации, которая проходила в рамках семинара кафедры газовой и волновой динамики под руководством академика Р.И. Нигматулина по инициативе председателя Российской секции Международного института горения профессора Н.Н. Смирнова. Задачами конференции являлось обсуждение эффективности использования численных методов в процессах горения и взрыва и взаимосвязь численного моделирования и экспериментальных исследований, было так же отмечено, что в настоящее время компьютеризация играет решающую роль в прогрессе фундаментальных и прикладных исследований.

В.В. Азатян в своем докладе указал на цепную природу реакций газофазного горения и на связанное с этим большое значение применения численных методов для получения информации о факторах, ответственных за наблюдаемые специфические явления и закономерности. Вместе с тем, он обратил внимание на неэффективность работ, имеющих целью лишь описание наблюдаемых закономерностей горения. Такое описание известных закономерностей могло бы представлять интерес, но только для проверки гипотетических отдельных реакций и если доказана точность в целом реакционной схемы и входных параметров. Однако, к настоящему времени в схеме кинетических механизмов даже наиболее изученного модельного процесса горения водорода не известен, например, вклад гетерогенных реакций гибели атомов и радикалов, несмотря на их ключевую роль, поскольку они блокируют горение. Механизмы окисления органических соединений и константы скоростей ключевых стадий в настоящее время практически не известны.

Большой проблемой является также учет пространственных и временных изменений температуры и концентраций активных промежуточных частиц, что связано с наличием стенок и макроscopicких частиц в потоке, на которых происходят гетерогенные реакции, константы скоростей которых отсутствуют. В связи с этим актуальными являются численные расчеты поискового ха-

рактера, не претендующие на детальное описание или относящиеся к процессам, достоверность механизмов которых и точность входных параметров позволяют сделать соответствующие выводы.

Академик Р.И. Нигматулин отметил, что В.В. Азатян в своем докладе показал очень важное обстоятельство в кинетике химических реакций. Традиционные кинетические схемы химических реакций в условиях горения могут приводить к большим ошибкам из-за влияния малых концентраций некоторых компонентов (иммобилайзеров), отвлекающих на себя другие компоненты, активно участвующие в химической реакции. Поэтому кинетическая модель горения должна учитывать эффект иммобилайзеров, которые используются в практике для предотвращения или существенного замедления горения.

Академик Э.Е. Сон отметил, что проблема справедливости закона Аррениуса для описания скоростей химических реакций в последнее время стала предметом оживленных дискуссий, так, начиная с 2005 г., появился ряд статей, в которых утверждалось, что в термодинамически равновесной среде квантовые поправки к функции распределения частиц приводят к тому, что равновесная функция распределения становится немаквелловской, поэтому закон Аррениуса нарушается. Эти работы, однако, противоречат фундаментальным законам, таким как выражение для энтропии Гиббса, и необходимы исследования и публикация результатов в этом направлении. В докладе В.В. Азатяна рассматривается другая причина возможного нарушения закона Аррениуса, связанная с протеканием цепных реакций при горении или детонации. Если система не находится в полном термодинамическом равновесии и возникают цепные реакции, идущие с образованием и разрушением цепей, то, поскольку цепной процесс может нарушаться в нескольких механизмах, связанных с взаимодействием радикалов между собой, нарушением цепи в реакциях на стенках или гетерогенных частицах, таких как сажа, то любое нарушение цепи может привести не только к нарушению закона Аррениуса, но и, например, к зависимости скорости реакции от объема, что и наблюдается в некоторых экспериментах. Можно сформулировать общие условия, при которых возможно нарушение классического

закона Аррениуса, при этом изменятся скорости фронтов горения и законы детонации, поэтому при анализе экспериментальных данных эти процессы должны приниматься во внимание.

Профессор Н.Н. Смирнов в своем выступлении отметил, что различия в кинетических механизмах реакций могут не оказывать влияния на определение средних характеристик волн детонации и горения, но они существенны при расчете структуры детонационных волн и переходных процессов, связанных с возникновением детонации или с разрушением детонационной волны (ингибированием детонации). Для прогнозирования таких переходных неравновесных процессов необходимо использовать достоверные кинетические механизмы, проверенные для данных классов веществ и диапазонов определяющих параметров.

Ведущий научный сотрудник лаборатории наномеханики МГУ А.А. Крупнов обратил внимание на необходимость учета в задачах численного моделирования горения смеси газов около твердых поверхностей подробного механизма гетерогенного каталитического взаимодействия, которое существенно влияет как на тепловую нагрузку, так и на химический состав газа в приповерхностной области. Однако, это является сложной много-

масштабной задачей, включающей в себя квантово-механический, термодинамический и молекулярно-динамический подходы и требующей значительных компьютерных ресурсов.

Доцент В.Ф. Никитин обратил внимание на то, что образование тонких структур детонации, таких как ячеистая структура, не связано непосредственно с цепным механизмом реакции, поскольку у многих авторов такие ячейки получались и для моделей с одной реакцией. Вместе с тем параметры тонкой структуры, размер ячеек и регулярность структуры в большой степени зависят от конкретного кинетического механизма, от граничных условий и от учета явлений переноса. Если при этом учитывать взаимодействие радикалов со стенкой (как адсорбцию, как в механизме Азатяна В.В., так и иные варианты взаимодействия), то получится, что структура детонации в окрестности внутренней стенки трубы должна зависеть в том числе и от характера самого напыления, используемого для индикации этой структуры. Для того, чтобы оценить степень такой зависимости, требуется создать теорию волн горения и детонации в тонком слое вблизи стенки с гетерогенными реакциями.

В.В. Азатян

IV РОССИЙСКИЙ КОНГРЕСС ПО КАТАЛИЗУ

РОСКАТАЛИЗ



20-25 СЕНТЯБРЯ 2021
КАЗАНЬ, РОССИЯ

Приглашаем вас принять участие в
IV Российском конгрессе по катализу
«РОСКАТАЛИЗ»!

В рамках конгресса планируется провести обсуждение текущего состояния дел в науке о катализе и перспектив её дальнейшего развития, обозначить важнейшие современные направления в области научных исследований и разработок, сформировать дорожные карты промышленной реализации результатов научных исследований и разработок.

СЕКЦИЯ I

Фундаментальные основы катализа

- Теоретические и экспериментальные исследования процессов на поверхности катализатора, включая режим *in situ* и *operando*
- Механизмы и кинетика каталитических реакций
- Физико-химические основы синтеза катализаторов
- Научные основы технологий производства катализаторов и носителей

СЕКЦИЯ II

Перспективные катализаторы и каталитические процессы

- Нефтепереработка
- Химия и нефтехимия
- Катализаторы и процессы получения полимеров различного назначения
- Защита окружающей среды
- Энерго- и ресурсосбережение, переработка возобновляемых ресурсов

СЕКЦИЯ III

Катализаторы и каталитические процессы для энергетики будущего

- Водородная энергетика: получение, транспортировка, хранение и использование водорода
- Фотокатализ
- Электродкатализ
- Преобразование и запасание энергии

СЕКЦИЯ IV

Промышленные катализаторы и каталитические процессы

- Эксплуатация катализаторов в промышленных условиях
- Каталитические реакторы: разработка и применение
- Регенерация катализаторов
- Инжиниринг каталитических процессов, цифровые технологии в катализе
- Методы и оборудование для испытания катализаторов



САТЕЛЛИТНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

- Молодёжная школа по катализу «Физико-химические методы исследования – ключ к пониманию принципов каталитического действия»
- Круглый стол «Исследовательская карьера: от молодого ученого до лидера проекта»
- Круглый стол «Катализ в добыче и переработке тяжелой и нетрадиционной нефти»



+7 (383) 326-96-06
www.conf.nsc.ru/RusCat-2021
logunova@catalysis.ru

ОРГАНИЗАТОРЫ



ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

