

СОДЕРЖАНИЕ

Том 62, номер 4, 2021

Информация о тематическом выпуске, посвященном Р.А. Буянову	403
Решение обратной задачи по стационарным данным для химических реакций с неидеальной кинетикой <i>Н. И. Кольцов</i>	404
Многореагентные автономные кинетические инварианты химических реакций <i>Н. И. Кольцов</i>	410
Влияние химической структуры углеводородов на эмиссию CO, CO ₂ и прекурсоров сажи из пламен смеси циклогексана и бензола <i>I. Ferhoun, M. Guemini, Y. Rezgui</i>	416
Определение констант скорости реакций $\text{Cr} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CrO}_2 + \text{M}$ и $\text{Cr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CrO} + \text{O}$ <i>П. А. Власов, А. Е. Плоскирев, В. Н. Смирнов</i>	418
Оценка реакционной способности СН-связей циклогексанона в реакциях с <i>трет</i> -бутилпероксирадикалом квантово-химическими методами <i>С. В. Пучков, Ю. В. Непомнящих</i>	426
Новые композитные фотокатализаторы на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, диоксида титана и платины для фотокаталитического восстановления углекислого газа параами воды под воздействием видимого света <i>Д. В. Марковская, М. Н. Люлюкин, А. В. Журенок, Е. А. Козлова</i>	437
Селективное О-метилирование фенола диметилкарбонатом на катализаторах, нанесенных на СаО <i>Zhifang Zhang, Zhongying Xu, Shaoying Li, Shijun Chen, Ying Tang</i>	446
Восстановительное аминирование 5-гидроксиметилфурфуrolа посредством гидрирования промежуточных иминов на катализаторе Pt/Al ₂ O ₃ в проточном реакторе <i>А. Л. Нуждин, П. А. Симонов, В. И. Бухтияров</i>	459
Окисление диоксида серы во фторидах натрия и кальция <i>М. С. Иванова, Ю. В. Савицкая, М. В. Вишнецкая, К. О. Томский</i>	466
Pt/N-графен в разложении муравьиной кислоты <i>В. В. Чесноков, А. С. Лисицын, В. И. Соболев, Е. Ю. Герасимов, И. П. Просвирин, Ю. А. Чесалов, А. С. Чичкань, О. Ю. Подъячева</i>	472
Динамическое рассеяние света для анализа нанесенных металлических катализаторов <i>Ю. В. Ларичев</i>	483
Влияние способа приготовления на каталитическую активность FePO ₄ в восстановлении <i>n</i> -нитрофенола <i>Triveni Rajashekhar Mandlimath and Sathasivam Pratheep Kumar</i>	492

Новый эффективный кислотный катализатор на основе полимерной ионной жидкости для синтеза биодизельного топлива из отработанного масла

Ruidong Wu, Haotian Ying, Xuezheng Liang

494

Влияние внутридиффузионного сопротивления на химический процесс в зерне катализатора несферической формы

С. Г. Заварухин, В. О. Родина

501

ИНФОРМАЦИЯ О ТЕМАТИЧЕСКОМ ВЫПУСКЕ, ПОСВЯЩЕННОМ Р.А. БУЯНОВУ

DOI: 10.31857/S0453881121040171

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

Редакция журнала “Кинетика и катализ” планирует издание тематического выпуска, который выйдет в № 1 2022 г. и будет посвящен памяти одного из основателей Института катализа СО РАН, член-корр. РАН Буянова Романа Алексеевича (21.02.1927–04.12.2020).

Научно-исследовательская деятельность Р.А. Буянова связана с развитием научных основ приготовления катализаторов и углерод-минеральных носителей, в том числе с применением механохимии. Исследуя причины дезактивации и разрушения промышленных катализаторов, дал им научную классификацию и раскрыл механизм «карбидного цикла» при зауглероживании катализаторов. При непосредственном участии Романа Алексеевича разработаны и освоены в промышленности катализаторы получения мономеров синтетического каучука, катализаторы сероочистки по методу Клауса, углерод-минеральные носители и катализаторы получения винилхлорида, носители на основе оксидов алюминия, катализаторы дегидрирования и др. Р.А. Буяновым была разработана фундаментальная теория магнитного действия катализаторов в низкотемпературной конверсии орто-водорода в пара-водород. Эти работы завершились созданием промышленного производства жидкого пара-водорода – ракетного топлива, на котором совершен полет космического корабля “Буран”.

Приглашаем Вас и Ваших коллег принять участие в тематическом выпуске и направить рукопись Вашей статьи до 31 августа 2021 г. (в отдельных случаях даты подачи материалов можно обговорить с редакцией). Напоминаем, что тематика журнала охватывает механизмы и кинетику каталитических процессов в газовой, жидкой и твердой фазах, приготовление катализаторов, проблемы их дезактивации, макрокинетику и компьютерное моделирование в области катализа.

УДК 541.124/128

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ПО СТАЦИОНАРНЫМ ДАННЫМ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С НЕИДЕАЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ

© 2021 г. Н. И. Кольцов^{а, *}^аФГБОУ 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 05.11.2020 г.

После доработки 07.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Разработан метод решения обратной задачи химической кинетики по стационарным данным для химических реакций, протекающих по неидеальным кинетическим законам в изотермическом безградиентном реакторе. Приведены примеры оценки констант скоростей стадий реакции при разных, отличных от закона действующих масс, кинетических законах вида Марселина–Де Донде. Полученные результаты расширяют представления о возможности решения обратной задачи химической кинетики по стационарным данным с учетом влияния неидеальных факторов.

Ключевые слова: химические реакции, стационарные эксперименты, неидеальная кинетика, обратная задача, константы скоростей, безградиентный реактор

DOI: 10.31857/S0453881121040055

ВВЕДЕНИЕ

Одной из обратных задач (ОЗ) химической кинетики является оценка констант скоростей элементарных стадий сложных реакций. При ее решении традиционно используются идеальный кинетический закон действующих масс (ЗДМ), нестационарные данные и оптимизационные алгоритмы, что не дает возможности оценивать значения констант скоростей стадий с достаточной точностью [1–5]. Альтернативные методы решения ОЗ в рамках ЗДМ по нестационарным данным без применения оптимизационных алгоритмов описаны в [6, 7]. Они позволяют повысить точность решения ОЗ за счет использования законов сохранения и учета погрешностей измерений экспериментальных данных. В работе [8] был предложен неоптимизационный метод оценки констант скоростей стадий реакций в безградиентном реакторе по стационарным данным в рамках идеального ЗДМ. Представляет интерес исследовать решения ОЗ по стационарным данным с учетом неидеальной кинетики. В связи этим целью настоящей работы является разработка метода решения ОЗ, учитывающего влияние неидеальных факторов (изменения активностей и взаимное влияние реагентов, неоднородность

реакционной среды и др.) на точность определения констант скоростей стадий реакции. Ниже приведен метод решения ОЗ по стационарным данным без применения оптимизационных алгоритмов для химических реакций, протекающих по неидеальным кинетическим законам (КЗ) [9–26] в изотермическом безградиентном реакторе.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через элементарные стадии вида

$$\sum_j a_{ij} \mathbf{A}_j = \sum_j b_{ij} \mathbf{A}_j, \quad i = 1, \dots, s, \quad j = 1, \dots, n, \quad (I)$$

где i – номер стадии; s – число стадий; \mathbf{A}_j – реагенты; j – номер реагента; n – число реагентов; a_{ij} , b_{ij} – стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов. Стационарный режим такой реакции в открытом изотермическом безградиентном реакторе описывается системой нелинейных алгебраических уравнений [1]:

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{j0} - q A_j = 0, \quad (1)$$

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

где $r_i(k_i, f_j)$, $r_{-i}(k_{-i}, f_j)$ – кинетические законы (КЗ) стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; k_i , k_{-i} – константы скоростей стадий, 1/с; f_j – термодинамические функции неидеальности реагентов, б/р; A_j – концентрации реагентов, мол. доли; A_{j0} – начальные условия (н. у.); q_0 , q – на-

Сокращения: ОЗ – обратная задача; ЗДМ – закон действующих масс; КЗ – кинетический закон; н. у. – начальные условия; ЛСЗС – линейные стехиометрические законы сохранения.

чальная и текущая скорости реакционного потока в реакторе, 1/с. Зададим для каждой стадии идеальный КЗ Марселина–Де Донде [9–26]:

$$\begin{aligned} r_i &= r_{i0} \exp\left(\sum_j a_{ij} \mu_j\right), \\ r_{-i} &= r_{-i0} \exp\left(\sum_j b_{ij} \mu_j\right), \quad i = 1, \dots, s, \end{aligned} \quad (2)$$

где r_{i0} , r_{-i0} – кинетические множители, 1/с; μ_j – псевдохимические потенциалы Фейнберга, б/р [13] (индекс 0 отвечает идеальному КЗ):

$$\mu_j = \mu_{j0} + \ln A_j + f_j(A_j), \quad j = 1, \dots, n. \quad (3)$$

Предположим, что для соотношений (2)–(3) выполняются термодинамические ограничения (симметрия потенциалов, их положительность, существование функции Ляпунова и др.). В идеальных системах $f_j = 0$ и КЗ (2)–(3) совпадают с ЗДМ $r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}}$, $r_{-i} = k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}}$. В неидеальных системах f_j могут быть заданы различным образом с учетом активностей реагентов, неоднородности среды и др. Сравним точность решения ОЗ для различных функций неидеальности: степенной и логарифмической (без учета взаимного влияния реагентов)

$$f_j = A_j^{\gamma_j}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (4)$$

$$f_j = \ln A_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (5)$$

или смешанной (учитывающей взаимное влияние реагентов)

$$f_j = \prod_j A_j^{\gamma_j}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (6)$$

где γ_j – коэффициенты неидеальности реагентов. Если в реакции существуют линейные стехиометрические законы сохранения (ЛСЗС) вида

$$\sum_j a_{kj} A_j = \sum_j a_{kj} A_{j0} = 1, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (7)$$

где α_{kj} – константы (зависят от стехиометрии), то размерность системы (1) можно уменьшить на число этих ЛСЗС [6] $N_s = n - R_s$, где R_s – ранг матрицы $(a_{ij} - b_{ij})$. Исключим с помощью ЛСЗС (7) зависимые реагенты и получим N уравнений (1)–(3), включающих только независимые реагенты.

Проведем серию из K экспериментов (мульти-экспериментов) [27–30] с разными начальными условиями (н. у.) и измерим значения соответствующих стационарных концентраций $A_{jk} = A_{jk}(k_i, k_{-i}, q_{0k}, A_{j0k})$, $k = 1, 2, \dots, K$. Подставим эти значения в (1) и с учетом (2)–(7) получим $K \times N$ линейных по k_i, k_{-i} уравнений

$$\begin{aligned} \sum (b_{ik} - a_{ik}) [r_i(k_i, f_j) - r_{-i}(k_{-i}, f_j)] + \\ + q_{0k} A_{j0k} - q A_{jk} = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

которые разрешимы при $L \equiv K \times N \leq 2s$. При $L = 2s$ и $\Delta \neq 0$ система (8) не вырождена и константы скоростей всех стадий с учетом требований фи-

зичности однозначно определяются соотношениями

$$k_i = \Delta_i / \Delta > 0, \quad k_{-i} = \Delta_{-i} / \Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, s, \quad (9)$$

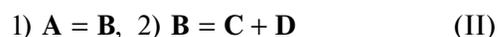
где Δ и Δ_i, Δ_{-i} – главный и вспомогательные определители системы (8). При $L < 2s$ система (7) вырождена, и константы скоростей стадий определяются неоднозначно. При $L > 2s$ или невыполнимости хотя бы одного из условий (9) ОЗ не имеет физических решений при данном выборе н. у. экспериментов. В этом случае необходимо выбрать другой набор экспериментальных точек. Варьирование различных комбинаций н. у. дает интервал изменения возможных значений искомым констант. Если ни один из наборов н. у. не дает физических решений, то ОЗ не разрешима в рамках проведенной серии экспериментов. Для учета влияния ошибок измерений на устойчивость решений ОЗ заменим точные значения концентраций реагентов “зашумленными” значениями A_{jk}^* , полученными с помощью генератора случайных чисел

$$A_{jk}^* = A_{jk}(1 + d_{jk}), \quad (10)$$

где $d_{jk} = R_{jk} \times \text{sign}(R_{jk} - 0.5) \times S/100$ – отклонение от точных значений с равновероятным выбором знака; $R_{jk} \in (0,1)$ – случайные числа; S – уровень шума, %; sign – функция определения знака. Точность решений ОЗ оценим по среднеквадратичной ошибке $R = 100 \sum [(k_{\pm i} - k_{\pm i}^*)^2]^{0.5} / (2s)$, $i = 1, \dots, s$, где $k_{\pm i}^*$ – точные (“истинные”) значения констант скоростей стадий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим реакцию, протекающую по двухстадийной схеме



по разным неидеальным КЗ вида (2)–(3) с псевдохимическими потенциалами

$$\begin{aligned} \mu_A = \mu_{A0} + \ln A + f_A, \quad \mu_B = \mu_{B0} + \ln B + f_B, \\ \mu_C = \mu_{C0} + \ln C + f_C, \quad \mu_D = \mu_{D0} + \ln D + f_D, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где A, B, C, D – концентрации реагентов.

Пример 1. Зададим вначале КЗ-1 с функциями неидеальности степенного вида (4):

$$f_A = A^{3/4}, \quad f_B = B^{1/2}, \quad f_C = C^{1/4}, \quad f_D = D^{1/8}, \quad (1.2)$$

где $\gamma_A = 3/4$, $\gamma_B = 1/2$, $\gamma_C = 1/4$, $\gamma_D = 1/8$ – производные коэффициенты неидеальности.

Запишем систему (1)–(4):

$$\begin{aligned} -r_1 + r_{-1} + q_0 A_0 - q A = 0, \\ r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} + q_0 B_0 - q B = 0, \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} r_2 - r_{-2} + q_0 C_0 - qC &= 0, \\ r_2 - r_{-2} + q_0 D_0 - qD &= 0, \end{aligned} \quad (1.4)$$

где $r_1 = k_1 A \exp(A^{3/4})$, $r_{-1} = k_{-1} B \exp(B^{1/2})$, $r_2 = k_2 B \exp(B^{1/2})$, $r_{-2} = k_{-2} C D \exp(C^{1/4}) \exp(D^{1/8})$. Ранг стехиометрической матрицы схемы (II) $R_s = 2$ показывает наличие двух независимых ЛСЗС вида (7): $A + B + C = A_0 + B_0 + C_0 = 1$ и $A + B + D = A_0 + B_0 + D_0 = 1$. Выразим из них концентрации реагентов B и D через концентрации A и C (выберем их независимыми), подставим в (1.3)–(1.4) и получим эквивалентную систему уравнений

$$-k_1 A \exp(A^{3/4}) + k_{-1} B \exp(B^{1/2}) + q_0 A_0 - qA = 0, \quad (1.5)$$

$$k_2 B \exp(B^{1/2}) - k_{-2} C D \exp(C^{1/4}) \exp(D^{1/8}) + q_0 C_0 - qC = 0, \quad (1.6)$$

где $B = 1 - A - C$, $D = C$. Решим далее прямую задачу. Для этого проведем серию из $K = 2$ численных экспериментов при произвольных значениях $q = q_0 = 1$ и константах скоростей стадий

$k_1^* = k_{-1}^* = k_2^* = k_{-2}^* = k_1^* = k_{-1}^* = k_2^* = k_{-2}^* = 1$. Выберем с учетом ЛСЗС любые, например, взаимно-обратные (термодинамические) [30, 31], н. у. для этих двух экспериментов: $A_{10} = 1$, $B_{10} = 0$, $C_{10} = 0$, $D_{10} = 0$ и $A_{20} = 0$, $B_{20} = 0$, $C_{20} = 1$, $D_{20} = 1$. Вычислим соответствующие стационарные концентрации независимых реагентов $(A_1, C_1) = (0.5112, 0.2222)$, $(A_2, C_2) = (0.2341, 0.4466)$ и примем их за экспериментальные данные. Подставим их в (1.5)–(1.6) и получим систему линейных по константам скоростей стадий алгебраических уравнений вида (8):

$$-k_1 A_1 \exp(A_1^{3/4}) + k_{-1} (1 - A_1 - C_1) \times \exp(1 - A_1 - C_1)^{1/2} + q_0 A_{10} - qA_1 = 0, \quad (1.7)$$

$$k_2 (1 - A_1 - C_1) \exp(1 - A_1 - C_1)^{1/2} - k_{-2} C_1^2 \times \exp(C_1^{3/8}) + q_0 C_{10} - qC_1 = 0, \quad (1.8)$$

$$-k_1 A_2 \exp(A_2^{3/4}) + k_{-1} (1 - A_2 - C_2) \times \exp(1 - A_2 - C_2)^{1/2} + q_0 A_{20} - qA_2 = 0, \quad (1.9)$$

$$k_2 (1 - A_2 - C_2) \exp(1 - A_2 - C_2)^{1/2} - k_{-2} C_2^2 \times \exp(C_2^{3/8}) + q_0 C_{20} - qC_2 = 0. \quad (1.10)$$

Решения этой системы по формулам (9) с использованием (10) приведены в табл. 1. Из табл. 1 следует, что для степенных функций неидеальности решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений являются интервалы $k_1 \in [0.8563, 1.0001]$, $k_{-1} \in [1.0001, 1.2498]$, $k_2 \in [0.6333, 0.9999]$, $k_{-2} \in [0.6070, 0.9998]$. Как видно, найденные оценки согласуются с “истинными” значениями искомого констант, т.е. достаточно точны.

Для проверки устойчивости метода испытывались “жесткие” значения констант скоростей,

Таблица 1. Зависимость решений обратной задачи для реакции (II) со степенными функциями неидеальности (1.2) от уровня ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	1.0001	1.0001	0.9999	0.9998	0.0063
1	0.9896	1.0101	0.9732	0.9718	1.0372
2	0.9796	1.0203	0.9478	0.9450	2.0276
3	0.9699	1.0308	0.9236	0.9193	2.9790
4	0.9605	1.0414	0.9004	0.8948	3.8942
5	0.9516	1.0523	0.8783	0.8712	4.7758
10	0.9118	1.1107	0.7805	0.7667	8.7551
15	0.8802	1.1761	0.7003	0.6801	12.1853
20	0.8563	1.2498	0.6333	0.6070	15.2465

что часто встречается на практике. Так, для $k_1^* = 1000$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 10$ решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений являются интервалы $k_1 \in [899.73.3, 1000.3]$, $k_{-1} \in [0.1002, 0.1218]$, $k_2 \in [0.3545, 1.0000]$, $k_{-2} \in [4.2379, 10.0000]$. Следовательно, и эти оценки находятся в хорошем согласии с “истинными” значениями искомого констант.

Пример 2. Пусть реакция (II) протекает по логарифмическому КЗ-2 вида (5):

$$f_A = \ln A, f_B = \ln B, f_C = \ln C, f_D = \ln D. \quad (2.1)$$

Тогда система вида (1.7)–(1.10) запишется

$$-k_1 A_1^2 + k_{-1} (1 - A_1 - C_1)^2 + q_0 A_{10} - qA_1 = 0, \quad (2.2)$$

$$k_2 (1 - A_1 - C_1)^2 - k_{-2} C_1^4 + q_0 C_{10} - qC_1 = 0, \quad (2.3)$$

$$-k_1 A_2^2 + k_{-1} (1 - A_2 - C_2)^2 + q_0 A_{20} - qA_2 = 0, \quad (2.4)$$

$$k_2 (1 - A_2 - C_2)^2 - k_{-2} C_2^4 + q_0 C_{20} - qC_2 = 0. \quad (2.5)$$

Выберем те же н. у., что и в примере 1, вычислим стационарные концентрации независимых реагентов $(A_1, C_1) = (0.6511, 0.0750)$, $(A_2, C_2) = (0.0438, 0.7422)$ и примем их за экспериментальные данные. Решения этой системы приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что для логарифмических функций неидеальности решения ОЗ с учетом 20% ошибок измерений заключены в интервалах $k_1 \in [0.5965, 1.0000]$, $k_{-1} \in [1.0001, 1.4092]$, $k_2 \in [0.7583, 1.0000]$, $k_{-2} \in [0.3237, 0.9999]$. Найденные оценки тоже достаточно точные, но немного хуже, чем в примере 1.

Для “жестких” значений констант скоростей, например, $k_1^* = 1000$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 10$, решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений были получены интервалы $k_1 \in [717.8854,$

Таблица 2. Зависимость решений обратной задачи для реакции (II) с логарифмическими функциями неидеальности (2.1) от уровня ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	1.0000	1.0001	1.0000	0.9999	0.0025
1	0.9721	1.0175	0.9857	0.9486	1.5681
2	0.9452	1.0351	0.9716	0.8996	3.0735
3	0.9193	1.0530	0.9578	0.8530	4.5214
4	0.8943	1.0713	0.9443	0.8086	5.9149
5	0.8702	1.0898	0.9310	0.7664	7.2574
10	0.7619	1.1874	0.8681	0.5830	13.3025
15	0.6716	1.2935	0.8108	0.4383	18.4624
20	0.5965	1.4092	0.7583	0.3237	22.9963

Таблица 3. Зависимость решений обратной задачи для реакции (II) со смешанными функциями неидеальности (3.1) от уровня ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	1.0004	1.0006	0.9993	0.9988	0.0397
1	0.9852	1.0122	0.9921	0.9653	1.0109
2	0.9704	1.0245	0.9857	0.9333	1.9577
3	0.9560	1.0376	0.9801	0.9026	2.8750
4	0.9421	1.0514	0.9753	0.8732	3.7656
5	0.9285	1.0661	0.9712	0.8450	4.6327
10	0.8664	1.1539	0.9618	0.7194	8.7228
15	0.8139	1.2739	0.9707	0.6149	12.7186
20	0.7713	1.4428	0.9991	0.5265	17.1869

Таблица 4. Зависимость решений обратной задачи для реакции (II), протекающей по идеальному закону действующих масс от уровня ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	2.2717	2.5155	2.5823	5.0840	120.1471
1	2.2464	2.5698	2.5668	4.9152	116.7315
2	2.2219	2.6266	2.5537	4.7541	113.5950
3	2.1981	2.6862	2.5426	4.6001	110.7329
4	2.1751	2.7486	2.5337	4.4527	108.1425
5	2.1529	2.8142	2.5268	4.3114	105.8225
10	2.0539	3.1983	2.5222	3.6858	98.3419
15	1.9763	3.7096	2.5669	3.1676	98.2628
20	1.9251	4.4228	2.6653	2.7292	107.0468

998.8193], $k_{-1} \in [0.0999, 0.1248]$, $k_2 \in [0.6404, 1.0001]$, $k_{-2} \in [4.1832, 10.0002]$, которые также согласуются с “истинными” значениями искомых констант, но хуже, чем в примере 1.

Пример 3. Пусть реакция (II) протекает по более сложному КЗ-3, учитывающему взаимное влияние реагентов с функциями неидеальности вида (7):

$$f_A = AB, f_B = AC, f_C = CB, f_D = DA. \quad (3.1)$$

Тогда система вида (1.7)–(1.10) запишется

$$-k_1 A_1 \exp(1 - C_1) + k_{-1}(1 - A_1 - C_1) \times \exp(A_1 + C_1) + q_0 A_{10} - q A_1 = 0, \quad (3.2)$$

$$k_2(1 - A_1 - C_1) \exp(A_1 + C_1) - k_{-2} C_1^2 \times \exp(1 + C_1) + q_0 C_{10} - q C_1 = 0, \quad (3.3)$$

$$-k_1 A_2 \exp(1 - C_2) + k_{-1}(1 - A_2 - C_2) \times \exp(A_2 + C_2) + q_0 A_{20} - q A_2 = 0, \quad (3.4)$$

$$k_2(1 - A_2 - C_2) \exp(A_2 + C_2) - k_{-2} C_2^2 \times \exp(1 + C_2) + q_0 C_{20} - q C_2 = 0. \quad (3.5)$$

Выберем те же н. у., что и в предыдущих примерах, вычислим стационарные концентрации независимых реагентов $(A_1, C_1) = (0.4919, 0.2659)$, $(A_2, C_2) = (0.2197, 0.4945)$, примем их за экспериментальные данные и решим эту систему (табл. 3).

Из табл. 3 следует, что для смешанных функций неидеальности решения ОЗ с учетом 20% ошибок измерений находятся в интервалах $k_1 \in [0.7713, 1.0004]$, $k_{-1} \in [1.0006, 1.4428]$, $k_2 \in [0.9618, 0.9993]$, $k_{-2} \in [0.5265, 0.9988]$. Найденные оценки тоже достаточно точные, однако хуже, чем в примере 1, но лучше, чем в примере 2.

Для “жестких” значений констант скоростей,

например, $k_1^* = 1000$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 10$, решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений были получены интервалы $k_1 \in [829.8772, 998.7673]$, $k_{-1} \in [0.0946, 0.0989]$, $k_2 \in [0.5560, 1.0000]$, $k_{-2} \in [5.3090, 10.0000]$. Эти интервалы согласуются с “истинными” значениями искомых констант.

Сравним решения ОЗ в предположении протекания реакции (II) по идеальному ЗДМ, рассчитанные по этим же экспериментальным данным (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что при использовании идеального ЗДМ решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений являются интервалы $k_1 \in [1.9251, 2.2717]$, $k_{-1} \in [2.5155, 2.5155]$, $k_2 \in [2.5222, 2.6653]$, $k_{-2} \in [2.7292, 2.7292]$, которые не согласуются с “истинными” значениями констант и даже не включают их.

Следовательно, применение КЗ со степенными функциями неидеальности позволяет получить наиболее точные оценки констант скоростей реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведен метод решения обратной задачи химической кинетики по стационарным экспериментальным данным, позволяющий определять значения констант скоростей химических реакций, протекающих по “неидеальным” кинетическим законам вида Марселина–Де Донде. Рассмотрены примеры, показывающие, что точность оценок констант скоростей химической реакции зависит от параметров “неидеальных” кинетических законов и уровня ошибок измерений экспериментальных данных, снятых в безградиентном реакторе. Установлено, что метод сохраняет хорошую устойчивость и точность решения обратной задачи с учетом неидеальности для уровня ошибок до 10–20%. При использовании идеального закона действующих масс точность решения обратной задачи значительно снижается и может стать неприемлемой.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
2. Погорелов А.Г. Обратные задачи нестационарной химической кинетики: Системный подход. Москва: Наука, 1988.
3. Морозов В.А., Гребенников А.И. Методы решения некорректно поставленных задач: алгоритмический аспект. Москва: Изд-во МГУ, 1992.
4. Денисов А.М. Введение в теорию обратных задач. Москва: Изд-во МГУ, 1994.
5. Исмагилова А.С., Спивак С.И. Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing, 2013.
6. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 9. DOI: 10.7868/s0207401x1610006x.
7. Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 783.
8. Кольцов Н.И. // Теор. основы хим. технол. 2020. Т. 54. № 5. С. 592. <https://doi.org/10.31857/S0040357120050115>
9. Marcelin R. // Ann. Phys. 1915. V. 3. № 9. P. 120.
10. Де Донде Т., Ван Руссельберг П. Термодинамическая теория сродства. Москва: Металлургия, 1984.
11. Van Rysselberghe P. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 640.
12. Пригожин И., Дефей П. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
13. Feinberg M. // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 46. № 1. P. 1.
14. Horn F., Jackson R. // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 13. № 7. P. 1024.
15. Bykov V.I., Gorban A.N., Dimitrov V.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. № 1. P. 19.
16. Bykov V.I., Gorban A.N., Yablonskii G.S. // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. № 3–4, P. 261.
17. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1239.
18. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986.
19. Быков В.И., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 1. С. 73.
20. Gorban A.N., Kolokoltsov V.N. // Math. Model. Natural Phenom. 2015. V. 10. № 5. С. 16.
21. Снаговский Ю.С. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 189.
22. Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинко М.Г. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031.
23. Zyskin A.G., Snagovskii Yu.S., Slinko M.G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 17. № 34. P. 257.
24. Товбин Ю.К., Черкасов А.В. // Теор. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 507.
25. Варфоломеев С.Д., Семенова Н.А., Быков В.И., Цыбенова С.Б. // Докл. Акад. наук. 2019. Т. 484. № 4. С. 441. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844441-446>
26. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23. <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040046>
27. Branco P.D., Yablonsky G., Marin G.B., Constaes D. // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 184. P. 25.
28. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 196. P. 384. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018/11.010>
29. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 756. <https://doi.org/10.1134/S045388119060042>
30. Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 482. <https://doi.org/10.31857/S045388112003017X>

Solution of the Inverse Problem by Stationary Data for Chemical Reactions with Non Ideal Kinetics

N. I. Kol'tsov*

¹*Faculty of Chemistry and Pharmaceutics, Ul'yanov Chuvash State University, Cheboksary, 428015 Russia*

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

A method has been developed for solving the inverse problem of chemical kinetics from stationary data for chemical reactions proceeding according to non ideal kinetic laws in an isothermal gradientless reactor. Examples estimation of the rates constants reaction stages for different from the law of action masses kinetic laws of the form Marceline—De Donde are given. The results obtained expand the understanding of the possibility of solving the inverse problem chemical kinetics by stationary data taking into account the influence of non ideal factors.

Keywords: chemical reactions, stationary experiments, non ideal kinetics, inverse problem, rate constants, gradientless reactor

УДК 541.124/128

МНОГОРЕАГЕНТНЫЕ АВТОНОМНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ИНВАРИАНТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. Н. И. Кольцов^а, *^аФГБОУ 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 12.11.2020 г.

После доработки 09.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Установлены новые точные многореагентные автономные кинетические инварианты для химических реакций, протекающих в безградиентном изотермическом реакторе. Инварианты представляют собой независимые от времени комбинации кинетических параметров реакции и концентраций двух и более реагентов. Такие инварианты сохраняют постоянные значения в ходе реакции. Приведены примеры определения инвариантов в закрытых и открытых безградиентных реакторах.

Ключевые слова: химическая кинетика, нестационарные эксперименты, многореагентные инварианты, безградиентный изотермический реактор

DOI: 10.31857/S0453881121040067

ВВЕДЕНИЕ

Автономные кинетические инварианты представляют собой независимые от времени комбинации нестационарных концентраций реагентов с кинетическими параметрами химических реакций. Они являются нестехиометрическими законами сохранения (ЗС) и могут использоваться для экспериментальной проверки механизмов химических реакций. Такие инварианты делятся на одно-, двух- и многореагентные и обнаруживаются с помощью одного [1–3], двух [4–8] или любого (одного и более) числа [9, 10] нестационарных экспериментов. Первые найденные кинетические многореагентные инварианты базировались на данных одного эксперимента и концентрациях всех участвующих в реакции реагентов. Недавно были установлены многореагентные нестехиометрические инварианты на основе двух экспериментов с разными граничными взаимно-обратными (термодинамическими) начальными условиями (н. у.) [4–8]. Инварианты [1–8] применимы для любых линейных и некоторых нелинейных реакций в закрытых системах. В работах [9, 10] изложен метод построения однореагентных инвариантов на основе нескольких нестационарных экспериментов с любыми (не обязательно-

но граничными) н. у. для линейных и нелинейных реакций не только в закрытых, но и открытых системах. Другие виды точных кинетических инвариантов в настоящее время неизвестны, и установление новых автономных инвариантов продолжает оставаться актуальной задачей химической кинетики. Ниже описаны новые автономные многореагентные кинетические инварианты, которые могут быть найдены в химических реакциях на основе одного или нескольких нестационарных экспериментов с любыми н. у. с помощью предлагаемого в представленной работе подхода.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через s элементарных стадий

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

где a_{ij} , a_{-ij} – стехиометрические коэффициенты веществ \mathbf{A}_j в стадии i ; n – число реагентов. Динамика этой реакции в безградиентном изотермическом реакторе описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ)

$$A_j(t)' = \sum (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (1)$$

Обозначения: ОДУ – обыкновенные дифференциальные уравнения, н. у. – начальные условия, с. ч. – собственные числа, ЗС – законы сохранения; СЗН – стехиометрические законы сохранения; КЗС – кинетические законы сохранения.

где $A_j(t)$ – концентрации реагентов A_j , мол. доли; t – время, с; $A_{0j} = A_j(0)$ – 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, 1/с; k_i и k_{-i} – константы скоростей стадий, 1/с; q_0 и q – начальная и текущая скорости реакционного потока, 1/с. Построим многореагентные инварианты для линейных реакций при значениях кинетических параметров, отвечающих монотонной кинетике. Для таких реакций решение системы (1) запишется [9]:

$$A_j(t) = \sum C_{jk} \exp(\lambda_k t) + A_{j\infty}, \quad (2)$$

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

где C_{jk} – константы, зависящие от н. у., q_0 и q ; λ_k – различные собственные числа (с. ч.); $A_{j\infty}$ – стационарные концентрации реагентов. В закрытом реакторе ($q = q_0 = 0$) эти решения связаны N стехиометрическими законами сохранения (СЗС)

$$\sum \alpha_{mj} A_j = \sum \alpha_{mj} A_{0j} = \sum \alpha_{mj} A_{j\infty}, \quad (3)$$

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

где α_{mj} – константы, зависящие от стехиометрии стадий (I). В открытом реакторе ($q \neq 0$) все СЗС (3) нарушаются, но выполняются более общие неавтономные СЗС вида

$$q \sum \alpha_{mj} A_j = \sum \alpha_{mj} A_{0j} [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad (4)$$

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

Эти соотношения зависят от потоковой экспоненты $\exp(-qt)$, соответствующей с. ч. $\lambda_1 = -q$. В зависимости от значений скорости реакционного потока, рассмотрим три вида изотермических безградиентных реакторов – открытый, квазиоткрытый (квазизакрытый) и закрытый. При $q \neq q_0$ (открытый реактор) СЗ (4) позволяют выразить потоковую экспоненту через нестационарные концентрации и кинетические параметры реакции:

$$E_1 \equiv \exp(-qt) = \left[q \sum \alpha_{mj} A_j / \sum_j \beta_{mj} A_{0j} - q_0 \right] / (q - q_0), \quad (5)$$

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

Все остальные экспоненты находятся через эту экспоненту с помощью соотношений

$$E_k \equiv \exp(\lambda_k t) = [\exp(-qt)]^{-\lambda_k/q} = E_1^{-\lambda_k/q}, \quad k = 1, \dots, n. \quad (6)$$

Подстановка (5) в (2) позволяет исключить из них время и получить n различных p -реагентных однокластерных инвариантов

$$I_{p1}(t) \equiv A_j - \sum C_{jk} E_k = A_{j\infty}, \quad j = 1, \dots, n. \quad (7)$$

Особенностью инвариантов (7) является то, что они определяются не только через нестационарные концентрации нескольких реагентов, но и через стационарные концентрации любого реагента, что удобно для экспериментальной проверки предполагаемого механизма реакции.

При $q = q_0 \neq 0$ (квазиоткрытый/квазизакрытый реактор) или $q = q_0 = 0$ (закрытый реактор) соотношения (5)–(7) неприменимы, и исключить время из выражений (2) можно с помощью дополнительных нестационарных экспериментов с другими н. у. [9, 10]. Проведем первую пару таких экспериментов и запишем для них решения (2):

$$A_{j1} = \sum C_{jk,1} \exp(\lambda_k t) + A_{j1\infty}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (8)$$

$$A_{j2} = \sum C_{jk,2} \exp(\lambda_k t) + A_{j2\infty}, \quad j = 1, \dots, n. \quad (9)$$

Если первый эксперимент этой пары провести с н. у.

$$C_{jk,1} = 0, \quad k \neq k_1 \text{ и } C_{j k_1, 1} \neq 0, \quad (10)$$

а второй – с любыми н. у., то любая кинетическая экспонента выражается из (8) через концентрации, кинетические параметры реакции и н. у. n способами

$$E_1 \equiv \exp(\lambda_{k_1} t) = (A_{j1} - A_{j1\infty}) / C_{j1, k_1}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (11)$$

$$E_k \equiv \exp(\lambda_k t) = [\exp(\lambda_{k_1} t)]^{\lambda_k / \lambda_{k_1}} = [(A_{j1} - A_{j1\infty}) / C_{j1, k_1}]^{\lambda_k / \lambda_{k_1}}, \quad j = 1, \dots, n. \quad (12)$$

Если номера реагентов в (8)–(12) изменять синхронно, то подстановка (11), (12) в (9) дает n однореагентных двухэкспериментных инвариантов

$$I_{12}(t) \equiv A_{j2} - \sum C_{jk,2} E_k = A_{j2\infty}, \quad j = 1, \dots, n. \quad (13)$$

Если же в соотношениях (11), (12) перебирать все возможные различные сочетания номеров реагентов, то подстановка их в соответствующие соотношения (9) дает до n^2 новых типов автономных p -реагентных двухэкспериментных кинетических инвариантов

$$I_{p2}(t) \equiv A_{j2} - \sum C_{jk,2} E_k = F_{p2}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (14)$$

где F_p – константы, зависящие от сочетаний реагентов, кинетических параметров и н. у. Описанный процесс можно продолжить несколькими способами. Например, проведем вторую пару экспериментов, оставя первое н. у. таким же (10), но заменяя второе н. у. на третье (произвольное). Запишем решения (2) для этой пары экспериментов

$$A_{j1} = \sum C_{j, k_1} \exp(\lambda_{k_1} t) + A_{j1\infty}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (15)$$

$$A_{j3} = \sum C_{j, k_3} \exp(\lambda_{k_3} t) + A_{j3\infty}, \quad j = 1, \dots, n. \quad (16)$$

Эти соотношения дают еще n однореагентных двухэкспериментных инвариантов

$$I_{13}(t) \equiv A_{j3} - \sum C_{jk,3} E_k = A_{j3\infty}, \quad j = 1, \dots, n \quad (17)$$

и до n^2 других автономных p -реагентных двухэкспериментных кинетических инвариантов

$$I_{p3}(t) \equiv A_{j3} - \sum C_{jk,3} E_k = F_{p3}, \quad j = 1, \dots, n. \quad (18)$$

Аналогичные инварианты получаются, если выбрать другие н. у. (10) для первого эксперимента и варьировать н. у. последующих экспериментов. В общем виде автономные p -реагентные m -экспериментные кинетические инварианты можно записать так:

$$I_{pm}(t) \equiv A_{jm} - \sum C_{jk,m} E_k = F_{pm}, \quad j = 1, \dots, n. \quad (19)$$

Многореагентные инварианты вида (19) выражают новые типы нестационарных кинетических законов сохранения (КЗС), не описанные ранее в литературе. Они раскрывают неочевидные связи между концентрациями различных реагентов, измеренными в экспериментах с разными н. у., и кинетическими параметрами реакции. На графиках зависимостей “концентрация–время” такие сложные связи наблюдаются в виде простых горизонтальных линий (с учетом погрешностей измерений). Это свойство отличает их от других нестационарных кинетических зависимостей, в первую очередь, хорошо известных СЗС, и позволяет экспериментально (визуально) проверять гипотезы о предполагаемых механизмах химических реакций. Аналогично конструируются многореагентные инварианты для любых линейных и нелинейных реакций [10], допускающих точные решения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример 1. Рассмотрим последовательную реакцию



динамика которой в безградиентном изотермическом реакторе описывается ОДУ вида (1)

$$\begin{aligned} A' &= -k_1 A + k_{-1} B + q_0 A_0 - qA, \\ B' &= k_1 A - k_{-1} B - k_2 B + k_{-2} C + q_0 B_0 - qB, \\ C' &= k_2 B - k_{-2} C + q_0 C_0 - qC. \end{aligned} \quad (1.1)$$

В закрытом ($q = q_0 = 0$) и квазиоткрытом/квазизакрытом ($q = q_0 \neq 0$) реакторах для реакции (II) выполняется СЗС (3) $A + B + C = 1$. Зададим значения констант, например, $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, тогда $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = -3$, $A_\infty = C_\infty = 1/3$ и решения (2) системы (1.1) запишутся

$$\begin{aligned} A &= (A_0 - C_0) \exp(-t)/2 + \\ &+ (A_0/2 + C_0/2 - 1/3) \exp(-3t) + 1/3, \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$\begin{aligned} C &= (C_0 - A_0) \exp(-t)/2 + \\ &+ (A_0/2 + C_0/2 - 1/3) \exp(-3t) + 1/3. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Для закрытого реактора соотношения (5)–(7) неприменимы, и одного эксперимента для определения мультиреагентных инвариантов недостаточно. Воспользуемся соотношениями (8)–(19) и проведем два эксперимента на их основе. Выберем н. у. для первого эксперимента согласно (10), например, $A_{01} = 0$, $B_{01} = 1/3$, $C_{01} = 2/3$, а для второго эксперимента – произвольно, например, $A_{02} = 2/3$, $B_{02} = 0$, $C_{02} = 1/3$. Тогда $A_{1\infty} = A_{2\infty} = C_{1\infty} = C_{2\infty} = 1/3$ и решения (1.2)–(1.3) в виде (8)–(9) примут вид

$$\begin{aligned} A_1 &= -1/3 \exp(-t) + 1/3, \\ C_1 &= 1/3 \exp(-t) + 1/3, \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} A_2 &= 1/6 \exp(-t) + 1/6 \exp(-3t) + 1/3, \\ C_2 &= -1/6 \exp(-t) + 1/6 \exp(-3t) + 1/3. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Из (1.4) следуют соотношения

$$\begin{aligned} \exp(-t) &= 1 - 3A_1 = 3C_1 - 1, \\ \exp(-3t) &= \exp^3(-t) = \\ &= (1 - 3A_1)^3 = (3C_1 - 1)^3. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Подставим (1.6) в (1.5) и найдем инварианты: два однореагентных двухэкспериментных

$$\begin{aligned} I_{12}(t) &\equiv 6A_2 - (1 - 3A_1) - (1 - 3A_1)^3 = \\ &= 6C_2 + (3C_1 - 1) - (3C_1 - 1)^3 = 2 \end{aligned} \quad (1.7)$$

и четыре двухреагентных двухэкспериментных

$$\begin{aligned} I_{22}(t) &\equiv 6A_2 - (3C_1 - 1) - (3C_1 - 1)^3 = \\ &= 6C_2 + (1 - 3A_1) - (1 - 3A_1)^3 = \\ &= 6A_2 - (1 - 3A_1) - (3C_1 - 1)^3 = \\ &= 6C_2 + (3C_1 - 1) - (1 - 3A_1)^3 = 2. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Многореагентные инварианты (1.8) выражают новые локальные нестационарные КЗС, которые ранее в литературе не были описаны. Временные зависимости инвариантов (1.8) и концентраций реагентов для реакции (II) в закрытом реакторе приведены на рис. 1. Здесь горизонтальная линия соответствует сразу четырем двухреагентным инвариантам, которые выражаются любыми из соотношений (1.8). Если при исследовании реакции (II) с учетом ошибок измерений наблюдаются такие линии, то ее предполагаемый механизм согласуется со всеми гипотезами, использованными в модели (1.1). Если при тех же н. у. первого эксперимента $A_{01} = 0$, $B_{01} = 1/3$, $C_{01} = 2/3$ выбирать другие н. у. для третьего и последующих экспериментов, например, $A_{03} = 1/3$, $B_{03} = 0$, $C_{03} = 2/3$ или $A_{04} = 1/4$, $B_{04} = 0$, $C_{04} = 3/4$, то для каждой пары экспериментов можно найти еще столько же опи-

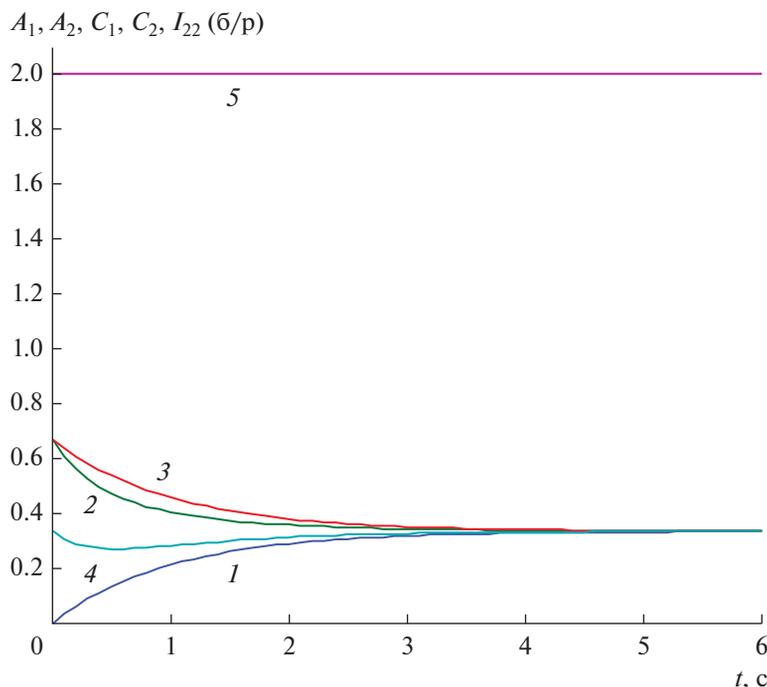


Рис. 1. Концентрации реагентов А и С реакции (II) в двух экспериментах закрытого реактора и двухреагентные инварианты (1.8): 1 – $A_1(t)$; 2 – $A_2(t)$; 3 – $C_1(t)$; 4 – $C_2(t)$; 5 – $I_{22}(t)$.

сываемых соотношениями (1.7)–(1.8) новых инвариантов и т.д. Если же взять другие н. у. и для первого эксперимента, например, $A_{01} = C_{01} = 1/2$, $B_{01} = 0$, то получим снова столько же новых инвариантов, сколько было найдено в предыдущих экспериментах.

В открытом реакторе $q \neq q_0$ соотношения (4)–(7) становятся уже применимыми и позволяют найти также и одноэкспериментные многореагентные инварианты. Например, при $q_0 = 1$, $q = 2$ и $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-1} = 1$, решения (2) системы (1.1) запишутся

$$A = C_{A1} \exp(\lambda_1 t) + C_{A2} \exp(\lambda_2 t) + C_{A3} \exp(\lambda_3 t) + A_{\infty}, \quad (1.9)$$

$$B = C_{B1} \exp(\lambda_1 t) + C_{B2} \exp(\lambda_2 t) + C_{B3} \exp(\lambda_3 t) + B_{\infty}, \quad (1.10)$$

$$C = C_{C1} \exp(\lambda_1 t) + C_{C2} \exp(\lambda_2 t) + C_{C3} \exp(\lambda_3 t) + C_{\infty}, \quad (1.11)$$

где $\lambda_1 = -q$, $\lambda_2 = -1 - q$, $\lambda_3 = -3 - q$, $C_{A1} = 1/6 S_0$, $C_{A2} = 1/3(A_0 - C_0)$, $C_{A3} = 2/15 A_0 - 4/15 B_0 + 2/15 C_0$, $C_{B1} = 1/6 S_0$, $C_{B2} = 0$, $C_{B3} = 8/15 B_0 - 4/15 A_0 - 4/15 C_0$, $C_{C1} = 1/6 S_0$, $C_{C2} = 1/3(C_0 - A_0)$, $C_{C3} = 2/15 A_0 - 4/15 B_0 + 2/15 C_0$, $S_0 = A_0 + B_0 + C_0$, $A_{\infty} = 11/30 A_0 + 1/10 B_0 + 1/30 C_0$, $B_{\infty} = 1/10 A_0 + 3/10 B_0 + 1/10 C_0$, $C_{\infty} = 1/30 A_0 + 1/10 B_0 + 11/30 C_0$. Неавтономный ЗС (4) примет вид

$$A + B + C = \exp(\lambda_1 t) (S_0 - q_0 S_0 / q) + q_0 S_0 / q, \quad (1.12)$$

а выражения (5), (6) соответственно запишутся

$$E_1 \equiv \exp(-qt) = [(A + B + C) - q_0 S_0 / q] / (S_0 - q_0 S_0 / q), \quad (1.13)$$

$$E_2 \equiv \exp(\lambda_2 t) = E_1^{-\lambda_2 / q}, \quad E_3 \equiv \exp(\lambda_3 t) = E_1^{-\lambda_3 / q}. \quad (1.14)$$

Соотношения (1.9)–(1.14) дают три трехреагентных одноэкспериментных инварианта (7):

$$I_{31,1}(t) \equiv A - C_{A1} E_1 - C_{A2} E_2 - C_{A3} E_3 = A_{\infty}, \quad (1.15)$$

$$I_{31,2}(t) \equiv B - C_{B1} E_1 - C_{B2} E_2 - C_{B3} E_3 = B_{\infty}, \quad (1.16)$$

$$I_{31,3}(t) \equiv C - C_{C1} E_1 - C_{C2} E_2 - C_{C3} E_3 = C_{\infty}. \quad (1.17)$$

Эти инварианты не зависят от времени, т.к. определяются стационарными концентрациями реагентов и реализуются в одном нестационарном эксперименте при любых скоростях реакционного потока и н. у. (рис. 2).

Три горизонтальных линии на рис. 2 описывают три инварианта (1.15)–(1.17), которые наблюдаются в одном эксперименте с н. у. $A_0 = 1$, $B_0 = 0$, $C_0 = 0$ при стационарных концентрациях $A_{\infty} = 11/30$, $B_{\infty} = 1/10$, $C_{\infty} = 1/30$ и визуально легко проверяются.

Пример 2. Рассмотрим параллельную реакцию

$$1) \text{ A} = \text{B}, \quad 2) \text{ A} = \text{C}. \quad (III)$$

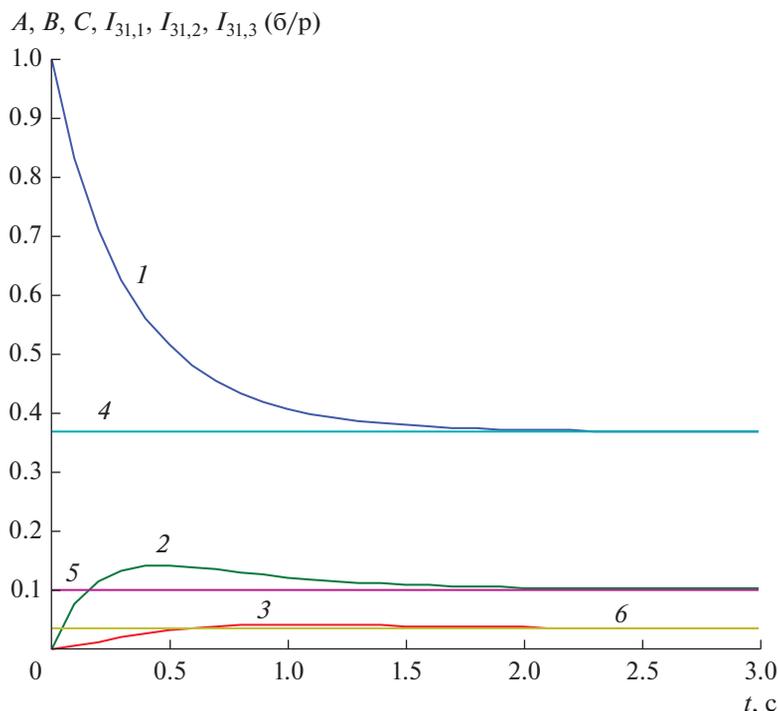


Рис. 2. Концентрации реагентов А, В и С реакции (II) в одном эксперименте открытого реактора и трехреагентные инварианты (1.15)–(1.17): 1 – $A(t)$; 2 – $B(t)$; 3 – $C(t)$; 4 – $I_{31,1}(t)$, 5 – $I_{31,2}(t)$, 6 – $I_{31,3}(t)$.

Эта реакция в закрытом реакторе с учетом СЗС $A + B + C = 1$ описывается ОДУ

$$\begin{aligned} A' &= -k_1 A + k_{-1}(1 - A - C) - k_2 A + k_{-2} C, \\ C' &= k_2(1 - A - C) - k_{-2} C. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Решения ОДУ (2.1) при значениях констант скоростей $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$ запишутся

$$A = (A_0 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3, \quad (2.2)$$

$$C = (C_0 - A_0)\exp(-2t) + (A_0 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (2.3)$$

Для двух н. у. $A_{01} = 0$, $C_{01} = 2/3$ и $A_{02} = 2/3$, $C_{02} = 1/3$ эти решения примут вид

$$\begin{aligned} A_1 &= -1/3 \exp(-3t) + 1/3, \\ A_2 &= 1/3 \exp(-3t) + 1/3, \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} C_1 &= 2\exp(-2t)/3 - \exp(-3t)/3 + 1/3, \\ C_2 &= -\exp(-2t)/3 + \exp(-3t)/3 + 1/3. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Из (2.4) следуют соотношения

$$\begin{aligned} \exp(-3t) &= 1 - 3A_1 = 3A_2 - 1, \\ \exp(-2t) &= \exp^{2/3}(-3t) = \\ &= (1 - 3A_1)^{2/3} = (3A_2 - 1)^{2/3}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Подставив (2.6) в (2.5), найдем инварианты: один одnoreагентный двухэкспериментный

$$I_{12}(t) \equiv 3A_1 + 3A_2 = 2, \quad (2.7)$$

четыре двухреагентных двухэкспериментных

$$\begin{aligned} I_{22}(t) &\equiv 3C_1 - 2(3A_2 - 1)^{2/3} + 3A_2 - 1 = \\ &= 3C_2 + (1 - 3A_1)^{2/3} + 3A_1 - 1 = \\ &= 3C_1/2 + 3C_2 - 3A_2/2 = 3C_1/4 + \\ &\quad + 3C_2/2 + 3A_1/4 = 1, \end{aligned} \quad (2.8)$$

и два двухреагентных одноэкспериментных

$$\begin{aligned} I_{21}(t) &\equiv 3C_1 - 2(1 - 3A_1)^{2/3} + 1 - 3A_1 = \\ &= 3C_2 + (3A_2 - 1)^{2/3} + 1 - 3A_2 = 1. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Для реакции (III), как и для реакции (II), в открытом безградиентном реакторе могут быть найдены и одноэкспериментные многореагентные инварианты вида (7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены новые разновидности многореагентных автономных кинетических инвариантов химических реакций, которые можно наблюдать с помощью одного или нескольких нестационарных экспериментов в изотермическом безградиентном реакторе. Эти инварианты представляют собой комбинации концентраций реагентов и кинетических параметров реакции, которые могут быть использованы для идентификации механизмов химических реакций.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за полезные обсуждения работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prelle M.J., Singer M.F.* Elementary first integrals of differential equations / Proceedings of the 1981 ACM Symp. of Symbolic and Algebraic Computation. Snowbird Utah, August 5–7, 1981. P. 30.
2. *Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х.* // Журн. физ. хим. 1988. Т. 62. № 11. С. 3069. (*Alekseev B.V., Koltsov N.I., Fedotov V.Kh.* // Zhurn. fiz. khim. 1988. V. 62. № 11. P. 3069.)
3. *Патмар Э.С., Кольцов Н.И.* // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 1. С. 61. (*Patmar E.S., Kol'tsov N.I.* // Izvestiya vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya. 2008. V. 51. № 1. P. 61 (in Russ.))
4. *Яблонский Г.С.* // Теор. основы хим. технол. 2014. V. 48. № 5. P. 551. DOI: 10.7868/S0040357114050121. (*Yablonsky G.S.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 608.)
5. *Branco-Pinto D., Yablonsky G., Marin G., Constaes D.* // Entropy. 2015. V. 17. P. 6783.
6. *Branco P.D., Yablonsky G., Marin G.B., Constaes D.* // Chem. Eng. Sci. 2017. V. 158. P. 370. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2016.10.032>
7. *Peng B., Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B.* // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 191. P. 262. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2018.06.065>
8. *Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D.* // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 196. P. 384. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2018.11.010>
9. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 756. <https://doi.org/10.1134/S0453881119060042>. (*Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.* // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 6. P. 776.) <https://doi.org/10.1134/S0453881119060042>
10. *Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 482. <https://doi.org/10.31857/S045388112003017X>. (*Kol'tsov N.I.* // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 4. P. 530.) <https://doi.org/10.31857/S045388112003017X>

Multi-Reagent Autonomous Kinetic Invariants of Chemical Reactions

N. I. Kol'tsov*

¹*Faculty of Chemistry and Pharmaceutics, Ul'yanov Chuvash State University, Cheboksary, 428015 Russia*

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

New exact multi-reagent autonomous kinetic invariants for chemical reactions occurring in a gradientless isothermal reactor have been established. Invariants are time-independent combinations of reaction kinetic parameters and concentrations of two or more reagents. Such invariants keep constant values during the reaction. Examples of determining invariants in closed and open gradientless reactors are given.

Keywords: chemical kinetics, nonstationary experiments, multi-reagent invariants, gradientless isothermal reactor

УДК 541.124:546.262:547.53:547.216

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЭМИССИЮ CO, CO₂ И ПРЕКУРСОРОВ САЖИ ИЗ ПЛАМЕН СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСАНА И БЕНЗОЛА

© 2021 г. I. Ferhoun^{a, b}, M. Guemini^{b, c, *}, Y. Rezgui^{b, c}

^aFaculty of Applied Sciences, Department of Process Engineering, Kasdi Merbah University, Ouargla, Ghardaia Road, B.P.511, 30000 Algeria

^bFaculty of Sciences and Applied Sciences, Department of Process Engineering, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Constantine Road, B.P.358, 04000 Algeria

^cLaboratory of Applied Chemistry and Technology of Materials, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Constantine Road, B.P.358, 04000 Algeria

*e-mail: m_guemini@yahoo.fr

Поступила в редакцию 15.06.2020 г.

После доработки 22.11.2020 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Проведено сравнение кинетических моделей горения двух циклических углеводородов, имеющих одинаковое количество атомов углерода и разную химическую структуру (циклогексан и бензол), с применением расчетной программы PREMIX, разработанной на основе формализма CHEMKIN II. Расчеты выполняли для трех соотношений эквивалентов ($\Phi = 0.8, 1$ и 1.8) предварительно смешанных ламинарных пламен *цикло*-C₆H₁₂/воздух и C₆H₆/воздух с использованием двух ранее проверенных и опубликованных моделей. Найдено, что ароматизация играет первостепенную роль в реакциях образования/разрушения загрязнителей. Результаты моделирования показали, что при сгорании бензола образуются более высокие концентрации CO, CO₂, C₂H₂, C₃H₃ и C₅H₅ по сравнению с циклогексаном. Одной из основных целей настоящей работы было получение надежных данных о влиянии структуры топлива на образование CO и CO₂, а также на механизмы формирования прекурсоров сажи. Эта цель была достигнута при анализе путей реакции, что позволило предложить подробные кинетические схемы, объясняющие пути образования или уничтожения всех загрязнителей, выделяющихся из двух исследованных видов топлива.

Ключевые слова: циклогексан, бензол, CO_x, прекурсоры сажи, горение, кинетическое моделирование

DOI: 10.31857/S045388112104002X

Effect of the Chemical Structure of Hydrocarbons on the Emissions of CO, CO₂ and Soot Precursors Issued from Cyclohexane and Benzene Premixed Flames

I. Ferhoun^{1,2}, M. Guemini^{2,3,*}, and Y. Rezgui^{2,3}

¹*Faculty of Applied Sciences, Department of Process Engineering, Kasdi Merbah University, Ouargla, Ghardaia Road, B.P.511, 30000 Algeria*

²*Faculty of Sciences and Applied Sciences, Department of Process Engineering, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Constantine Road, B.P.358, 04000 Algeria*

³*Laboratory of Applied Chemistry and Technology of Materials, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Constantine Road, B.P.358, 04000 Algeria*

*e-mail: m_guemini@yahoo.fr

A kinetic modeling comparative study of the combustion of two cyclic hydrocarbons having the same number of carbon atoms and a different chemical structure (cyclohexane and benzene) was carried out using the PREMIX calculation code developed around the CHEMKIN II formalism, under the conditions of three equivalence ratios ($\Phi = 0.8, 1$ and 1.8) of cycloC₆H₁₂/air and C₆H₆/air premixed laminar flames, using two previously validated and published models. It has been found that aromatization played a primordial role in the formation/depletion reactions of pollutants. The modeling results indicated that the combustion of benzene produced high concentrations of CO, CO₂, C₂H₂, C₃H₃ and C₅H₅ as compared to cyclohexane. In addition, one of the main objectives of this study was to obtain a good understanding of the effect of fuel structure on CO, CO₂ production as well as on the formation mechanisms of soot precursors. This goal was achieved by analysing the reaction pathways, which allowed us to proposedetailed kinetic schemes explaining the formation or depletion paths of each pollutant issued from the two investigated fuels.

Keywords: cyclohexane, benzene, CO_x, soot precursors, combustion, kinetic modeling

УДК 541.127:546.3–123.542.953*943:534.222.2:543.422

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ Cr + O₂ + M → CrO₂ + M И Cr + O₂ → CrO + O

© 2021 г. П. А. Власов^а, А. Е. Плоскирев^а, В. Н. Смирнов^а, *^аФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: vns1951@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.01.2021 г.

После доработки 18.03.2021 г.

Принята к публикации 02.04.2021 г.

На основе нового метода обработки экспериментальных данных определены константы скоростей взаимодействия атомов хрома с молекулярным кислородом по двум возможным каналам, рекомбинационному и обменному: Cr + O₂ + M → CrO₂ + M (I) и Cr + O₂ → CrO + O (II). Полученные результаты в совокупности с имеющимися литературными данными приводят к следующим выражениям для констант скорости рекомбинации в пределе низких давлений и обменной реакции:

$$k_{1,0}(300 < T < 2000 \text{ K}) = 3.7 \times 10^{18} \left(\frac{T}{1000}\right)^{-1.49}, \text{ см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1},$$

$$k_2(700 < T < 4000 \text{ K}) = 4.0 \times 10^{14} \left(\frac{T}{1000}\right)^{-0.32} \exp\left(-\frac{4480 \text{ K}}{T}\right) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

На основе $k_2(T)$ и константы равновесия для реакции (II) получено выражение для константы скорости обратной реакции:

$$k_{-2}(700 < T < 4000 \text{ K}) = 3.6 \times 10^{13} \left(\frac{T}{1000}\right)^{-0.64} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

Моделирование в рамках теории РРKM показывает, что для расчета константы скорости $k_{1,0}(T)$ недостаточно учитывать только основное электронное состояние молекулы CrO₂ – требуется включить также низколежащие возбужденные электронные состояния, вплоть до порога диссоциации. Сопоставление измеренных и расчетных температурных зависимостей показывает, что наилучшее согласие между ними достигается при средней порции энергии, передаваемой в деактивирующих столкновениях возбужденной молекулы CrO₂ с молекулами газа-разбавителя, равной $\Delta E = 2.8$ кДж/моль.

Ключевые слова: атомы Cr, молекулярный кислород, рекомбинация, обменная реакция, константы скорости, теория РРKM

DOI: 10.31857/S0453881121040134

1. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие атомов хрома с молекулярным кислородом в газовой фазе представляет значительный интерес как с точки зрения фундаментальных исследований реакционной способности [1, 2], так и для ряда приложений [3–8], например, для анализа образования и превращений соединений хрома при сжигании угля, промышленных и бытовых отходов [3–5], объяснения ингибирующего действия хрома на горение газов [6, 7], а также для создания моделей эпитаксиального роста пленок диоксида хрома [8].

Как и реакция Fe + O₂ [9], взаимодействие атома хрома с молекулой кислорода может происходить по двум каналам – рекомбинационному и обменному:



Насколько нам известно, константу скорости реакции (I) измеряли только в трех работах [10–12]. В работе [10] измерения проводили в статическом реакторе в диапазоне температур и давлений 298–323 К и 2–600 Торр соответственно. Заметных признаков протекания обменной реакции обна-

Сокращения: РРKM – теория Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса.

ружено не было, что вполне объяснимо, поскольку реакция (II) существенно эндотермична [13, 14].

В работе [11] эксперименты по взаимодействию атомов хрома с молекулярным кислородом осуществляли в быстропроточном реакторе в диапазоне температур и давлений 290–1510 К и 11–460 Торр соответственно. Экспериментальные данные были интерпретированы в рамках следующих предположений: 1) при температурах ниже 709 К реакция (II) не вносит существенного вклада в наблюдаемую константу скорости распада атомов хрома; 2) реакция (I) идет в переходной по давлению области. При более высоких температурах реакция (I) протекает в режиме низких давлений, поэтому наблюдаемая константа скорости была представлена авторами как сумма константы скорости реакции (I) умноженной на полную концентрацию и константы скорости реакции (II) (формула (6) в [11]). Это представление мы применили в настоящей работе для новой интерпретации данных из [11], результат которой, наряду с результатами из [10–12], был использован для сопоставления с предсказаниями описанной ниже модели для расчета константы скорости реакции (I) в пределе низких давлений.

В работе [12] взаимодействие атомов Cr с O₂ исследовали в ударной трубе, снабженной средствами атомно-абсорбционной регистрацией атомов хрома, в интервале температур 720–3550 К при полной плотности газа 2.8×10^{-6} моль/см³ и в области 720–980 К при 1.4×10^{-5} моль/см³. Константы скорости реакций (I) и (II) были получены с применением достаточно сложной процедуры, основанной на предположении, что при ~700 К вклад обменной реакции (II) пренебрежимо мал. При этой температуре с использованием переходных кривых были вычислены температурные зависимости констант скорости реакции (I) в пределе низких и высоких давлений и с помощью теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРKM) экстраполированы в область температур вплоть до 4000 К. Далее на основе этих температурных зависимостей в области 720–4000 К и метода переходных кривых была вычислена температурная зависимость константы скорости реакции (I) при полной плотности 2.8×10^{-6} моль/см³ и вычтена из температурной зависимости наблюдаемой (полной) константы скорости взаимодействия Cr с O₂ с тем, чтобы получить константу скорости обменной реакции (II).

Одним из неожиданных результатов упомянутых исследований было то, что константа скорости рекомбинации атомов Cr с O₂ в пределе низких давлений оказалась существенно выше, чем

для аналогичной реакции других атомов, включая атомы металлов (рис. 3 в [12]). В работе [12] сделано предположение, что это связано с большим числом низколежащих электронных термов, которые, складываясь вместе, создают высокую плотность колебательных уровней вблизи барьера диссоциации молекулы CrO₂, величина которой, согласно теории РРKM, пропорциональна константе скорости диссоциации (рекомбинации) в пределе низких давлений [15]. Однако в то время не было ни информации об этих электронных термах, ни подходящей модели для расчета их вклада. Впоследствии такие данные появились [16, 17], а в работе [9] была разработана модель для вычисления константы скорости в пределе низких давлений, учитывающая вклад электронных термов.

В настоящей работе рассчитана константа скорости реакции рекомбинации (I) в пределе низких давлений в рамках аддитивной модели, предложенной в [9], и проведено сопоставление результатов с имеющимися литературными данными. Кроме того, обработка результатов экспериментов из [12] с помощью нового метода позволила получить уточненные значения констант скорости реакций (I) и (II).

2. МОДЕЛЬ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ (I) И (–I) В ПРЕДЕЛЕ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЙ

Константу скорости реакции рекомбинации (I) находили по формуле

$$k_{1,0}(T) = k_{-1,0}(T)K_{1,\text{eq}}(T), \quad (1)$$

где $k_{-1,0}(T)$ – константа скорости обратной реакции и $K_{1,\text{eq}}(T)$ – константа равновесия. Выражение для $K_{1,\text{eq}}(T)$ имеет вид [13]:

$$K_{1,\text{eq}}(T) = (R_p T)^{-\Delta n} \exp\left(\frac{\Delta_r \Phi^\circ(T)}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ(0)}{RT}\right), \quad (2)$$

где $\Delta_r \Phi(T)$ и $\Delta_r H(0)$ – изменение приведенной энергии Гиббса при температуре T и изменение энтальпии при 0 К для реакции (I), R_p – универсальная газовая постоянная ($R_p = 82.057$ см³ атм моль⁻¹ К⁻¹), Δn – изменение числа молей ($\Delta n = -1$ для реакции (I)). $\Delta_r \Phi^\circ(T)$ и $\Delta_r H^\circ(0)$ для реакции (I) рассчитывали по формулам

$$\begin{aligned} \Delta_r \Phi^\circ(T) &= \Phi^\circ(\text{CrO}_2, T) - \Phi^\circ(\text{Cr}, T) - \Phi^\circ(\text{O}_2, T), \\ \Delta_r H^\circ(T) &= H^\circ(\text{CrO}_2, T) - H^\circ(\text{Cr}, T) - H^\circ(\text{O}_2, T). \end{aligned}$$

Величины $\Phi^\circ(\text{Cr}, T)$ и $\Phi^\circ(\text{O}_2, T)$ взяты из [13, 14].

Константу скорости диссоциации CrO₂ в пределе низких давлений находили по формуле [15]

$$k_{-1,0}(T) = \beta_c k_{-1,\text{sc}}(T), \quad (3)$$

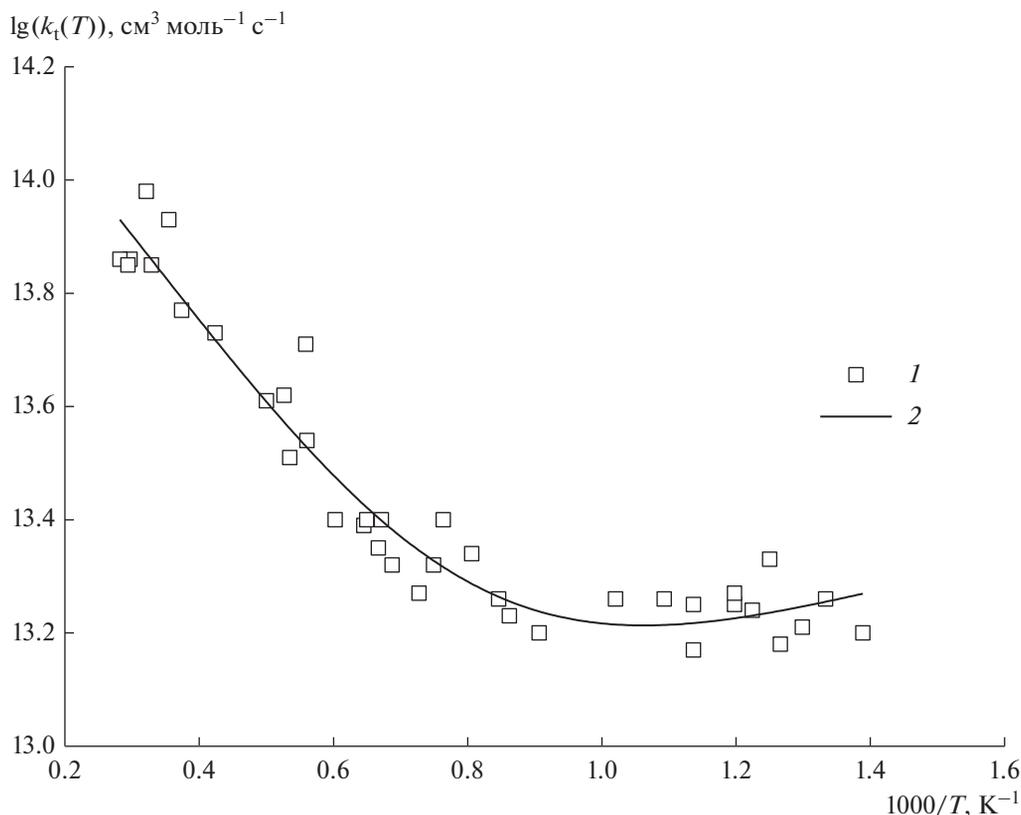


Рис. 1. Температурная зависимость суммарной константы скорости расхождения атомов Cr в реакциях (I) и (II), $k_t(T)$, построенная на основе данных из [12]: 1 – экспериментальные точки, 2 – аппроксимация функциональной зависимостью (10).

где β_c – коэффициент эффективности передачи энергии при столкновениях, $k_{-1,sc}$ – константа скорости диссоциации в пределе сильных столкновений.

Расчет константы скорости диссоциации молекулы CrO_2 в пределе сильных столкновений представляет достаточно сложную задачу из-за необходимости учета большого числа низколежащих возбужденных электронных уровней. Экспериментальная информация о молекулярных параметрах CrO_2 весьма ограничена: измерены только некоторые колебательные частоты молекул OCrO и CrOO в криогенных матрицах [16]. С другой стороны, квантово-химические расчеты показывают, что молекула CrO_2 существует в виде трех изомеров: оксо- (OCrO), пероксо- ($\text{Cr}(\text{O}_2)$, циклическая структура) и суперпероксо-формы (CrOO), каждый из которых имеет сложную систему вложенных электронных термов [16, 17].

Согласно [9] $k_{-1,sc}$ может быть представлена как сумма вкладов от индивидуальных электронных состояний:

$$k_{-1,sc}(T) = \sum_{i=1}^l k_{-1,sc,i}(T), \quad (4)$$

$$k_{-1,sc,i} = Z_{LJ}RT \times \frac{M_i Q_{r,i}(T) \rho_{v,i}(E_0 - E_i) F_{r,i}(T) F_{E,i}(T) F_{anh}}{\sum_{i=1}^l M_i Q_{v,i}(T) Q_{r,i}(T) \exp(-E_i/RT)} \times \exp(-E_0/RT), \quad (5)$$

где i – номер электронного состояния, l – число учитываемых электронных состояний, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, E_0 – барьер диссоциации, а E_i – энергия, $\rho_{v,i}(E_0 - E_i)$ – плотность колебательных уровней вблизи барьера диссоциации, $F_{r,i}(T)$ – вращательный фактор, $F_{E,i}$ – энергетический фактор, F_{anh} – поправка на ангармонизм, $Q_{v,i}(T)$ – колебательная статистическая сумма, M_i – мультиплетность, $Q_{r,i}(T)$ – вращательная статистическая сумма i -го электронного состояния. Величины $Q_{v,i}(T)$ и $Q_{r,i}(T)$ определяли стандартным образом [13]. Фактор частоты газокинетических столкновений Z_{LJ} рассчитывали по формуле [15]

$$Z_{LJ} = N_A \pi \sigma^2 \left(\frac{8kT}{\mu} \right)^{0.5} [0.7 + 0.52 \lg(kT/\epsilon)]^{-1}, \quad (6)$$

где N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, μ – приведенная молекулярная масса партнеров по столкновению, $\text{CrO}_2\text{-Ar}$. Значения параметров потенциала Леннарда–Джонса, σ и ϵ , взяты из работы [10]: $\sigma(\text{CrO}_2\text{-Ar}) = 5.0 \text{ \AA}$, $\epsilon(\text{CrO}_2\text{-Ar})/k = 400 \text{ K}$.

Коэффициент эффективности передачи энергии при столкновениях вычисляли по формуле, полученной из выражения, представленного в [15]:

$$\beta_c = \left\{ \left[\left(\frac{\Delta E}{2RTF_E} \right)^2 + \frac{\Delta E}{RTF_E} \right]^{0.5} - \frac{\Delta E}{2RTF_E} \right\}^2, \quad (7)$$

где $\langle \Delta E \rangle$ – средняя порция энергии, передаваемая во всех столкновительных переходах (вниз и вверх); остальные обозначения смотри выше. Энергетический фактор F_E в выражении (7) был представлен как сумма значений $F_{E,i}$, взвешенных по удельным вкладам электронных состояний в константу скорости диссоциации в пределе сильных столкновений:

$$F_E = \frac{\sum_{i=1}^l F_{E,i} k_{-1,sc,i}(T)}{k_{-1,sc}(T)}. \quad (8)$$

Поправку на ангармонизм в выражении (5) рассчитывали по формуле [15]:

$$F_{\text{anh}} = \left(\frac{s-1}{s-1.5} \right)^m, \quad (9)$$

где s – полное число осцилляторов и m – число осцилляторов Морзе. Применительно к исследуемой системе, $m = 3$ для OSrO и $m = 2$ для $\text{Cr}(\text{O}_2)$ и CrOO .

Следует отметить, что данную модель следует рассматривать как первое приближение, поскольку остается неясным, как различные изомеры CrO_2 и их электронные состояния взаимодействуют друг с другом при высоких энергиях возбуждения, в частности, вблизи барьера диссоциации, и какова результирующая структура энергетических уровней в этой области. Кроме того, большинство молекулярных параметров, а именно, все параметры электронно-возбужденных состояний, находят из расчетов, при этом результат существенно зависит как от квантово-химического метода, так и базисного набора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось во введении, температурная зависимость $k_{1,0}(T)$, представленная в работе [12], была получена достаточно сложным путем. Кроме того, данные, приведенные в [12] для высоких давлений, демонстрируют значительный разброс. Это побудило нас попытаться найти альтернативный, более простой подход к определению констант скорости реакций (I) и (II). С этой целью, как и в работе [11], суммарная (наблюдаемая) константа скорости расщепления атомов хрома в реакции с молекулярным кислородом, измеренная в [12] при низкой полной концентрации газовой смеси ($[M] = 2.8 \times 10^{-6} \text{ моль/см}^3$), была представлена суммой

$$k_t(T) = k_{1,0}(T)[M] + k_2(T) \quad (10)$$

с $k_{1,0}(T)$ и $k_2(T)$ в виде

$$k_{1,0}(T) = A_1 \left(\frac{T}{1000} \right)^{n_1}, \quad (11)$$

$$k_2(T) = A_2 \left(\frac{T}{1000} \right)^{n_2} \exp \left(-\frac{\Delta_{r2} H^\circ(0 \text{ K})}{RT} \right), \quad (12)$$

где A_1 , A_2 , n_1 и n_2 – константы; $\Delta_{r2} H^\circ(0 \text{ K})$ – изменение энтальпии в реакции (II) при 0 K (37.385 кДж/моль [13, 14]). Аппроксимация выражением (10) экспериментально измеренной температурной зависимости $k_t(T)$, показанной на рис. 1, дала следующие значения параметров для интервала 700–4000 K: $A_1 = 4.3 \times 10^{18} \text{ см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $n_1 = -1.17$; $A_2 = 3.9 \times 10^{14} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $n_2 = -0.22$.

На рис. 2 показана температурная зависимость константы скорости реакции рекомбинации (I) в пределе низких давлений, полученная в настоящей работе из экспериментальных данных, приведенных в [12], с помощью вышеописанного метода, и соответствующие литературные данные. Показаны также теоретические температурные зависимости этой константы скорости, рассчитанные при различных значениях средней порции энергии, передаваемой во всех столкновительных переходах. Как видно из рис. 2, экспериментальная температурная зависимость $k_{1,0}(T)$ (кривая 4), найденная в настоящей работе, находится в хорошем согласии с результатами измерений из работ [10] и [11] (кривые 1, 2). В тоже время температурная зависимость $k_{1,0}(T)$, определенная в [12] с помощью сложной процедуры (кривая 3), существенно отличается от остальных – как экспериментальных, так и теоретических.

Обобщающая зависимость для результатов настоящей работы и данных из [10] и [11] (кривая 5) описывается формулой (11) с $A_1 = 3.7 \times 10^{18} \text{ см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $n_1 = -1.49$.

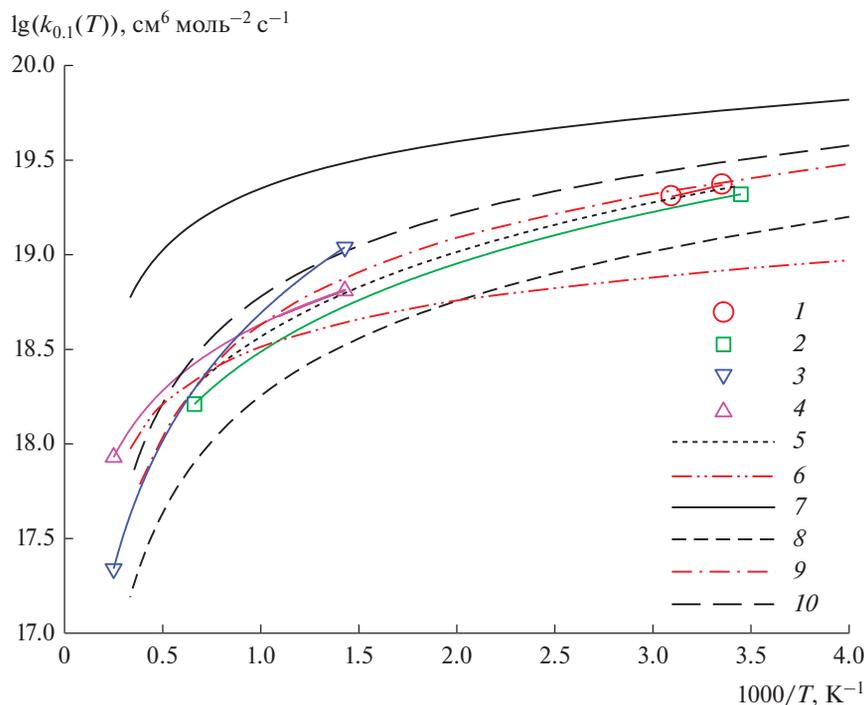


Рис. 2. Температурные зависимости константы скорости рекомбинации атомов Sr с O_2 (реакция (I)) в пределе низких давлений. Эксперимент: 1, 2, 3 – данные из [10], [11] и [12] соответственно; 4 – получена в настоящей работе из экспериментальных результатов, представленных в [12] (формула (11) с $A_1 = 4.3 \times 10^{18} \text{ см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $n_1 = -1.17$); 5 – обобщающая зависимость для результатов настоящей работы и данных из [10] и [11] (формула (11) с $A_1 = 3.7 \times 10^{18} \text{ см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $n_1 = -1.49$). Теория: 6, 7 – расчет в пределе сильных столкновений ($\Delta E \rightarrow \infty$, соответственно, $\beta_c = 1$) с учетом только основного (6) и всех (7) электронных состояний молекулы SrO_2 ; 8–10 – с учетом всех электронных состояний при различных значениях средней порции передаваемой энергии ΔE в выражении для β_c (формула (7)): ΔE равна 1.0 (8), 3.0 (9) и 5.0 кДж/моль (10).

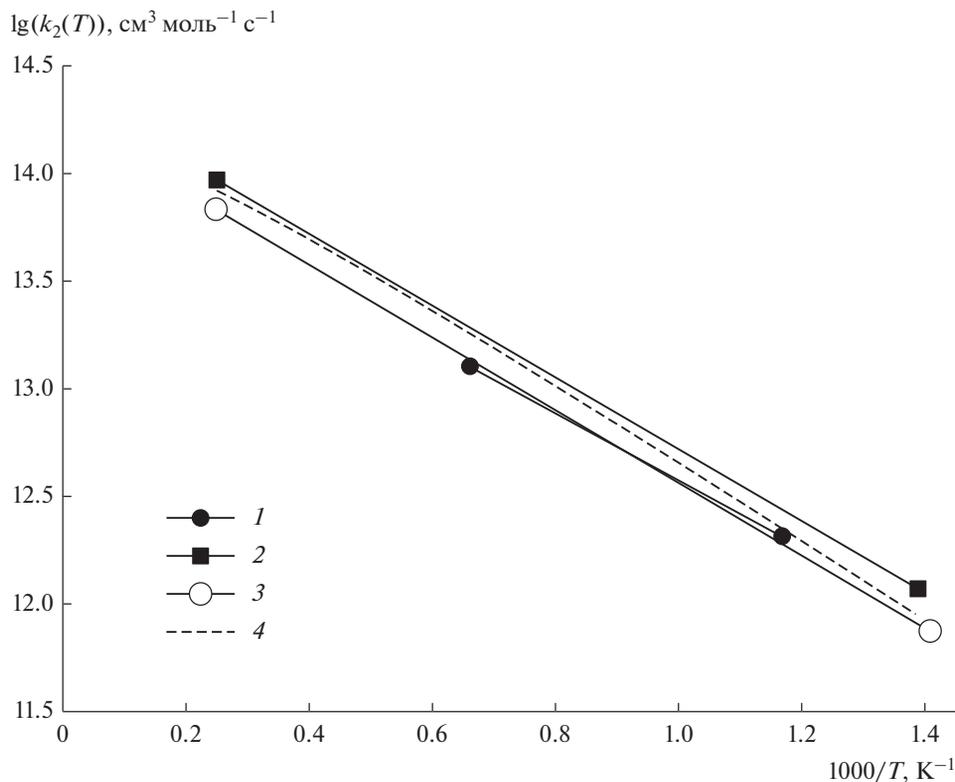


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости обменной реакции (II): 1 и 2 – данные из [11] и [12] соответственно, 3 – настоящая работа, 4 – обобщающая аппроксимация выражением (13).

Таблица 1. Электронные состояния, их энергии E_i , произведения моментов инерции $(I_1 I_2 I_3)^{0.5}$ и колебательные частоты для различных изомеров CrO_2

№	Состояние	E_i , кДж моль ⁻¹	$(I_1 I_2 I_3)^{0.5}$, а. е. м ^{1.5} Å ³	ν_1	ν_2	ν_3
				см ⁻¹		
OCrO ^a						
1	1 ³ B ₁	0.0	235.2	973	253	1001
2	1 ¹ B ₁	34.7	230.1	987	254	1007
3	1 ³ A ₁	72.4	246.2	952	339	984
4	1 ¹ A ₁	98.4	243.8	1013	255	997
5	1 ¹ A ₂	151.5	273.1	962	344	925
6	1 ³ B ₂	161.1	267.7	963	346	944
7	1 ¹ A ₂	179.5	271.6	974	352	949
8	1 ⁵ A ₂	194.0	166.7	794	132	548
9	1 ¹ B ₂	201.7	266.9	969	348	950
10	1 ⁵ A'	226.6	227.2	608	166	968
11	1 ⁵ B ₂	324.2	269.4	782	185	1391
Cr(O ₂) ^b						
12	⁵ B ₂	234.3	258.7	919	608	575
13	³ B ₁	309.6	256.9	1189	428	312
14	⁷ A ₂	338.9	324.0	1161	463	979
CrOO ^b						
15	⁵ A''	280.3	301.5	1165	128	526
16	⁷ A'	347.3	305.4	1141	201	540

^{a, б} Вычислены в [17] и [16] соответственно.

Как видно из рис. 2, даже в пределе сильных столкновений значения $k_{1,0}(T)$, вычисленные без учета возбужденных низколежащих электронных состояний, лежат ниже экспериментальных величин. Для расчетов с учетом всех возбужденных низколежащих электронных состояний наилучшее согласие с экспериментом достигается при средней порции передаваемой энергии $\Delta E = 2.8$ кДж моль⁻¹. Эта величина близка к значению,

полученному для рекомбинации атомов железа с молекулярным кислородом: $\Delta E = 3.3$ кДж моль⁻¹ [9].

На рис. 3 показаны температурные зависимости константы скорости обменной реакции (II), найденные в настоящей работе (кривая 3) и в [11] (кривая 1) и [12] (кривая 2). В отличие от $k_{1,0}(T)$, все они находятся в хорошем согласии друг с другом. В температурном интервале, где эти зависимости перекрываются, наблюдается согласие в

пределах 25%. Кроме того, энергия активации, полученная в настоящей работе, несколько выше, чем измеренная в [11]. Аппроксимация экспериментальных данных, представленных на рис. 3 с использованием выражения (12), дает

$$k_2(700 < T < 4000 \text{ K}) = 4.0 \times 10^{14} \left(\frac{T}{1000} \right)^{-0.32} \times \exp\left(-\frac{4480 \text{ K}}{T}\right), \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}. \quad (13)$$

На рис. 3 эта зависимость показана точечной линией.

Вычисленная с помощью константы равновесия константа скорости обратной реакции имеет вид

$$k_{-2}(700 < T < 4000 \text{ K}) = 3.6 \times 10^{13} \left(\frac{T}{1000} \right)^{-0.64}, \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}. \quad (14)$$

Эта реакция играет важную роль в механизме ингибирования воспламенения водорода атомами хрома [18, 19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый способ определения констант скорости взаимодействия атомов металлов с молекулярным кислородом, протекающего по двум каналам – рекомбинационному и обменному – и продемонстрирована возможность его применения на примере реакции $\text{Cr} + \text{O}_2$. Получены константы скорости реакции $\text{Cr} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{CrO}_2 + \text{M}$ (I) в пределе низких давлений и реакции $\text{Cr} + \text{O}_2 = \text{CrO} + \text{O}$ (II) в прямом и обратном направлениях. Для вычисления константы скорости реакции (I) использована аддитивная модель, развитая в [9]. Показано, что без учета низлежащих возбужденных электронных состояний невозможно удовлетворительно описать кинетические параметры реакции (I). Вычисления в рамках предложенной модели с учетом всех электронных состояний позволили оценить среднюю порцию энергии, передаваемую возбужденной молекулой CrO_2 , в столкновениях с молекулами газа-разбавителя. Следует, однако, констатировать, что полученные кинетические параметры нуждаются в уточнении на основе новых расчетных и экспериментальных данных. В частности, было бы весьма желательно провести более детальные квантово-химические расчеты молекулярных параметров всех изомеров CrO_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schroden J.J., Davis H.F.* // Adv. Ser. Phys. Chem. 2004. V. 14. Part 2. P. 215.
2. *Fontijn A.* // Pure Appl. Chem. 1998. V. 70. P. 469.
3. *Abanades S., Flamant G., Gagnepain B., Gauthier D.* // Waste Manage Res. 2002. V. 20. P. 55.
4. *Kashireninov O.E., Fontijn A.* // Combust. Flame. 1998. V. 113. P. 498.
5. *Lissianski V.V., Maly P.M., Zamansky V.M., Gardiner W.C.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 3287.
6. *Koshiba Y., Agata S., Takahashi T., Ohtani H.* // Fire Saf. J. 2015. V. 73. P. 48.
7. *Linteris G.T., Rumminger M.D., Babushok V.I.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. V. 34. P. 288.
8. *Wang J., Pathak M., Zhong X., LeClair P., Klein T.M., Gupta A.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 6853.
9. *Смирнов В.Н.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. С. 15.
10. *Parnis J.M., Mitchell S.A., Hackett P.A.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8152.
11. *Narayan A.S., Slavejkov A.G., Fontijn A.* / Proc. 24th Intern. Sympos. on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1992. P. 727.
12. *Смирнов В.Н.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 783. (*Smirnov V.N.* // Kinet. Catal. 1993. V. 34. P. 699.)
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Под ред. В.П. Глушко. Москва: Наука, 1978.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Элементы Zn, Cu, Cr, Co, Ni, Mn, Cr, V, Ti, Sc и их соединения. Электронный справочник. <http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv/welcome.html>.
15. *Troe J.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4758.
16. *Chertihin G.V., Bare D.W., Andrews L.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 2798.
17. *Grein F.* // Chem. Phys. 2008. V. 343. P. 231.
18. *Yu S., Kennedy I.M.* // Combust. Sci. Tech. 2000. V. 160. P. 35.
19. *Yu S., Jones A.D., Chang D.P.Y., Kelly P.B., Kennedy I.M.* / Proc. 27th Intern. Sympos. on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1998. P. 1639.

Determination of the Rate Constants of the Reactions $\text{Cr} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CrO}_2 + \text{M}$ and $\text{Cr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CrO} + \text{O}$

P. A. Vlasov¹, A. E. Ploskirev¹, and V. N. Smirnov^{1, *}

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

**e-mail: vns1951@yandex.ru*

Based on a new method of processing experimental data, the rate constants of the interaction of chromium atoms with molecular oxygen through two possible channels, recombination $\text{Cr} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CrO}_2 + \text{M}$ (I) and exchange $\text{Cr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CrO} + \text{O}$ (II), were determined. The results obtained in combination with the available literature data lead to the following expressions for the rate constants for the recombination in the limit of low pressures and the exchange reaction:

$$k_{1,0}(300 < T < 2000 \text{ K}) = 3.7 \times 10^{18} \left(\frac{T}{1000} \right)^{-1.49}, \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1},$$

$$k_2(700 < T < 4000 \text{ K}) = 4.0 \times 10^{14} \left(\frac{T}{1000} \right)^{-0.32} \exp\left(-\frac{4480 \text{ K}}{T}\right), \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Based on $k_2(T)$ and the equilibrium constant for reaction (II), an expression for the rate constant of the reverse reaction was obtained:

$$k_{-2}(700 < T < 4000 \text{ K}) = 3.6 \times 10^{13} \left(\frac{T}{1000} \right)^{-0.64}, \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Modeling within the framework of the RRKM theory shows that the calculation of the rate constant $k_{1,0}(T)$ requires taking into account not only the ground electronic state of the CrO_2 molecule, but also low-lying excited electronic states, up to the dissociation threshold. A comparison of the measured and calculated temperature dependences shows that the best agreement between them is achieved at an average portion of the energy transferred in deactivating collisions of an excited CrO_2 molecule with molecules of a diluent gas of $\Delta E = 2.8 \text{ kJ/mol}$.

Keywords: Cr atoms, molecular oxygen, recombination, exchange reaction, rate constants, RRKM theory

УДК 544.43:547-316

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СH-СВЯЗЕЙ ЦИКЛОГЕКСАНОНА В РЕАКЦИЯХ С ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИРАДИКАЛОМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2021 г. С. В. Пучков^а, *, Ю. В. Непомнящих^а

^а Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,
Институт химических и нефтегазовых технологий, ул. Весенняя, 28, Кемерово, 650000 Россия

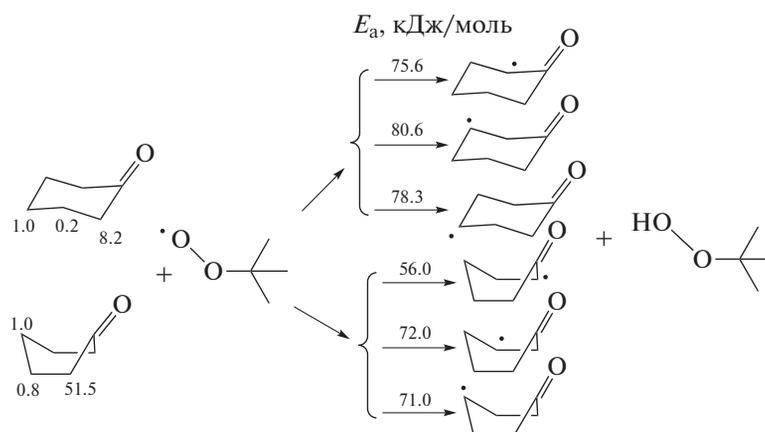
*e-mail: psv.toos@kuzstu.ru

Поступила в редакцию 27.11.2020 г.

После доработки 01.02.2021 г.

Принята к публикации 30.03.2021 г.

Методом теории функционала плотности (DFT) с гибридными функционалами B3LYP в базе 6-311g++ (d,p), X3LYP в базах 6-311g++(d,p), D95++(d,p), pbe1pbe в базе D95++(d,p) и методом MP2 в базе 6-311g++(d,p) рассчитаны эффективные заряды на атомах водорода и углерода, функции Фукуи для электрофильной и радикальной атак для атомов водорода конформаций “кресло” и “ванна” циклогексанона. Для этих конформаций локализованы переходные состояния, определена длина разрывающейся СH-связи в переходном состоянии, вычислены энергии активации, энтропии активации, энтальпии элементарных реакций трет-бутилпероксильного радикала ((CH₃)₃COO[•]) со всеми типами СH-связей циклогексанона. Рассчитаны относительная реакционная способность СH-связей циклогексанона в реакциях с (CH₃)₃COO[•]; локальные индексы электрофильности углеродцентрированных радикалов, образующихся из циклогексанона при отрыве атома водорода; разности энергий (ΔE_{SOMO}) однозаполненных молекулярных орбиталей этих углеродцентрированных радикалов и радикала (CH₃)₃COO[•]. Методами DFT\B3LYP 6-311g++(d,p), CBS-QB3, G3MP2B3 с применением метода изодесмических реакций рассчитаны энергии разрыва СH-связей циклогексанона. Рассмотрены факторы, определяющие реакционную способность СH-связей циклогексанона в реакциях с радикалом (CH₃)₃COO[•]. Показано, что повышенная реакционная способность СH-связей циклогексанона в положениях 2, 6 (α) обусловлена низкой энергией разрыва связи, высокой электронодонорной способностью атомов водорода, меньшей длиной разрывающейся СH-связи в переходном состоянии, малой величиной ΔE_{SOMO} . Более низкая реакционная способность СH-связей в положениях 3, 5 (β) и 4 (γ) обусловлена более высокими энергиями разрыва связей, снижением их электронной плотности под действием индуктивного эффекта карбонильной группы, нуклеофильностью образующихся углеродцентрированных радикалов, большей длиной разрывающихся СH-связей в переходном состоянии и большей величиной ΔE_{SOMO} . Различие в реакционной способности СH-связей в положениях 3, 5 (β) и 4 (γ) определяется не различием в энергиях разрыва этих связей, а действием других факторов, перечисленных выше. Реакционная способность СH-связей конформации “ванна” выше реакционной способности СH-связей конформации “кресло” по положениям в реакциях с радикалом (CH₃)₃COO[•].



Ключевые слова: циклогексанон, реакционная способность, трет-бутилпероксирадикал, квантово-химические расчеты, конформации

DOI: 10.31857/S0453881121040122

ВВЕДЕНИЕ

Циклогексанон — важнейший полупродукт в промышленном производстве капролактама и адипиновой кислоты [1–3]. Наиболее широко распространен процесс получения циклогексанона жидкофазным окислением циклогексана [1–3]. Известно, что в большинстве процессов окисления органических соединений с ростом степени превращения субстрата происходит снижение селективности по целевому продукту [1–3]. Поэтому, для поддержания селективности по циклогексанону на уровне 80–85%, промышленный процесс окисления циклогексана проводят при низких степенях превращения 5–7% [1–3]. Основной причиной снижения селективности окисления циклогексана до циклогексанона являются последовательные реакции окисления последнего с образованием побочных продуктов [1–3], причем α -СН-связи циклогексанона имеют большую реакционную способность, чем СН-связи циклогексана [1–4]. В работе [5] было показано, что по сравнению с СН-связями циклогексана реакционная способность α -СН-связей циклогексанона в реакции с *трет*-бутилпероксирадикалом повышена в 12.5 раз. В процессе окисления циклогексанона наряду с наиболее активированными α -СН-связями кетона атаке пероксильными радикалами подвергаются также его β - и γ -СН-связи [5]. Так β -СН-связи кетона дезактивированы почти в 1.5 раза, а γ -СН-связи имеют такую же реакционную способность, как и СН-связи циклогексана [5]. Различия в реакционной способности α -, β - и γ -СН-связей циклогексанона в реакциях с пероксильными радикалами объясняются суммарным воздействием двух противоположных электронных эффектов: индуктивного и эффекта сопряжения [4, 5]. Такие объяснения носят преимущественно описательный характер и поэтому требуют дополнительного изучения с применением квантово-химических расчетов.

Целью работы является теоретическое изучение элементарных реакций *трет*-бутилпероксирадикала с различными типами СН-связей цик-

логексанона квантово-химическими методами и выявление факторов, определяющих реакционную способность СН-связей циклогексанона в реакциях с пероксильными радикалами.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Оптимизацию геометрии молекулы циклогексанона, соответствующих углеродцентрированных радикалов, переходных состояний, *трет*-бутилпероксильного радикала, *трет*-бутилгидропероксида, атома водорода при расчете энтропий, энтальпий и энергий однозаполненных молекулярных орбиталей проводили методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311g++(d,p) [6–10]. При вычислении энергий разрыва связей также применяли методы G3MP2B3 и CBS-QB3 [8, 11].

Анализ заселенности осуществляли методом натуральных валентных орбиталей (NBO) по схеме NPA [12] методами DFT с гибридными функционалами B3LYP в базисе 6-311g++(d,p), X3LYP в базисе 6-311g++(d,p), D95++(d,p), pbe1pbe в базисе D95++(d,p) и MP2 в базисе 6-311g++(d,p) [6, 7]. Анализ заселенности для структур с одним дополнительным электроном ($N + 1$) и без одного электрона ($N - 1$) проводили в однодетерминантном приближении [13], используя оптимизированную геометрию структуры с N электронами.

Функции Фукуи для электрофильной (f^-) и радикальной (f^0) атак по атомам водорода всех типов СН-связей циклогексанона рассчитывали по формулам [14, 15]:

$$f^- = q_{k(N)} - q_{k(N-1)}, \quad (1)$$

$$f^0 = (q_{k(N-1)} - q_{k(N+1)})/2, \quad (2)$$

где $q_{k(N)}$, $q_{k(N+1)}$, $q_{k(N-1)}$ — электронные плотности на атоме (k) для структур с N , $N + 1$ и $N - 1$ электронами соответственно.

Энергии разрыва СН-связей циклогексанона находили по формуле [8]:

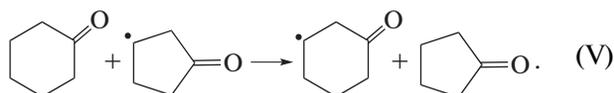
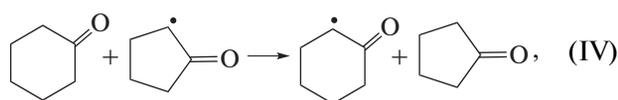
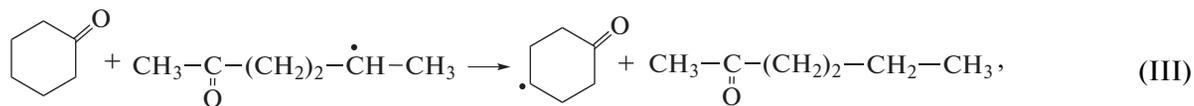
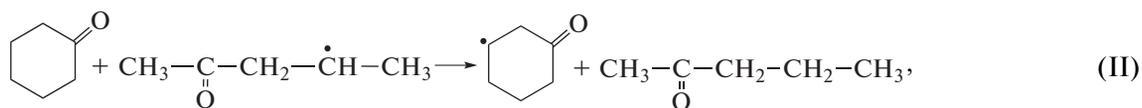
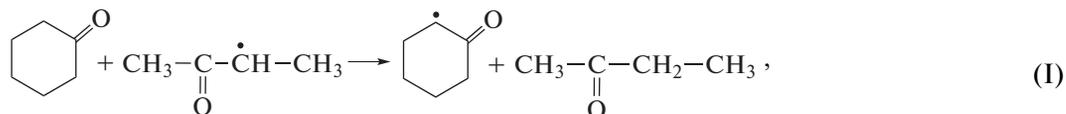
$$D(C-H) = H^\circ(R') + H^\circ(H') - H^\circ(RH), \quad (3)$$

где $H^\circ(H')$, $H^\circ(RH)$, $H^\circ(R')$ — энтальпии атома водорода, циклогексанона и углеродцентрированного радикала, образованного из циклогексанона, соответственно.

Для расчета энергии разрыва СН-связей циклогексанона использовали метод изодесмических реакций (ИДР) [9], применение которого позволяет повысить точность вычисления энергии разрыва связи, так как при определении энтальпии изодесмической реакции неучтенная часть энергии электронной корреляции в начальных и конечных соединениях примерно одинакова и взаимно сокращается [9].

Сокращения и обозначения: DFT — теория функционала плотности; NBO — натуральные валентные орбитали; NPA — натуральная схема; ИДР — изодесмическая реакция; IP — потенциал ионизации; EA — энергия сродства к электрону; RR — относительная реакционная способность; ΔE_{SOMO} — энергия однозаполненных молекулярных орбиталей; $D(C-H)$ — энергии разрыва СН-связей циклогексанона; ω_{rc} — локальные индексы электрофильности образующихся углеродцентрированных радикалов; l — длины разрываемых СН-связей в переходном состоянии; δ — химический сдвиг ^{13}C -ЯМР, м. д. относительно тетраметилсилана; E_a — энергия активации; ΔS^\ddagger — энтропия активации; ΔH — энтальпия реакций.

Для проведения расчета прочности СН-связей циклогексанона методом ИДР были составлены формальные изодесмические реакции:



Энергию разрыва СН-связей циклогексанона $D(\text{RH})$ по методу ИДР рассчитывали по формуле [9]:

$$D(\text{RH}) = D(\text{repH}) + \Delta H_{\text{ИДР}}, \quad (4)$$

где $D(\text{repH})$ – энергия разрыва СН-связи в соединении сравнения (реперном соединении), $\Delta H_{\text{ИДР}}$ – энтальпия изодесмической реакции.

Энтальпия изодесмической реакции равна разности прочностей СН-связей в циклогексаноне и реперном соединении [9]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ИДР}} &= H^\circ(\text{R}^\cdot) + H^\circ(\text{repH}) - \\ &- H^\circ(\text{RH}) - H^\circ(\text{rep}^\cdot) = D(\text{RH}) - D(\text{repH}), \end{aligned} \quad (5)$$

где $H^\circ(\text{repH})$, $H^\circ(\text{rep}^\cdot)$ – энтальпии реперного соединения и углеродцентрированного радикала, образованного из реперного соединения, соответственно.

Прочности связей в реперных соединениях определяли с помощью метода G3MP2B3, а значения тепловых эффектов ИДР вычисляли, применяя метод CBS-QB3 [8]. Для циклопентанона также использовали справочное значение энергии разрыва α -СН-связи, равное 368.2 или 396.5 кДж/моль [16].

Поиск переходных состояний проводили релаксированным сканированием по координате реакции [17]. Решением колебательной задачи подтверждено, что все структуры являются ста-

ционарными точками на поверхности потенциальной энергии [9].

Общий индекс электрофильности углеродцентрированных радикалов, образованных из циклогексанона, рассчитывали по формуле [18]:

$$\omega = \mu^2/2\eta, \quad (6)$$

где μ – электронный химический потенциал, η – химическая жесткость.

Необходимые для расчета μ и η потенциал ионизации (IP) и энергию сродства к электрону (EA) находили по формулам [19, 20]:

$$IP = E_{N-1} - E_N, \quad (7)$$

$$EA = E_N - E_{N+1}, \quad (8)$$

где E_N – энергия структуры с N электронами, E_{N-1} и E_{N+1} – энергии структур с $N-1$ и $N+1$ электронами, рассчитанные в однодетерминантном приближении с использованием оптимизированной геометрии структуры с N электронами.

Локальный индекс электрофильности для радикального центра углеродцентрированного радикала вычисляли по формуле [21–23]:

$$\omega_{\text{rc}} = \omega f^+. \quad (9)$$

Относительную реакционную способность (RR) СН-связей циклогексанона в реакциях с *трет*-бутилпероксильным радикалом определяли как отношение константы скорости соответствующей реакции (k_i) к константе скорости (k_{cp}) реакции сравнения – реакции *трет*-бутилпероксильного радикала с СН-связью циклогексанона в положении 4 (γ):

$$RR = \frac{k_i}{k_{\text{cp}}} = \frac{k_{i,0}}{k_{\text{cp},0}} e^{\frac{-E_i + E_{\text{cp}}}{RT}} = \frac{k_{i,0}}{k_{\text{cp},0}} e^{\frac{-(E_i - E_{\text{cp}})}{RT}}, \quad (10)$$

где $k_{i,0}$, $k_{\text{cp},0}$ – предэкспоненциальные множители i -реакции и реакции сравнения соответственно;

E_i , $E_{\text{ср}}$ – энергии активации i -реакции и реакции сравнения соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – температура реакции, К.

Отношение предэкспоненциальных множителей находили как:

$$\frac{k_{i,0}}{k_{\text{ср},0}} = e^{\frac{\Delta S_i^\ddagger - \Delta S_{\text{ср}}^\ddagger}{R}}, \quad (11)$$

где ΔS_i^\ddagger , $\Delta S_{\text{ср}}^\ddagger$ – энтропии активации i -реакции и реакции сравнения соответственно.

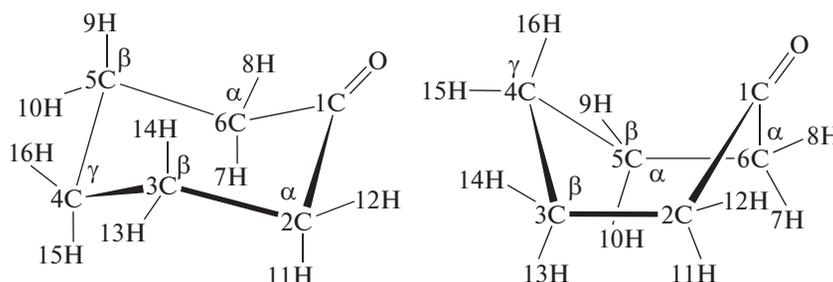
Для расчета отношения реакционных способностей СН-связей по положениям конформаций “ванна” и “кресло” ($RR_{\text{“ванна”}/\text{“кресло”}}$) применяли уравнения (10) и (11), при этом использовали со-

ответствующие значения энергий и энтропий активации для этих конформаций.

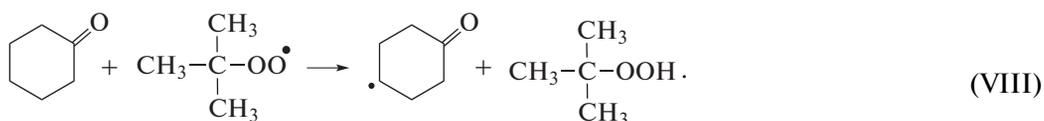
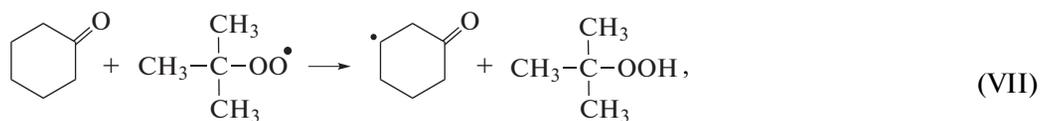
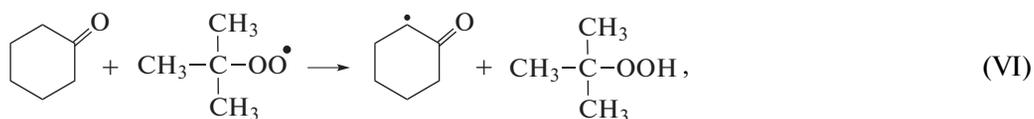
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для молекулы циклогексанона известны семь возможных конформаций [24]. Наиболее устойчивы две из них – “кресло” и “ванна”, при этом энергия последней на 11.3 кДж/моль выше [25–27]. По данным расчетов методом B3LYP/6-311g++(d,p) эта разница составляет 16.3 кДж/моль. Вычисления проводили для этих двух конформаций циклогексанона.

В молекуле циклогексанона десять СН-связей (четыре в положениях 2, 6 (α), четыре в положениях 3, 5 (β) и две в положении 4 (γ)):



Все СН-связи кетона могут быть вовлечены в реакции радикального отрыва атома водорода пероксильным радикалом (реакции (VI)–(VIII)):



Направленность превращений и реакционная способность СН-связей субстрата в реакциях радикального отрыва определяются многими факторами, например, такими как природа субстрата, природа атакующей частицы, строение переходного состояния и другими [4].

Электронная плотность СН-связей циклогексанона

Пероксильные радикалы проявляют электрофильные свойства [28–30] и, следовательно, в реакциях радикального отрыва с большей вероятностью будут атаковать атомы и связи субстрата с

более высокой электронной плотностью. Для оценки распределения электронной плотности в СН-связях циклогексанона были рассчитаны эффективные заряды на атомах водорода и углерода этих связей для конформаций “кресло” и “ванна”. Результаты, полученные с применением всех перечисленных выше методов, близки, в табл. 1 приведены эффективные заряды, рассчитанные методом DFT\B3LYP 6-311g++(d,p).

Из табл. 1 видно, что как для конформации “кресло”, так и для конформации “ванна” наибольший положительный заряд имеют атомы водорода 7Н, 8Н, 11Н, 12Н в α -положении. Средняя величина положительного заряда на атомах водорода 9Н, 10Н, 13Н, 14Н в β -положении в обеих конформациях немного больше положительного заряда на атомах водорода 15Н, 16Н в γ -положении. Таким образом, вероятность атаки электрофильными пероксильными радикалами СН-связей циклогексанона увеличивается в ряду по положениям $\alpha < \beta < \gamma$.

Наибольшее значение отрицательного заряда для конформации “кресло” циклогексанона наблюдается на α -углеродных 2С, 6С атомах, а наименьшее – на атомах углерода 3С, 5С кетона в β -положении (табл. 1). Для конформации “ванна” величина отрицательного заряда на атомах углерода в α -положении также максимальна, а среднее значение отрицательного заряда минимально на β -углеродных атомах, как и для конформации “кресло”. Таким образом, по величине отрицательного заряда на атомах углерода вероятность атаки СН-связей циклогексанона электрофильными пероксильными радикалами для обеих конформаций увеличивается в ряду по положениям $\beta < \gamma < \alpha$.

По данным ^{13}C -ЯМР [31] (табл. 2) для α -углеродных атомов циклогексанона значение химического сдвига максимально, что указывает на наибольшее снижение электронной плотности на ближайших к электроноакцепторной карбонильной группе углеродных атомах под действием индуктивного эффекта этой группы. При переходе к β - и, далее, к γ -углеродным атомам электронная плотность возрастает. По величинам химического сдвига вероятность атаки электрофильными пероксильными радикалами СН-связей циклогексанона увеличивается в ряду по положениям $\alpha < \beta < \gamma$.

В соответствии с экспериментальными данными [5] (табл. 2) о реакционной способности СН-связей циклогексанона в реакциях с трет-бутилпероксильным радикалом вероятность атаки СН-связей кетона увеличивается в ряду по положениям $\beta < \gamma < \alpha$.

Во всех приведенных выше рядах порядок изменения вероятности атаки β - и γ -СН-связей молекулы циклогексанона пероксильными радика-

Таблица 1. Распределение зарядов по атомам молекулы циклогексанона конформаций “кресло” и “ванна”*

Атом	Заряд	
	“кресло”	“ванна”
1С	0.589	0.591
2С	-0.476	-0.481
3С	-0.379	-0.379
4С	-0.384	-0.387
5С	-0.379	-0.389
6С	-0.476	-0.485
7Н	0.214	0.231
8Н	0.224	0.225
9Н	0.193	0.207
10Н	0.204	0.190
11Н	0.214	0.217
12Н	0.224	0.226
13Н	0.204	0.198
14Н	0.193	0.201
15Н	0.188	0.204
16Н	0.205	0.191
О	-0.557	-0.562

* Метод DFT\B3LYP 6-311g++(d,p) по схеме NPA.

лами одинаковый как для конформации “кресло”, так и для конформации “ванна”. Совпадение расчетных и экспериментальных данных позволяет заключить, что используемый подход применим для оценки вероятности атаки β - и γ -СН-связей циклогексанона пероксильными радикалами, а электронная плотность этих связей является одним из факторов, определяющих их реакционную способность. Вместе с тем результаты расчета эффективных зарядов на атомах молекулы циклогексанона не позволяют однозначно оценить вероятность атаки α -СН-связей пероксильными радикалами. Вероятно, это связано с тем, что на реакционную способность α -СН-связей кетонов в реакциях с электрофильными пероксильными радикалами оказывает влияние не только электронная плотность связи, но и ее электронодонорная способность.

Электронодонорная способность

Рассчитанные средние значения функций Фукуи для радикальной атаки \bar{f}^0 , приведенные в табл. 3, для конформации “кресло” снижаются в ряду по положениям $\gamma > \beta > \alpha$, а для конформации “ванна” – $\beta > \alpha \geq \gamma$. Из приведенных данных видно, что во всех случаях вероятность атаки радикалами α -СН-связей кетона не максимальна, что не согласуется с существующим представлением о

Таблица 2. Относительная реакционная способность СН-связей циклогексанона конформаций “кресло”/“ванна” в реакциях с *трет*-бутилпероксильным радикалом и параметры, влияющие на нее

Параметр	Метод расчета		Положение (тип СН-связи)		
			α	β	γ
$D(C-H)$, кДж/моль	Метод ИДР	Реакции I–III	376.3/359.0	410.5/396.7	414.3/399.0
		Реакции IV, V	371.4/354.0	406.4/392.6	—**
		Реакция IV*	377.2/359.8 и 402.9/388.1	—**	—**
ω_{rc} , эВ	DFT/ B3LYP6-311g++(d,p)		0.778/0.786	1.097/0.932	0.608/0.508
l , Å			1.356/1.354	1.389/1.374	1.386/1.370
ΔH , кДж моль ⁻¹			33.1/16.7	67.4/53.9	70.7/55.8
E_a , кДж моль ⁻¹			75.6/56.0	80.5/72.0	78.3/71.0
ΔS^\ddagger , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹			–143.5/–161.8	–161.1/–148.0	–152.7/–149.5
ΔE_{SOMO} , эВ			1.04/1.04	2.17/2.24	1.96/2.19
$RR_{\text{расчет}}$	Расчет по формуле (10)		8.2/51.5	0.2/0.8	1.0/1.0
$RR_{\text{“ванна”/“кресло”}}$			131.7	104.5	20.6
$RR_{\text{эксп}}$ [5]	Литературные данные		12.5	0.7	1.0
δ , м. д. [31]			41.5	26.6	24.6

Примечание: $RR_{\text{расчет}}$, $RR_{\text{эксп}}$ – расчетная и экспериментальная относительная реакционная способность соответственно; $RR_{\text{“ванна”/“кресло”}}$ – отношение реакционной способности СН-связей по положениям для конформаций “ванна” и “кресло”; $D(C-H)$ – энергии разрыва СН-связей циклогексанона, ω_{rc} – локальные индексы электрофильности образующихся углеродцентрированных радикалов; l – длины разрываемых СН-связей в переходном состоянии, ΔE_{SOMO} – разность энергий однозаполненной молекулярной орбитали радикала субстрата и *трет*-бутилпероксильного радикала, δ – химический сдвиг ¹³C-ЯМР, м. д. от относительно ТМС, E_a – энергии активации; ΔS^\ddagger – энтропии активации; ΔH – энтальпии реакций. * В расчетах использованы справочные значения энергий разрыва СН-связи циклопентанона в положении α : 368.2 и 393.9 кДж/моль соответственно [16]. ** Расчет не проводился.

реакционной способности α -СН-связей кетонов [4, 5] в реакциях с пероксильными радикалами. Из экспериментальных данных [5] (табл. 2) следует, что реакционная способность γ -СН-связей выше таковой для СН-связей в β положении, что соответствует расчетным данным только для СН-связей конформации “кресло”. Возможно, такое неполное согласование между результатами расчетов и экспериментальными данными можно объяснить тем, что пероксильные радикалы в реакциях радикального отрыва проявляют электрофильные свойства [28–30], и направленность атаки СН-связей субстрата определяется электронной плотностью СН-связей и их электронодонорной способностью.

Вероятность атаки электрофильными пероксильными радикалами СН-связей циклогексанона оценивали по электронодонорной способности атомов водорода этих СН-связей. Для атомов водорода молекулы циклогексанона в конформациях “кресло” и “ванна” были рассчитаны сред-

ние значения функций Фукуи для электрофильной атаки f^- (табл. 3).

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что как для конформации “кресло”, так и для конформации “ванна” по мере удаления атомов водорода от карбонильной группы в молекуле циклогексанона для них наблюдается снижение значений f^- , следовательно, вероятность атаки СН-связей кетона пероксильными радикалами уменьшается в ряду $\alpha > \beta > \gamma$. Полученные данные о преимущественной атаке α -СН-связей циклогексанона электрофильными пероксильными радикалами соответствуют существующим представлениям о реакционной способности α -СН-связей кетонов [4, 5], в то время как для β - и γ -СН-связей кетона в этой конформации согласия с экспериментальными данными нет. Таким образом, только совместная оценка электронной плотности и электронодонорной способности связей дает представление о направленности атаки пероксильными радикалами СН-связей циклогексанона

Таблица 3. Функции Фукуи для радикальной (f^0) и электрофильной (f^-) атак для атомов водорода циклогексана конформаций “кресло”/“ванна”, средние значения этих функций по положениям ($\overline{f^0}, \overline{f^-}$)*

Положение (тип СН-связи)	Атом (Н)	f^{0**}	$\overline{f^0**}$	f^{-**}	$\overline{f^{-**}}$
α	7Н, 11Н	$\frac{0.07151}{0.07060}$	$\frac{0.05250}{0.05343}$	$\frac{0.06205}{0.06005}$	$\frac{0.05114}{0.05223}$
	8Н, 12Н	$\frac{0.03348}{0.03625}$		$\frac{0.04023}{0.04441}$	
β	9Н, 14Н	$\frac{0.02767}{0.06170}$	$\frac{0.05928}{0.07934}$	$\frac{0.02854}{0.04683}$	$\frac{0.04642}{0.04412}$
	10Н, 13Н	$\frac{0.09088}{0.09698}$		$\frac{0.06429}{0.04141}$	
γ	15Н	$\frac{0.09620}{0.08070}$	$\frac{0.08824}{0.05208}$	$\frac{0.02142}{0.03893}$	$\frac{0.03055}{0.03030}$
	16Н	$\frac{0.08028}{0.02345}$		$\frac{0.03967}{0.02167}$	

* Метод DFT\B3LYP 6-311g++(d,p), схема NPA.

** Верхнее значение относится к конформации “кресло”, а нижнее – к конформации “ванна”.

на, обусловленной полярным взаимодействием реагирующих частиц.

Энергия разрыва СН-связи

На реакционную способность СН-связей субстрата в реакциях радикального отрыва может оказывать влияние энергия разрыва СН-связи ($D(C-H)$). Результаты вычисления $D(C-H)$ циклогексана для конформаций “кресло” и “ванна”, методом изодесмических реакций представлены в табл. 2. Наиболее близки к имеющимся справочным значениям (393.5 кДж/моль [16]) энергии разрыва α -СН-связей циклогексана, полученные с применением метода ИДР, когда в качестве реперного соединения использовался циклопентанон. Расчеты энергий разрыва СН-связей методами DFT/B3LYP6311g++(d,p), G3MP2B3, CBS-QB3 дают близкие результаты, но энергии разрыва α -СН-связей, определенные этими методами, в большей степени занижены по сравнению со справочным значением. Величины $D(C-H)$ по положениям для конформации “ванна”, как можно было ожидать, оказались ниже, чем для конформации “кресло”. Вместе с тем характер изменения энергий разрыва СН-связей при переходе от α -положения к более удаленным от функциональной группы СН-связям оказался одинаковым для обеих конформаций.

Минимальное значение $D(C-H)$ наблюдается в α -положении, что соответствует максимальной относительной реакционной способности (RR). Энергии разрыва β - и γ -СН-связей больше таковой для α -СН-связей, что свидетельствует об их

меньшей реакционной способности. Вместе с тем $D(C-H)$ γ -СН-связи не более чем на 4 кДж/моль выше, чем для β -СН-связи (табл. 2). Более низкое значение энергии разрыва β -СН-связей кетона по сравнению с этой величиной для γ -СН-связей оказалось неожиданным, поскольку экспериментально установлено, что RR γ -СН-связей выше, чем β -СН-связей. Поэтому можно предположить, что энергия разрыва β - и γ -СН-связей циклогексана не является фактором, определяющим их реакционную способность в реакциях с пероксильными радикалами, вероятно, ввиду небольшой разницы значений.

Длина разрываемой СН-связи в переходном состоянии

В работе [32] отмечается, что в реакциях радикального отрыва с участием атомов хлора, реакционная способность СН-связей в замещенных бутанах возможно зависит, в том числе, и от величины диполь-дипольного отталкивания образующихся в структуре переходного состояния углеродцентрированного радикала и хлороводорода. Учитывая, что в соответствии с постулатом Хэммонда для эндотермичных реакций радикального отрыва (VI)–(VIII), расчетные значения энтальпий которых приведены в табл. 2, структура переходного состояния близка к строению конечных продуктов [33], такое объяснение различной реакционной способности СН-связей кетона в этих реакциях представляется вполне обоснованным.

С целью подтверждения данного предположения для элементарных реакций (VI)–(VIII) были

локализованы переходные состояния с оптимизацией их геометрических параметров. В работе [30] показано, что количественно диполь-дипольное взаимодействие между образующимися в переходном состоянии углеродцентрированным радикалом и гидропероксидом можно оценить по длине разрываемой СН-связи. Результаты расчета длин разрываемых связей в структуре переходного состояния для конформаций “кресло” и “ванна” приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что длины разрываемых α -СН-связей в переходных состояниях для конформаций “кресло” и “ванна” практически одинаковы, а для β - и γ -СН-связей для конформации “ванна” эти значения ниже. При этом для обеих конформаций наибольшей RR α -СН-связи соответствует наименьшая длина разрываемой СН-связи, и при ее увеличении в переходных состояниях реакций *трет*-бутилпероксильного радикала с γ - и β -СН-связями кетона наблюдается снижение относительной реакционной способности этих связей. Таким образом, можно полагать, что диполь-дипольное взаимодействие образующихся продуктов в структуре переходного состояния в реакции радикального отрыва с участием пероксильных радикалов, наряду с другими факторами, определяет реакционную способность СН-связей циклогексанона. Такая же зависимость между длинами разрываемых СН-связей и их RR наблюдалась в реакциях гидропероксильного и 2-гидрокси-2-бутилпероксильного радикалов с СН-связями 2-бутанола [30].

Нуклеофильность образующегося углеродцентрированного радикала

Известно, что углеродцентрированные радикалы являются нуклеофильными частицами [28, 34, 35], при этом количественно их нуклеофильность можно оценить по величинам индексов электрофильности [30, 34, 35]. Были рассчитаны локальные индексы электрофильности для углеродцентрированных радикалов, образующихся по реакциям (VI)–(VIII), их значения приведены в табл. 2. Величины индексов электрофильности для конформаций “кресло” и “ванна” оказались близки, и характер их изменения при переходе от α -углеродных атомов к более удаленным одинаков для обеих конформаций.

Наличие электроноакцепторной функциональной группы у соседнего с радикальным центром атома углерода должно уменьшать нуклеофильность радикального центра [29, 34], а по мере удаления от функциональной группы нуклеофильность радикального центра должна увеличиваться с затуханием индуктивного эффекта [29, 34]. Таким образом, можно было ожидать наибольшее значение индекса электрофильности для радикала в α -положении и последовательное снижение элек-

трофильности при переходе к радикалам в положениях β и γ . Действительно, при переходе от радикала в β -положении к радикалу в положении γ индекс электрофильности снижается, что указывает на большую нуклеофильность углеродцентрированного радикала в γ -положении. Однако для углеродцентрированного радикала в α -положении индекс электрофильности оказался меньше, чем для радикала в положении β . Такое неожиданно низкое значение индекса электрофильности для радикала в α -положении можно объяснить эффектом сопряжения соседней карбонильной группы, который увеличивает электронную плотность радикального центра, тем самым повышая его нуклеофильность.

Сопоставление индексов электрофильности углеродцентрированных радикалов с относительной реакционной способностью СН-связей циклогексанона (табл. 2) показало, что в β - и γ -положениях со снижением индекса электрофильности углеродцентрированного радикала значение RR соответствующей СН-связи увеличивается. Для α -СН-связей, имеющих наибольшее значение RR , индекс электрофильности оказался не минимальным. Поэтому можно предположить, что для α -СН-связи циклогексанона нуклеофильность углеродцентрированного радикала не является фактором, определяющим ее высокую реакционную способность.

Энергии однозаполненных молекулярных орбиталей радикалов

В работе [36] эффективность ингибиторов в реакциях с пероксильными радикалами оценивали по разнице энергий однозаполненных молекулярных орбиталей (ΔE_{SOMO}) пероксильного радикала и радикала, образующегося из молекулы ингибитора в результате отрыва атома водорода пероксильным радикалом. По данным [36] минимальное значение ΔE_{SOMO} соответствует наибольшей скорости реакции радикального отрыва. Вероятно, такой же подход может быть применен для оценки реакционной способности СН-связей циклогексанона в реакциях с *трет*-бутилпероксильным радикалом. Для конформаций “кресло” и “ванна” были рассчитаны энергии однозаполненных молекулярных орбиталей *трет*-бутилпероксильного радикала и углеродцентрированных радикалов, образующихся в реакциях радикального отрыва (VI)–(VIII). По этим значениям вычислены разности энергий однозаполненных молекулярных орбиталей (ΔE_{SOMO}) *трет*-бутилпероксильного и углеродцентрированных радикалов (табл. 2). Значения ΔE_{SOMO} в α -положении конформаций “кресло” и “ванна” оказались одинаковыми, в β - и γ -положениях величины ΔE_{SOMO} для конформации “ванна” были немного выше.

Из табл. 2 видно, что как для конформации “кресло”, так и для конформации “ванна” наименьшее значение ΔE_{SOMO} соответствует наибольшей относительной реакционной способности СН-связей циклогексанона в α -положении в реакции с *трет*-бутилпероксильным радикалом, а максимальное значение ΔE_{SOMO} — минимальной реакционной способности СН-связей кетона в положении β . Таким образом, можно предположить, что величина ΔE_{SOMO} является одним из факторов, определяющих реакционную способность СН-связей циклогексанона в реакциях с *трет*-бутилпероксильным радикалом.

Энергия активации

Для оценки реакционной способности СН-связей конформаций “кресло” и “ванна” циклогексанона в реакциях с *трет*-бутилпероксильным радикалом (VI)–(VIII) были рассчитаны энергии активации этих реакций (табл. 2). Как можно было ожидать, энергии активации для конформации “ванна” оказались ниже, чем для конформации “кресло”, что, вероятно, обусловлено большей энергией конформации “ванна”. Максимальное различие энергий активации для этих конформаций наблюдается для реакции (VI) и составляет 19.6 кДж/моль. Эта величина близка к расчетному значению (16.3 кДж/моль) разницы энергий конформаций “кресло” и “ванна”, из чего можно сделать вывод о близкой энергии переходных состояний реакции (VI) для обеих конформаций. Вместе с тем практически одинаковые значения длин разрываемых α -СН-связей в переходных состояниях, значений ΔE_{SOMO} , индексов электрофильности образующихся углеродцентрированных радикалов в α -положении для этих конформаций указывают на сходное строение переходных состояний в реакции с *трет*-бутилпероксильным радикалом. Как для конформации “кресло”, так и для конформации “ванна” расчетные значения энергий активации реакций (VI)–(VIII) хорошо согласуются с данными об относительной реакционной способности СН-связей циклогексанона в реакциях с *трет*-бутилпероксильным радикалом (табл. 2). Наименьшее значение энергии активации соответствует наибольшей реакционной способности α -СН-связей, а самая высокая энергия активации — самой низкой реакционной способности β -СН-связей.

Относительная реакционная способность СН-связей циклогексанона

С использованием полученных величин энергий активации и рассчитанных по уравнению (10) энтропий реакций (VI)–(VIII) (табл. 2) определена относительная реакционная способность СН-связей конформаций “кресло” и “ванна”

циклогексанона в реакциях с *трет*-бутилпероксильным радикалом (табл. 2). Из табл. 2 видно, что для обеих конформаций характер изменения рассчитанной с применением квантово-химических методов относительной реакционной способности СН-связей в молекуле циклогексанона в реакциях с *трет*-бутилпероксирадикалом совпадает с экспериментально определенной относительной реакционной способностью СН-связей кетона. Вместе с тем реакционная способность всех типов СН-связей конформации “ванна” оказалась выше таковой СН-связей конформации “кресло”, а в конформации “ванна” α -СН-связь активирована в большей степени по сравнению с β - и γ -СН-связями, чем в конформации “кресло”.

Как видно из табл. 2, для конформации “кресло” значения расчетных величин относительных реакционных способностей СН-связей ($RR_{\text{расчет}}$) ближе к экспериментальным значениям ($RR_{\text{эксп}}$). Вероятно, это объясняется небольшим вкладом реакций СН-связей конформации “ванна” с пероксильными радикалами в процессе окисления циклогексанона ввиду малого содержания этой конформации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышенная реакционная способность α -СН-связей циклогексанона обусловлена, в первую очередь, более низкой энергией разрыва связи и, наряду с этим, высокой электронодонорной способностью, малой величиной ΔE_{SOMO} , меньшей длиной разрываемой СН-связи в переходном состоянии, что указывает на низкую степень диполь-дипольного отталкивания образующегося углеродцентрированного радикала и гидропероксида. Пониженная по сравнению с α -СН-связями реакционная способность β - и γ -СН-связей обусловлена повышенными значениями энергий разрыва этих связей, снижением их электронной плотности под действием индуктивного эффекта карбонильной группы, большей величиной ΔE_{SOMO} и длиной разрываемых СН-связей в переходном состоянии. Необходимо отметить, что энергия разрыва связи не является фактором, определяющим различие в реакционной способности β - и γ -СН-связей циклогексанона в реакциях с *трет*-бутилпероксильным радикалом.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 3. С. 480. (Perkel A.L., Voronina S.G. // Russian Chemical Bulletin. 2019. V. 68. № 3. P. 480.)
2. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 8. С. 1478. (Perkel A.L., Voronina S.G. // Russian Chemical Bulletin. 2019. V. 68. № 8. P. 1478.)
3. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 10. С. 1803. (Perkel A.L., Voronina S.G. // Russian Chemical Bulletin. 2019. V. 68. № 10. P. 1803.)
4. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton (FL): Taylor and Francis, 2005. 981 p.
5. Пучков С.В., Непомнящих Ю.В., Козлова Е.С., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 2. С. 148. (Puchkov S.V., Nepomnyashchikh Yu.V., Kozlova E.S., Perkel A.L. // Kinet. Catal. 2013. V. 54. № 2. P. 139.)
6. Kosnik W., Vocian W., Chmielewski M., Tvaroska I. // Carbohydr. Res. 2008. V. 343. № 9. P. 1463.
7. Marianski M., Asensio A., Dannenberg J.J. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 4. P. 044109-1
8. Пучков С.В., Непомнящих Ю.В. // Вестник КузГТУ. 2017. № 4. С. 176.
9. Самаркина А.Б., Хурсан С.Л. // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3(1). С. 780.
10. Ramachandran K.I., Gopakumar D., Namboori K. Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. 405 p.
11. Sarathy S.M., Vranckx S., Yasunaga K. // Combust. Flame. 2012. V. 159. P. 2028.
12. Gangadharan R.P., Krishnan S.S. // Acta Phys. Pol. A. 2015. V. 127. № 3. P. 748.
13. Груздев М.С., Вирзум Л.В., Крылов Е.Н. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. № 2. С. 115.
14. Parr R.G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules. New York: Oxford University Press, Oxford: Clarendon Press, 1989. 338 p.
15. Thanikaivelan P., Padmanabhan J., Subramanian V., Ramasami T. // Theor. Chem. Acc.: Theory, Computation, and Modeling. 2002. V. 107. № 6. P. 326.
16. Luo Yu-Ran. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. CRC PRESS, Boca Raton London New York Washington. 2003. 380 c.
17. Чиркина Е.А., Леванова Е.П., Кривдин Л.Б. // Журн. орг. химии. 2017. Т. 53. № 7. С. 974. (Chirkina E.A., Levanova E.P., Krivdin L.B. // Russ. J. Organic Chem. 2017. V. 53. № 7. P. 986.)
18. Parr R.G., Szentpály L.v., Liu S. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 9. P. 1922.
19. Pérez-González A., Rebollar-Zepeda A.M., León-Carmona J.R., Galano A. // J. Mex. Chem. Soc. 2012. V. 56. № 3. P. 241.
20. Shankar R., Senthilkumar K., Kolandaivel P. // Int. J. Quantum Chem. 2009. V. 109. P. 764.
21. De Vleeschouwer F., Speybroeck V.V., Waroquier M., Geerlings P., De Proft F. // Org. Lett. 2007. V. 9. № 14. P. 2721.
22. Padmanabhan J., Parthasarathi R., Sarkar U., Subramanian V., Chattaraj P.K. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 383. № 1–2. P. 122.
23. Chattaraj P.K., Giri S., Duley S. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 2. PR43.
24. Taskinen E. // J. Phys. Org. Chem. 2010. V. 23 P. 105.
25. Илиел Э., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии, пер. с англ. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 703 с. (Elieil E.L., Wilen S.H., Doyle M.P. Basic organic stereochemistry. John Wiley and Sons, 2001. 688 p.)
26. Dillen J., Geise H.J. // J. Mol. Struct. 1980. V. 69. P. 137.
27. Shallard-Brown H.A., Watkin D.J., Cowley A.R. // Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online. 2005. V. 61. № 8. P. 2424.
28. Fleming I. Molecular Orbitals And Organic Chemical Reactions. John Wiley and Sons, 2010. 378 p.
29. Пучков С.В., Непомнящих Ю.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 21. (Puchkov S.V., Nepomnyashchikh Y.V. // Russian J. Physical Chemistry B. 2018. V. 12. № 5. P. 904.)
30. Пучков С.В., Непомнящих Ю.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 42. (Puchkov S.V., Nepomnyashchikh Y.V. // Russian J. Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 2. P. 278.)
31. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Москва: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с. (Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds – Tables of spectra data. Springer, Berlin. 2000. 421 p.)
32. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. Москва: Мир, 1977. 606 с. (Nonhebel D. and Walton J. Free-Radical Chemistry: Structure and Mechanism (Cambridge Univ. Press, 1974. 572 p.)
33. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. Москва: Высшая школа, 1988. 391 с.
34. Santschi N., Nauser T. // ChemPhysChem. 2017. V. 18. № 21. P. 2973.
35. Héberger K., Lopata A. // J. Org. Chem. 1998. V. 63. № 24. P. 8646.
36. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Плахтинский В.В., Кошель С.Г. // Катализ в промышленности. 2012. № 1. С. 7.

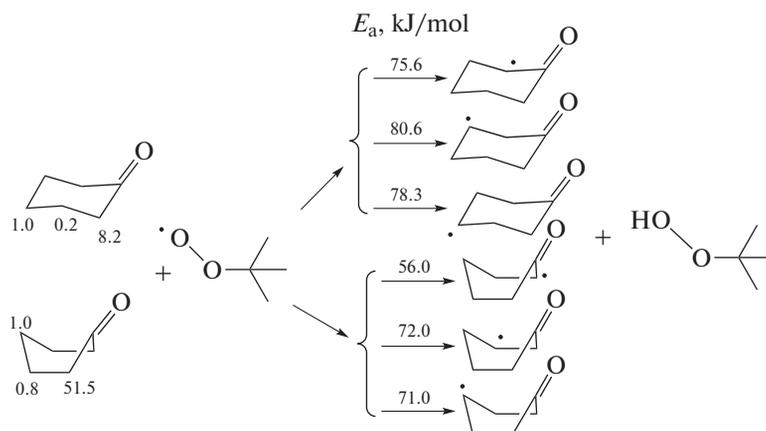
Evaluation of Reactivity of CH Bonds of Cyclohexanone in Reactions with *tert*-Butylperoxy Radical by Quantum-Chemical Methods

S. V. Puchkov^{1,*} and Yu. V. Nepomnyashchikh¹

¹Gorbachev Kuzbass State Technical University, Institute of Chemical and Petroleum-Gas Technologies
ul. Vesennjaja, 28, Kemerovo, 650000 Russia

*e-mail: psv.toos@kuzstu.ru

By density functional theory (DFT) with hybrid functionals B3LYP in basis 6-311g++(*d,p*) X3LYP in basis 6-311g++(*d,p*), D95++(*d,p*), pbe1pbe in basis D95++(*d,p*) and by MP2 method in basis 6-311g++(*d,p*) effective charges on hydrogen and carbon atoms, Fukui functions for hydrogen atoms of cyclohexanone (“boat” and “chair” conformation) for electrophilic and radical attacks were calculated. For these conformations DFT\B3LYP6-311g++(*d,p*) localized the transition states, determined the length of the breaking CH bond in the transition state, calculated the activation energies, entropy of activation, enthalpy of elementary reactions of the *tert*-butyl peroxy radical ((CH₃)₃COO[•]) with all types of CH bonds of cyclohexanone. The relative reactivity of cyclohexanone CH bonds in reactions with (CH₃)₃COO[•]; local electrophilicity indices of carbon-centered radicals formed from cyclohexanone at separation of hydrogen atom; energy differences (ΔE_{SOMO}) of the singly occupied molecular orbital of these carbon-centered radicals and the radical (CH₃)₃COO[•] are calculated. By DFT\B3LYP 6-311g++(*d,p*), CBS-QB3, G3MP2B3 using the isodesmic reaction method, the CH bonds dissociation energy of cyclohexanone were calculated. Factors determining reactivity of CH-bonds of cyclohexanone in reactions with radical (CH₃)₃COO[•] are considered. It has been shown that the increased reactivity of CH bonds of cyclohexanone at positions 2, 6 (α) is due to the low bond dissociation energy, the high electron donor capacity of hydrogen atoms, the shorter length of the broken CH bond in the transition state, and the low ΔE_{SOMO} value. The lower reactivity of CH bonds at positions 3, 5 (β) and 4 (γ) is due to higher bond dissociation energies, a decrease in their electron density under the influence of the inductive effect of the carbonyl group, nucleophilicity of the carbon-centered radicals, a longer length of the broken CH bonds in the transition state and a larger ΔE_{SOMO} value. The difference in reactivity of CH bonds at positions 3, 5 (β) and 4 (γ) is not determined by the difference in the dissociation energies of these bonds, but by the action of the other factors listed above. The CH bonds reactivity of the “boat” conformation is higher than the CH bonds reactivity of the “chair” conformation in reactions with the radical (CH₃)₃COO[•].



Keywords: cyclohexanone, reactivity, *tert*-butylperoxy radical, quantum chemistry methods, conformations

УДК 541.145

НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА, ДИОКСИДА ТИТАНА И ПЛАТИНЫ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПАРАМИ ВОДЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

© 2021 г. Д. В. Марковская^а, М. Н. Люлюкин^а, А. В. Журенок^а, Е. А. Козлова^{а, *}

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

*e-mail: kozlova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 10.03.2021 г.

Принята к публикации 11.03.2021 г.

В ходе работы были синтезированы и охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии диффузного отражения (СДО) фотокатализаторы $Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$. Каталитические свойства полученных образцов были исследованы в реакции фотокаталитического восстановления углекислого газа парами воды под действием излучения видимого диапазона (400–510 нм, максимальная интенсивность излучения наблюдается при длине волны 450 нм). Наибольшую каталитическую активность продемонстрировали 20% $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S/TiO_2$ и 50% $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S/TiO_2$. Было изучено влияние порядка нанесения компонентов Pt, $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ и TiO_2 на эффективность фотокаталитических процессов. Самые высокие значения скоростей реакции были получены на фотокатализаторе 50% $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S/1\%Pt/TiO_2$ и составили 4.2 мкмоль $ч^{-1} г^{-1}$ монооксида углерода, 0.6 мкмоль $ч^{-1} г^{-1}$ метана.

Ключевые слова: фотокатализ, восстановление диоксида углерода, диоксид титана, $Cd_{1-x}Zn_xS$, платина, видимое излучение

DOI: 10.31857/S0453881121040109

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические потребности человечества ежегодно возрастают [1]. Несмотря на прогресс в развитии альтернативных источников энергии, значительная часть тепла вырабатывается за счет сгорания органических веществ до углекислого газа и воды. Диоксид углерода способен поглощать инфракрасное излучение, вследствие чего его относят к категории парниковых газов [2], содержание которых в атмосфере необходимо контролировать. За последние 50 лет концентрация CO_2 в атмосфере выросла практически в два раза [3]. Следовательно, поиск химических процессов, проходящих с участием диоксида углерода и позволяющих снизить его концентрацию в атмосфере, – это актуальная задача современной науки.

Интересным решением вопроса об утилизации углекислого газа представляется его фотоката-

литическое восстановление, подобное процессу природного фотосинтеза. Данные процессы проходят в газовой фазе при комнатной температуре, продуктами являются ценные органические вещества (например, метан), источником энергии служит солнечный свет, вследствие чего фотокаталитическое восстановление углекислого газа привлекательно с экологической точки зрения [2]. Несмотря на большое число работ в этой области, задача поиска активных фотокатализаторов до сих пор не решена. Наиболее перспективным для осуществления фотокаталитических превращений представляется использование видимого света, поскольку его доля в солнечном спектре достаточно велика [4–7]. Твердые растворы сульфидов кадмия и цинка часто применяют в качестве фотокатализаторов, активирующихся под действием видимого излучения, поскольку варьирование состава твердого раствора позволяет изменять оптические свойства, положения уровней энергии краев валентной зоны и

Сокращения и обозначения: РФА – рентгенофазовый анализ; СДО – спектроскопия диффузного отражения; ОКР – область когерентного рассеяния; W – скорость реакции.

зоны проводимости и таким образом управлять каталитической активностью образцов [8].

Ранее было показано, что фотокатализаторы на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$ и $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$ проявляют высокую каталитическую активность под действием освещения видимого диапазона [9]. Накопленные экспериментальные данные в области фотокаталитического выделения водорода или окисления паров органических веществ дают возможность определить две наиболее эффективных стратегии к повышению величин каталитической активности: нанесение благородных металлов [10–12] и создание композитных образцов на основе твердого раствора сульфидов кадмия и цинка и других полупроводников, например, диоксида титана [13]. Среди благородных металлов особое внимание следует уделить платине [10, 11]. Интересной задачей является изучение возможности обеих стратегий улучшения каталитической активности в рамках одной работы. Таким образом, целью настоящего исследования было формирование активных композиционных материалов, состоящих из $Cd_{1-x}Zn_xS$, TiO_2 и Pt, для процессов фотокаталитического восстановления углекислого газа парами воды, протекающего под действием видимого света.

В представленной работе синтезированы композитные фотокатализаторы $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/TiO_2$ и $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$ с разными массовыми соотношениями компонентов, изучены их физико-химические свойства и каталитическая активность. Впервые получены образцы $Pt/Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$ и $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/Pt/TiO_2$. Фотокатализаторы $Pt/Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$ продемонстрировали более высокую эффективность фотокаталитического восстановления диоксида углерода парами воды по сравнению с серией образцов $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/Pt/TiO_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление фотокатализаторов

Фотокатализаторы состава $y\%Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$ (x – мольная доля цинка по отношению к общему содержанию переходных металлов в сульфидном фотокатализаторе, $x = 0.2–0.3$; y – массовое содержание соответствующего твердого раствора сульфидов кадмия и цинка в композитном фотокатализаторе, $y = 10, 20, 50$) были приготовлены по следующей методике: к водной суспензии диоксида титана Evonik P25 приливали рассчитанное количество 0.1 М растворов хлоридов кадмия и нитрата цинка (соотношение металлов $[Cd] : [Zn] = (1-x) : x$), добавляли стехиометрическое количество 0.1 М раствора гидроксида натрия и перемешивали в течение 15 мин. К полученной взвеси приливали двукратный избыток 0.1 М раствора сульфида натрия и перемешивали на маг-

нитной мешалке в течение часа. Осадок центрифугировали и несколько раз промывали дистиллированной водой, после чего сушили при температуре 50°C.

Композитные фотокатализаторы, состоящие из диоксида титана, твердого раствора сульфидов кадмия и цинка и платины, синтезировали по двум схемам (рис. 1). Согласно первой схеме на поверхность предварительно приготовленного образца $y\%Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$ наносили платину методом химического восстановления платинохлороводородной кислоты избытком боргидрида натрия способом, описанном ранее в [14]. Полученные образцы $1\%Pt/y\%Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$ ($x = 0.2, 0.3$; $y = 20, 50$) для краткости далее обозначены как **1Pt yCd-(1-x)**. По второй схеме поверхность диоксида титана Evonik P25 модифицировали платиной (1 мас. %) по методу химического восстановления [14], после чего на приготовленный образец наносили твердый раствор сульфида кадмия и цинка выбранного состава согласно методике двухстадийного синтеза [15], изложенной выше. Синтезированные таким образом фотокатализаторы $y\%Cd_{1-x}Zn_xS/1\%Pt/TiO_2$ ($x = 0.2, 0.3$; $y = 20, 50$) далее в тексте статьи обозначены как **yCd-(1-x) 1Pt**.

Изучение физико-химических и каталитических свойств приготовленных образцов

Фазовый состав синтезированных образцов изучали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (“Bruker”, Германия, излучение CuK_α с длиной волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Спектры диффузного отражения образцов регистрировали на спектрофотометре Lambda 35 (“Perkin Elmer”, США) с приставкой для диффузного отражения RSA-PE-20 (“Labsphere”, США), в качестве стандартного образца использовали сульфат бария.

Каталитическую активность полученных фотокатализаторов исследовали в реакции фотокаталитического восстановления углекислого газа [9]. Эксперименты проводили в статическом реакторе объемом 130 мл при постоянном перемешивании. Исследуемый фотокатализатор, масса которого составила 30 мг, наносили на стеклянную пластину круглой формы площадью 9.1 см² и помещали на тефлоновую подложку в реактор. Перед началом эксперимента реактор предварительно продували аргоном в течение часа для удаления кислорода. После этого в реактор вносили 2 мл бидистиллированной воды и продували углекислым газом (“РТК Kriogen”, Россия, чистота >99.999%). Общее давление в реакторе составило 1 атм, начальное количество углекислого газа в реакторе – 5.24 ммоль. Реактор освещали в течение 10 ч светодиодом 450-LED, спектр которого содержит длины волн от 400 до 510 нм [9], мощ-

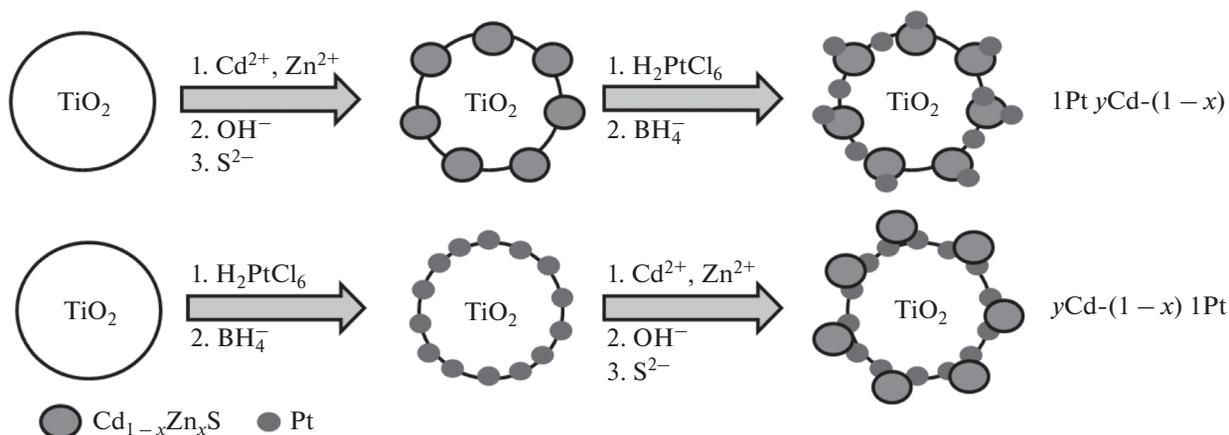


Рис. 1. Схемы синтеза трехкомпонентных композитных фотокатализаторов.

ность излучения 285 мВт/см². Качественный и количественный состав продуктов реакции анализировали методом газовой хроматографии (“Хромос”, Россия). В ходе экспериментов определяли количество выделяющихся водорода, метана и монооксида углерода; количество кислорода, образующегося в ходе фотокаталитических реакций, не измеряли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства приготовленных катализаторов

Фазовый состав приготовленных фотокатализаторов определяли методом РФА, полученные рентгенограммы показаны на рис. 2. Для всех фотокатализаторов были идентифицированы две политропные модификации диоксида титана – анатаз и рутил. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), оцененные по уравнению Шеррера, составили 85 нм для анатаза и 65 нм для рутила для всех анализируемых образцов. На рентгенограммах фотокатализаторов 20% $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$, 50% $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$, 20% $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$, 50% $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$ присутствует широкий пик небольшой интенсивности с максимумом около 44° (показан стрелкой на рис. 2). Этот пик можно отнести к твердым растворам сульфидов кадмия и цинка с разупорядоченной структурой [16]; состав твердых растворов соответствует заложенному на этапе приготовления образцов. Размер ОКР фазы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ равен менее 2 нм. По-видимому, по причине малых размеров и относительно небольшого содержания твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ в фотокатализаторах 10% $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$ и 10% $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$ пики, относящиеся к сульфидсодержащему компоненту, не идентифицируются на рентгенограммах.

Оптические свойства приготовленных фотокатализаторов изучали методом спектроскопии диффузного отражения. Спектры поглощения исследованных образцов представлены на рис. 3. Видно, что для всех композитных фотокатализаторов можно выделить две области поглощения: 350–400 и 400–550 нм. Первая область связана с поглощением диоксида титана [17–19], вторая характерна для твердых растворов сульфидов кадмия и цинка [9, 20–23]. Таким образом, фазовый состав приготовленных фотокатализаторов был подтвержден методами РФА и СДО.

Дополнительно были построены графики в координатах Таука (рис. 4) и рассчитаны края поглощения синтезированных фотокатализаторов (табл. 1). Из литературных данных известно, что края поглощения фотокатализаторов $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}$ и $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ составляют 470–500 нм в зависимости от метода приготовления образцов и их фазового состава [21–23]. При нанесении твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ на поверхность диоксида титана край поглощения смещается в синюю область, что может быть обусловлено генерированием электрон-дырочных пар под действием падающего излучения видимого диапазона и переносом электронной плотности из зоны проводимости $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ в зону проводимости диоксида титана. Это явление описано для композитных образцов, в состав которых входят диоксид титана и сульфиды переходных металлов [8]. Следует отметить, что сдвиг края поглощения в синюю область спектра наблюдается для всех фотокатализаторов с одинаковым массовым содержанием твердого раствора при переходе от образцов $y\%\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$ к образцам $y\%\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$, что связано с оптическими свойствами $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ и характерно в случае уменьшения относительной доли кадмия в образце [9, 21, 23]. Для образцов, включающих разное количество $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$,

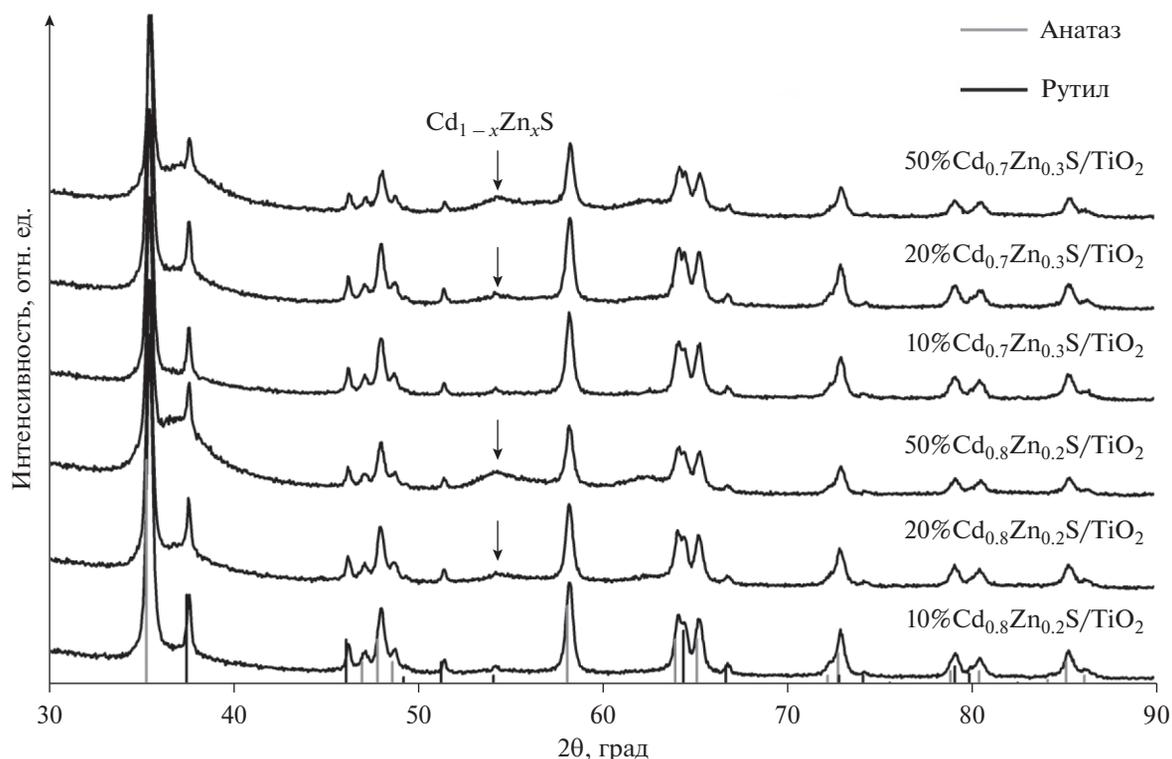


Рис. 2. Рентгенограммы фотокатализаторов $y\% \text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$ и $y\% \text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$.

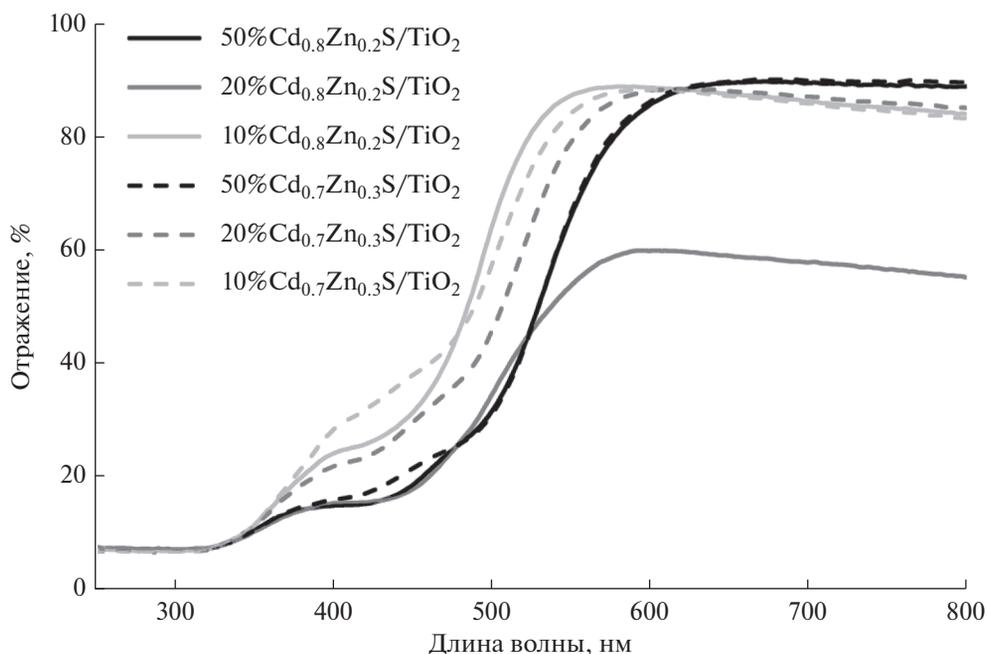


Рис. 3. Спектры отражения образцов $y\% \text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{TiO}_2$ и $y\% \text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}/\text{TiO}_2$.

край поглощения изменяется в пределах экспериментальной погрешности. Аналогичная закономерность отмечается для образцов с разным содержанием $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{S}$, что согласуется с данными, описанными в литературе [22].

Каталитическая активность синтезированных образцов

Продуктами фотокаталитического восстановления углекислого газа парами воды, согласно литературным данным, могут быть монооксид уг-

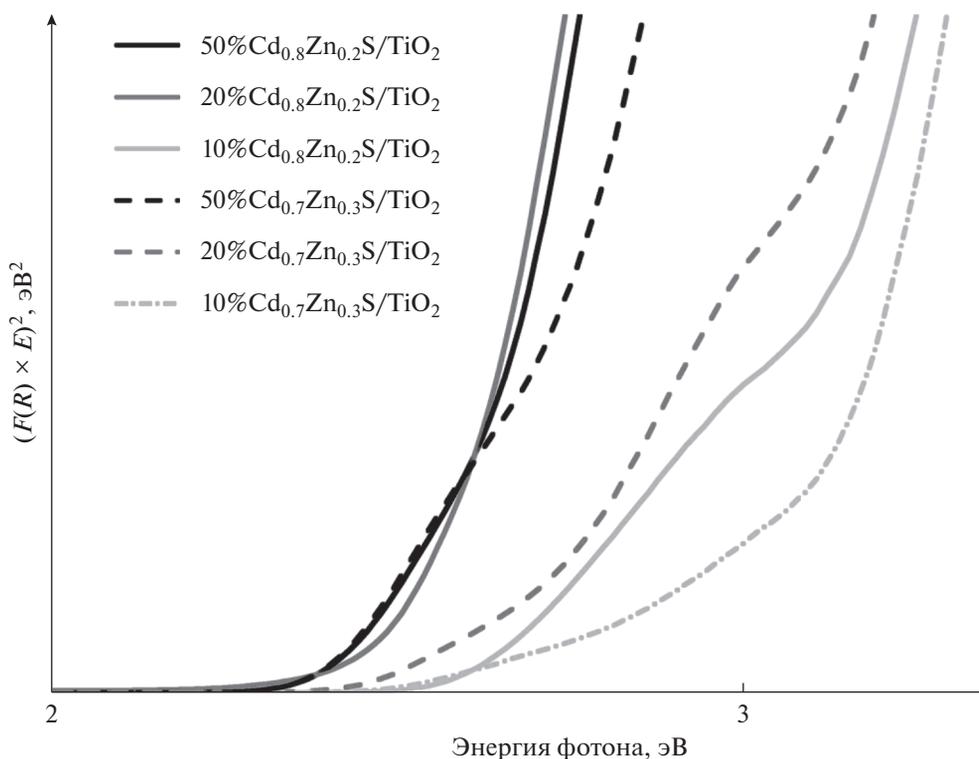
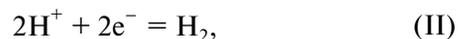
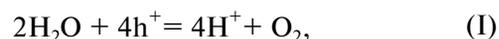


Рис. 4. Графики в координатах Таука, построенные для композитных катализаторов $y\%Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/TiO_2$ и $y\%Cd_{0.7}Zn_{0.3}S/TiO_2$.

лерода [2, 14, 24], метан [2, 14, 25], метанол [2, 14, 26], формальдегид [2, 14], муравьиная кислота [2, 27]. В присутствии всех изученных в настоящей работе фотокатализаторов продуктами реакции были метан, монооксид углерода и водород, идентифицированные методом газовой хроматографии. Вероятно, в системе происходит образование протонов из воды (уравнение (I)), которые впоследствии могут связываться между собой с выделением молекулярного водорода (уравнение (II)) либо вступать в химические взаимодействия с углекислым газом (уравнения (III) и (IV)) [9]:



На первом этапе работы были исследованы каталитические свойства композитных образцов, в состав которых входят диоксид титана и твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xS$, показавшие высокую ак-

Таблица 1. Физико-химические и каталитические свойства фотокатализаторов $y\%Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$

Образец	Край поглощения, нм	$W(CO)$, мкмоль $г^{-1} ч^{-1}$	$W(CH_4)$, мкмоль $г^{-1} ч^{-1}$	$W(H_2)$, мкмоль $г^{-1} ч^{-1}$
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	512	0.6 ± 0.3	0.02 ± 0.01	0.10 ± 0.05
$10\%Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/TiO_2$	471	0.3 ± 0.2	0.03 ± 0.02	0.24 ± 0.07
$20\%Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/TiO_2$	482	1.1 ± 0.6	0.53 ± 0.09	0.33 ± 0.06
$50\%Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/TiO_2$	479	1.1 ± 0.8	0.4 ± 0.2	0.5 ± 0.2
$Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$	500	0.4 ± 0.2	0.03 ± 0.01	0.10 ± 0.05
$10\%Cd_{0.7}Zn_{0.3}S/TiO_2$	463	0.3 ± 0.2	0.22 ± 0.09	0.11 ± 0.07
$20\%Cd_{0.7}Zn_{0.3}S/TiO_2$	464	0.9 ± 0.4	0.13 ± 0.07	0.10 ± 0.05
$50\%Cd_{0.7}Zn_{0.3}S/TiO_2$	470	0.9 ± 0.3	0.4 ± 0.1	0.03 ± 0.02

тивность в реакции фотокаталитического восстановления углекислого газа парами воды [9]. Количественные показатели проведенных экспериментов приведены в табл. 1. Видно, что увеличение содержания твердых растворов сульфидов кадмия и цинка $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$ и $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$ с 10 до 20 мас. % сопровождается повышением скорости генерирования (*И*) монооксида углерода и метана. Это может быть связано с ростом доли частиц, чувствительных к действию излучения видимого диапазона, что способствует увеличению количества генерируемых электрон-дырочных пар, участвующих в последующих окислительно-восстановительных превращениях. Следует отметить, что повышение содержания фазы $Cd_{1-x}Zn_xS$ приводит к возрастанию числа термодинамически выгодных гетеропереходов электронов из зоны проводимости $Cd_{1-x}Zn_xS$ в зону проводимости TiO_2 и улучшению степени пространственного разобщения носителей зарядов. Таким образом, повышение скорости целевых реакций в данном случае наблюдается за счет увеличения количества фотогенерируемых электронов и времени их жизни. Последующий рост массовой доли $Cd_{1-x}Zn_xS$ до 50 мас. %, как показывают данные табл. 1, не оказывает значительного влияния на скорость реакции выделения CH_4 и CO . В случае фотокаталитического выделения водорода на образцах $y\%Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/TiO_2$ сохраняется та же тенденция, что и для образования метана и монооксида углерода, которая, по-видимому, тоже связана с увеличением количества электрон-дырочных пар и гетеропереходов носителей зарядом между частицами $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$ и TiO_2 . Для дальнейших экспериментов были выбраны фотокатализаторы $20\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$ и $50\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$, поскольку для них наблюдаются наибольшие значения скоростей образования метана и монооксида углерода и низкая скорость побочного процесса генерирования водорода.

Известно, что нанесение платины на поверхность фотокатализаторов способствует росту их каталитической активности [10]. Осаждение платины приводит к образованию различных межфазных контактов, играющих важную роль в фотокатализе. В связи с этим были синтезированы два типа платиносодержащих катализаторов: в первой серии платину наносили на поверхность $y\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$ (образцы 1Pt $yCd-0.7$), во второй серии платиновый катализатор наносили непосредственно на диоксид титана перед добавлением твердого раствора сульфидов кадмия и цинка (образцы $yCd-0.7$ 1Pt). Количественные результаты каталитических испытаний синтезированных образцов представлены на рис. 5.

Нанесение платины на образцы двумя способами приводит к росту скорости фотокаталитического выделения водорода по сравнению с образ-

цами $20\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$ и $50\%Cd_{0,7}Zn_{0,3}S/TiO_2$ (рис. 5а), причем в обоих случаях сохраняется тенденция увеличения скорости реакции с повышением содержания фазы $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$ в образце. Вероятно, это связано с возрастанием количества генерируемых электронов в системе. Отметим, что для фотокаталитического выделения водорода более активными оказываются образцы $20Cd-0.7$ 1Pt и $50Cd-0.7$ 1Pt, в которых в равной степени формируются межфазные контакты Pt/ $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$ и Pt/ TiO_2 . В случае образования монооксида углерода наблюдается противоположная тенденция (рис. 5б) – значения каталитической активности выше при использовании образцов 1Pt $20Cd-0.7$ и 1Pt $50Cd-0.7$, в которых большинство частиц платины осаждены на твердые растворы сульфидов кадмия и цинка. Нанесение платины по второй схеме приводит к резкому снижению скорости генерирования CO по сравнению с серией 1Pt $yCd-0.7$ и немодифицированными образцами. Вероятно, это обусловлено расположением платины на частицах диоксида титана. В таком случае при освещении композитного фотокатализатора фотогенерированные электроны будут переходить из валентной зоны $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$ в валентную зону диоксида титана, а оттуда – на частицы платины. Ранее экспериментально было показано, что нанесение платины на диоксид титана существенно уменьшает выход монооксида углерода [8, 14]. Возможно, это связано с более низкой восстановительной способностью электронов, находящихся на частицах платины. Потенциал зоны проводимости диоксида титана составляет -0.1 эВ (рН 0) [28], потенциал восстановления углекислого газа до монооксида углерода в соответствии с уравнением (IV) равен -0.12 эВ (рН 0) [29], вследствие этого выход CO на диоксиде титана минимален. При непосредственном контакте платины и диоксида титана электрохимический потенциал электронов понижается и становится непригодным для образования монооксида углерода, в то время как процессы образования водорода и метана термодинамически не запрещены. Отметим, что последовательность нанесения компонентов фотокатализатора не оказывает воздействия на скорость образования метана (рис. 5в). Следовательно, для эффективного фотокаталитического восстановления углекислого газа платину необходимо наносить на поверхность фазы, чувствительной к действию видимого излучения. Необходимо отметить, что в присутствии образцов 1Pt $20Cd-0.7$ и 1Pt $50Cd-0.7$ преимущественным продуктом восстановления углекислого газа оказывается монооксид углерода, а для серии $yCd-0.7$ 1Pt в составе продуктов значительна доля водорода (рис. 5г). Таким образом, образцы серии 1Pt $yCd-0.7$ обладают высокой каталитической активностью и селективностью образования CO .

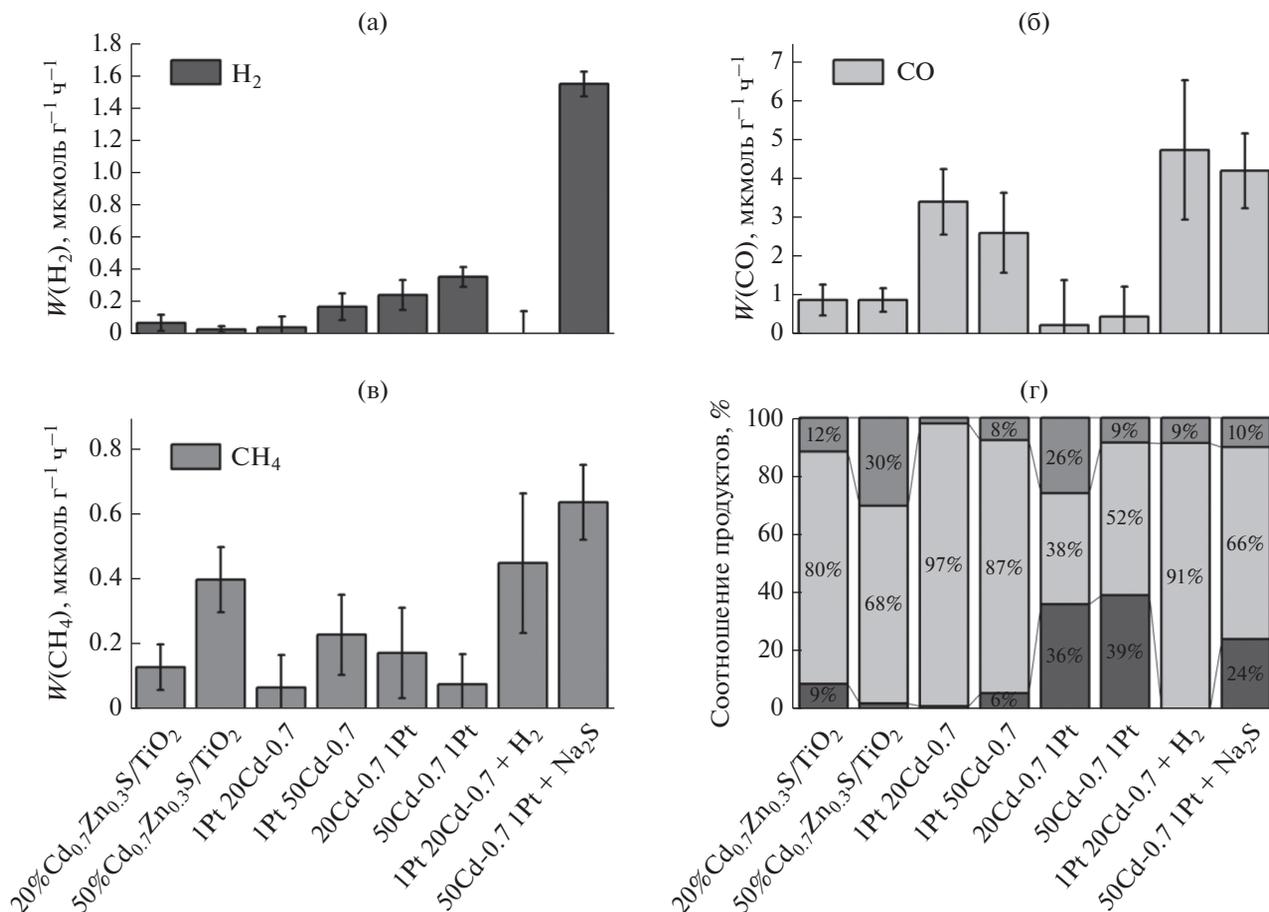
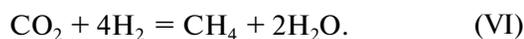


Рис. 5. Скорости образования водорода (а), монооксида углерода (б) и метана (в) при проведении фотокаталитического восстановления углекислого газа парами воды в присутствии платиносодержащих катализаторов; соотношения продуктов реакции, идентифицированных при использовании платиносодержащих образцов (г).

Управление скоростью фотокаталитических процессов можно осуществлять путем введения в систему различных веществ. Добавление в реакционную смесь водорода приводит к дополнительным превращениям в системе (уравнения (V)–(VI)) [14]:



Вследствие протекания реакций (V) и (VI) ожидается рост скорости образования углеродсодержащих продуктов реакции. Данное предположение получило экспериментальное подтверждение: введение водорода в смесь углекислого газа и воды в присутствии фотокатализатора 1Pt 20Cd-0.7 способствует увеличению скорости образования монооксида углерода и метана и подавлению процесса выделения водорода (рис. 5а–5в). Альтернативным подходом к повышению каталитической активности является добавление в систему донорных реагентов, позволяющих улучшить степень пространственного разбавления носите-

лей зарядов за счет дополнительных химических превращений. Для катализаторов, содержащих сульфиды переходных металлов, в качестве донорных реагентов используют сульфид натрия (уравнение (VII)) [30]:



Добавление сульфида натрия к реакционной системе привело к росту скорости выделения водорода в 4.3 раза, монооксида углерода – в 8.8 раз, метана – в 8 раз. Таким образом, введение донорных агентов является более эффективным методом повышения каталитической активности образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение хотелось бы отметить, что в ходе настоящей работы были синтезированы композитные фотокатализаторы на основе диоксида титана и твердых растворов сульфидов кадмия и цинка Cd_{0.8}Zn_{0.2}S и Cd_{0.7}Zn_{0.3}S. Наибольшую ка-

талитическую активность и селективность образования углеродсодержащих продуктов восстановления углекислого газа парами воды продемонстрировали 20% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$ и 50% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$. Дополнительно были приготовлены платинированные фотокатализаторы $\text{Pt}/\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$ и $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Фотокатализаторы серии $\text{Pt}/\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$ показали более высокую эффективность фотокаталитического восстановления диоксида углерода парами воды по сравнению с серией $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Максимальные значения скорости реакции были получены на фотокатализаторе 50% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/1\%\text{Pt}/\text{TiO}_2$ в присутствии сульфида натрия и составили 1.6 мкмоль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$ водорода, 4.2 мкмоль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$ монооксида углерода и 0.6 мкмоль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$ метана.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к. ф.-м. н. С.В. Черепановой за анализ образцов методом РФА, к. х. н. Т.В. Лариной за изучение оптических свойств фотокатализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1) и при финансовой поддержке РФФИ 18-03-00775.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Owusu P.A., Asumadu – Sarkodie // Cogent Eng. 2016. V. 3. P. 1167990-1.
2. Shehzad N., Tahir M., Johari K., Murugesan T., Hussain M. // J. CO₂ Util. 2018. V. 26. P. 98.
3. Wang W., Nemani R. // Adv. Atmos. Sci. 2016. V. 33. P. 247.
4. Liu Y., Guo L., Yan W., Liu H. // J. Power Sources. 2006. V. 159. P. 1300.
5. Краснякова Т.В., Юрчило С.А., Моренко В.В., Носолев И.К., Глазунова Е.В., Хасбулатов С.В., Вербенко И.А., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 359.
6. Jain A., Ameta C. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 246.
7. An C.W., Liu T., Zhang D.F., Yan J.S. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 818.
8. Li Q., Meng H., Zhou P., Zheng Y., Wang J., Yu J., Gong J.R. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 882.
9. Kozlova E.A., Lyulyukin M.N., Markovskaya D.V., Selischev D.S., Cherepanova S.V., Kozlov D.V. // Photochem. Photobio. S. 2019. V. 18. P. 871.
10. Sakthivel S., Shankar M.V., Palanichamy M., Arabindoo B., Bahnemann D., Murugesan V. // Water Res. 2004. V. 38. P. 3001.
11. Куренкова А.Ю., Козлова Е.А., Каичев В.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 812.
12. Воронцов А.В., Козлова Е.А., Бесов А.С., Козлов Д.В., Киселев С.А., Сафатов А.С. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 6. С. 829.
13. Shi J.-W., Yan X., Cui H.-J., Zong X., Fu M.-L., Chen S., Wang L. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2012. V. 356. P. 53.
14. Lyulyukin M.N., Kurenkova A.Y., Bukhtiyarov A.V., Kozlova E.A. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 192.
15. Kozlova E.A., Gribov E.N., Kurenkova A.Y., Cherepanova S.V., Gerasimov E.Y., Kozlov D.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 23589.
16. Cherepanova S.V. // J. Struct. Chem. 2012. V. 53. P. 109.
17. Tryba B., Piszcz M., Morawski A.V. // Int. J. Photoenergy. 2009. V. 2009. P. 297319-1.
18. Ding L., Yang S., Liang Z., Qian X., Chen X., Cui H., Tian J. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 567. P. 181.
19. Krysova H., Zlamalova M., Tarabkova H., Jirkovsky J., Frank O., Kohout M., Kavan L. // Electrochim. Acta. 2019. V. 321. P. 134685.
20. Любина Т.П., Козлова Е.А. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 197.
21. Antoniadou M., Daskalaki V.M., Balis N., Kondarides D.I., Kordulis C., Lianos P. // Appl. Catal. B: Environ. 2011. V. 107. P. 188.
22. Liu L., Guo D., Cui W., Hu J., Lianga Y. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2015. V. 30. P. 928.
23. Baykul M.C., Orhan N. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 1925.
24. Yoon H.J., Yang J.H., Park S.J., Rhee S.C., Sohn Y. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 536. P. 147753.
25. Devi P., Singh J.P. // J. CO₂ Util. 2021. V. 43. P. 101376.
26. Zhu Z., Liu X., Bao C., Zhang K., Song C., Xuan Y. // Energy Convers. Manag. 2020. V. 222. P. 113236-1.
27. Zhang H., Li Y., Wang J., Wu N., Sheng H., Chen C., Zhao J. // Appl. Catal. B: Environ. 2021. V. 284. P. 119692.
28. Zhao X., Zhang G., Zhang Z. // Environ. Int. 2020. V. 136. P. 105453-1.
29. Nabisreutinger S.N., Schmidt-Mende L., Stolarczyk G.K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 7372.
30. Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A., Khan A., Butler I.S., Catlow C.R.A. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 20752.

New Composite Photocatalysts Based on Solid Solutions of Cadmium Sulfide and Zinc Sulfide, Titania, and Platinum for the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Water Vapour under Visible Light

D. V. Markovskaya¹, M. N. Lyulyukin¹, A. V. Zhurenok¹, and E. A. Kozlova^{1, *}

¹Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, pr. Ak. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: kozlova@catalysis.ru

In this work, the $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ photocatalysts were synthesized and characterized by X-ray diffraction (XRD) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The catalytic properties of the obtained samples were investigated in the reaction of photocatalytic reduction of carbon dioxide with water vapor under visible light (400–510 nm, the maximum radiation intensity at a wavelength of 450 nm). The highest catalytic activity was demonstrated by 20% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$ and 50% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{TiO}_2$. The effect of the deposition order of the Pt, $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$, and TiO_2 components on the efficiency of photocatalytic processes was studied. The highest values of the reaction rate were obtained over 50% $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/1\%\text{Pt}/\text{TiO}_2$ and equaled to $4.2 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ CO , $0.6 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ CH_4 .

Keywords: photocatalysis, reduction of carbon dioxide, titania, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, platinum, visible light

УДК 541.128:547.562:546.41-31

СЕЛЕКТИВНОЕ О-МЕТИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА CaO

© 2021 г. Zhifang Zhang^a, Zhongying Xu^b, Shaoying Li^b, Shijun Chen^b, Ying Tang^{b, c, *}

^aШкола химии и химической инженерии Юйлинского университета, Юйлинь, 719000 Китай

^bКлючевая лаборатория по контролю загрязнения окружающей среды и технологии защиты резервуаров на нефтяных месторождениях провинции Шэньси, Сианьский университет Шюю, Сиань, 710065 Китай

^cГосударственная ключевая лаборатория контроля загрязнения нефтью, Исследовательский институт безопасности и экологических технологий CNPC, Пекин, 102206 Китай

*e-mail: tangying78@xsyu.edu.cn

Поступила в редакцию 24.01.2021 г.

После доработки 12.02.2021 г.

Принята к публикации 12.02.2021 г.

Показано, что катализаторы на основе CaO являются эффективными гетерогенными катализаторами метилирования фенола диметилкарбонатом (ДМК) в закрытом реакторе высокого давления. Для достижения максимальной конверсии фенола проведены опыты по оптимизации состава катализатора и условий проведения реакции. Наилучшие каталитические характеристики продемонстрировал CaO, модифицированный KCl. При температуре реакции 200°C, молярном соотношении фенол : ДМК = 1 : 2, 3% загрузке катализатора 15% KCl/CaO и продолжительности реакции 9 ч была достигнута 100% конверсия фенола при 95% селективности по анизолу. Структура и свойства катализаторов подробно охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и метода БЭТ. Обнаружено, что существует сильная взаимосвязь между основностью поверхности катализаторов и их каталитическими характеристиками в отношении конверсии фенола и селективности по анизолу.

Ключевые слова: анизол, фенол, диметилкарбонат, реакция метилирования

DOI: 10.31857/S045388112104016X

ВВЕДЕНИЕ

Анизол является важным органическим синтетическим промежуточным продуктом, который широко используется в промышленности для производства красителей, пестицидов, фармацевтических препаратов и т.д. [1–3], которые обычно получают путем О-метилирования соответствующих фенолов метилгалогенидами или диметилсульфатом. Однако эти методы требуют не только применения вредных реагентов, но и стехиометрического количества сильного основания для нейтрализации побочных кислотных продуктов. О-метилирование фенолов также можно проводить с помощью метанола в присутствии сильнокислотного катализатора или цеолита при высокой температуре. В большинстве

случаев полная конверсия фенолов труднодостижима, и О-метилирование всегда конкурирует с С-метилированием [4–12]. Диметилкарбонат (ДМК) – экологически чистый реагент для метилирования, который может заменить традиционные, такие как метилгалогениды (CH₃X, X = I, Br, Cl) или диметилсульфат [13]. В последние десятилетия был разработан эффективный, удобный и экологически чистый метод О-метилирования фенола ДМК – хорошо известным нетоксичным реагентом, который используется во многих экологически безопасных технологиях. При применении в качестве реагента метилирования ДМК фактически дает только метанол и диоксид углерода в качестве побочных продуктов [14]. По мере роста понимания необходимости защиты окружающей среды проводится все больше и больше исследований этой технологии.

В реакции ДМК с фенолом для получения анизолу эффективны катализаторы фазового переноса, органические основные и цеолитные катализаторы [15]. Проводились интенсивные ис-

Сокращения и обозначения: ДМК – диметилкарбонат; FTIR – ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; РФА – рентенофазовый анализ; ТПВ CO₂ – термoprogramмированная десорбция CO₂; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ВЖН – метод Барретта–Джойнера–Халенды; АН – анизол; МФК – метилфенилкарбонат.

следования синтеза анизола путем О-метилирования фенола с помощью ДМК, и были достигнуты лучшие показатели по сравнению с катализаторами фазового переноса и органическими катализаторами. В то же время, в случае гомогенных реакций не могут быть устранены недостатки, связанные с неполным извлечением катализатора и сложностью разделения продуктов. При использовании цеолитов более высокая температура реакции (250–300°C) приводит к образованию большего количества побочных продуктов С-алкилирования фенильного кольца. Были изучены различные гетерогенные катализаторы, однако исследование процесса метилирования фенола велось не столь интенсивно. Следовательно, существует острая необходимость в применении более высокоэффективных гетерогенных каталитических материалов для этой реакции [16].

В настоящей работе в качестве катализатора О-метилирования фенола ДМК использовали СаО с добавкой хлорида щелочного металла. Подробно проанализировано влияние условий реакции на его реакционную способность. Предложены маршруты образования основных продуктов и механизм каталитической реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Методом пропитки по влагоемкости водным раствором хлорида металла приготовлена серия катализаторов на основе СаО. Во всех случаях 6 г коммерческого порошка СаО с размером частиц ~100–200 меш предварительно прогревали при 900°C в течение 6 ч для удаления физически адсорбированной воды и диоксида углерода. После перемешивания при комнатной температуре в течение 10 ч порошка СаО в растворах различных хлоридов металлов осадок сушили в печи в течение ночи при 105°C. Перед реакцией все катализаторы прокаливали на воздухе при заданных температурах в течение 6 ч. Катализаторы обозначены как $x\% \text{YCl}/\text{CaO}$, где x – количество хлорида YCl.

Характеризация катализаторов

Морфологию приготовленных катализаторов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390A (“JEOL”, Япония) с ускоряющим напряжением 20.0 кВ. Структуру фаз прокаленных катализаторов анализировали, используя рентгеновский дифрактометр JDX-3530 (“JEOL”, Япония) с рентгеновской

трубкой с медной мишенью (K_{α} -излучение, 40 мА и 40 кВ), расположенной под углом 5°–80°, скорость сканирования – 2°/мин. Измерения площади поверхности и свойств пор проводили методом физической адсорбции N_2 с применением прибора ASAP 2010 (“Micromeritics”, США) при 77 К. Площадь поверхности рассчитывали с помощью уравнения БЭТ в диапазоне давлений $P/P_0 = 0.02–0.2$, а распределение пор по размерам определяли методом Барретта–Джойнера–Халенды (ВЖН). Распределение силы основных центров в катализаторах находили, используя температурно-программированную десорбцию (ТПД) CO_2 на приборе ChemiSorb2750 (“Micromeritics”, США). Образец катализатора предварительно обрабатывали в потоке Ag при 300°C в течение 1 ч и охлаждали до 50°C в течение 3 ч в потоке диоксида углерода. Затем температуру образца повышали от 50 до 800°C со скоростью 10°C/мин в атмосфере He, десорбирующийся CO_2 определяли с помощью детектора по теплопроводности. Инфракрасные спектры образцов, спрессованных с порошком KBr в соотношении 1 : 100 в виде таблеток, регистрировали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Nicolet 5700 (“Thermo Electron Co.”, США) в условиях окружающей среды.

Реакция метилирования фенола ДМК

Реакцию метилирования фенола ДМК проводили в реакторе из нержавеющей стали. Фенол, ДМК и катализатор загружали в автоклав (100 мл) в определенной пропорции и нагревали до заданной температуры реакции. После перемешивания магнитной мешалкой в течение времени, необходимого для образования гомогенной смеси, катализаторы отделяли центрифугированием и собирали супернатант для анализа с помощью газовой хроматографии. Выход анизола количественно определяли с использованием ацетофенона в качестве внутреннего стандарта. Продукты количественно анализировали с использованием газового хроматографа Agilent 6890 (“Agilent”, США), оборудованного капиллярной колонкой PONA (50 м × 0.2 мм × 0.5 мкм) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Конверсию и селективность рассчитывали по фенолу [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скрининг катализаторов

Эксперименты по отбору катализатора проводили в присутствии свежего СаО и различных катализаторов на основе носителя СаО, содержащих 15% активных компонентов – LiCl, NaCl и

KCl. Данные, представленные в табл. 1, демонстрируют влияние нанесенного на CaO хлорида активного металла на каталитические характеристики образцов (конверсия и селективность выхода фенола и анизол при молярном соотношении фенол : ДМК = 1 : 2 при 180°C). После 10 ч реакции все образцы на основе CaO, модифицированные хлоридами, показали хорошую активность. Самые высокие показатели (конверсия фенола – 36.8%, селективность по анизолу – 46.8%) были получены для KCl/CaO. Эти результаты могут быть частично связаны с присутствием К-центров на поверхности катализатора, которые значительно усиливают адсорбцию фенола, как предполагали в работе [18]. Учитывая более высокую активность KCl/CaO, последующие эксперименты по оптимизации условий проведения реакции были проведены в присутствии этого катализатора.

Характеристики физической адсорбции

Чтобы объяснить высокую каталитическую активность CaO, модифицированного хлоридом щелочного металла, были проведены эксперименты по адсорбции–десорбции N₂ для получения подробной информации о распределении пор по размерам. На рис. 1 приведены изотермы адсорбции–десорбции N₂. Видно, что изотермы для всех образцов, за исключением LiCl/CaO, имеют петли гистерезиса в области относитель-

Таблица 1. Сравнительная активность нанесенных катализаторов KCl/CaO*

Катализатор	Конверсия фенола, %	Выход, %		Селективность метилирования, %
		АН	МРС	
CaO	19.5	2.7	14.0	13.9
KCl/CaO	36.8	17.2	1.1	46.8
NaCl/CaO	18.3	13.5	1.4	73.7
LiCl/CaO	23.2	13.0	1.3	55.8

* Условия реакции: молярное соотношение фенол : ДМК = 1 : 2, время реакции – 10 ч, катализатор – 1.5%, T = 180°C.

ных давлений ~0.4–0.8. Таким образом, добавление хлорида способствует значительному увеличению размера пор CaO. В случае KCl/CaO наблюдается самая большая петля гистерезиса, что указывает на его мезопористую структуру. Более того, диапазон относительных давлений для KCl/CaO и NaCl/CaO увеличивается ($P/P_0 \approx 0.4–1.0$), и отсутствует предел адсорбции в области более высоких давлений, что свидетельствует о наличии в основном двух типов пористых структур [19].

Текстурные свойства образцов приведены в табл. 2. Можно видеть, что модификация катализатора хлоридом металла вызывает значительное уменьшение удельной поверхности после второго прокалывания при высокой температуре. Размер

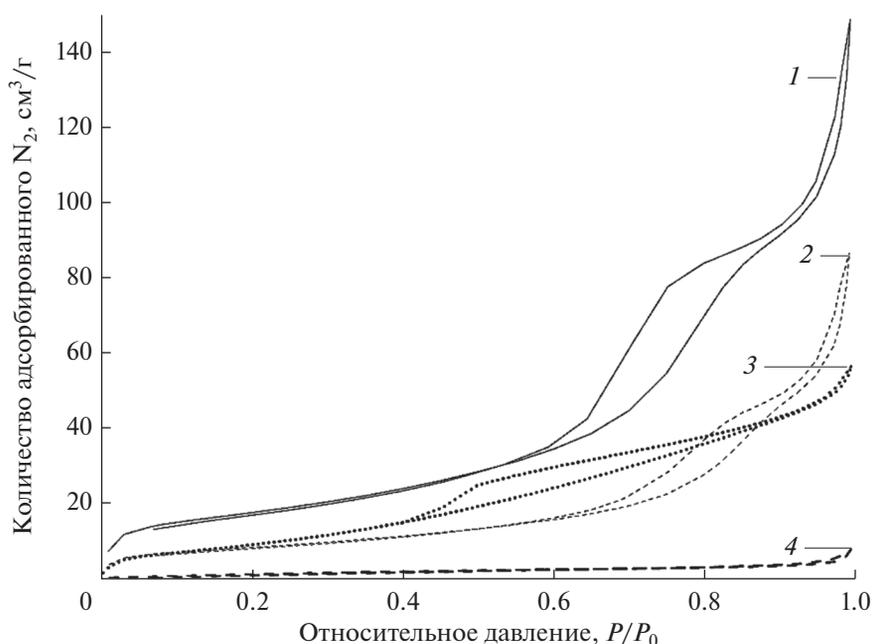


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции N₂ для катализаторов на основе CaO: 1 – KCl/CaO, 2 – NaCl/CaO, 3 – CaO, 4 – LiCl/CaO.

Таблица 2. Свойства пористой структуры катализаторов на основе CaO с различными нанесенными хлоридами металлов

Катализатор	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, см ³ г ⁻¹ × 10 ⁻²
KCl/CaO	33.59	11.3	0.15
NaCl/CaO	30.41	17.7	0.13
LiCl/CaO	6.18	7.9	0.012
Коммерческий CaO	37.69	6.2	0.012

пор в нанесенных катализаторах лежит в диапазоне от 2 до 50 нм, что указывает на типичные мезопористые свойства образцов. Увеличение объема пор катализатора имеет большое значение в гетерогенной реакции для ускорения диффузии реакционных молекул, облегчения входа реагентов в катализатор и контакта с более активными центрами. Внутренняя пористая структура катализатора влияет также на количество щелочных центров. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что структура пор твердого катализатора является одним из важных факторов, воздействующих на его каталитическую активность, а также селективность.

ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

ИК-Фурье-спектры CaO и CaO, модифицированного различными хлоридами щелочных метал-

лов, показаны на рис. 2. Полосу поглощения при 3641 см⁻¹ можно отнести к симметричному валентному колебанию связи О–Н гидроксильной группы, а широкая полоса в области 3200–3600 см⁻¹ принадлежит антисимметричным валентным колебаниям поверхностных гидроксильных групп. Это указывает на то, что в процессе приготовления катализатора невозможно избежать влияния влаги. Полосы при 1380 и 876 см⁻¹ обусловлены колебаниями CO₃⁻². Образование –ОН и CO₃⁻² говорит об усилении распада CO₂ и воды в процессе приготовления катализатора, особенно при использовании метода пропитки по влагоемкости. Относительно низкая, по сравнению с другими образцами, интенсивность колебаний –ОН и CO₃⁻² характерна для KCl/CaO. Это свидетельствует о том, что присутствие KCl до определенной степе-

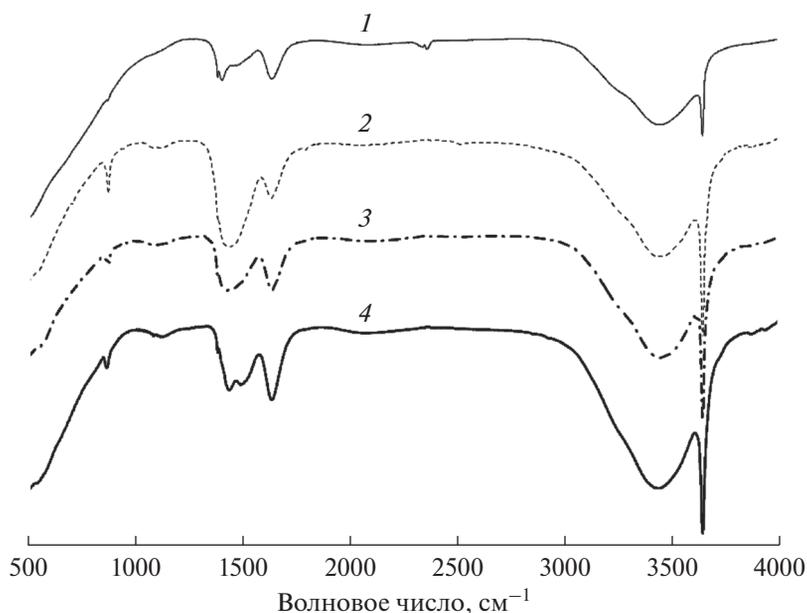


Рис. 2. ИК-спектры с Фурье-преобразованием для коммерческого CaO (1) и катализаторов на его основе, содержащих хлориды щелочных металлов: KCl/CaO (2), NaCl/CaO (3) и LiCl/CaO (4).

Таблица 3. Влияние количества KCl/CaO на реакцию метилирования фенола ДМК*

Содержание катализатора, %	Конверсия фенола, %	Выход, %		Селективность метилирования, %
		АН	МФК	
1.5	36.8	17.2	1.1	46.8
3	64.9	53.9	3.8	83.2
4.5	29.1	24.5	0.9	84.1

* Условия реакции: мольное соотношение фенол : ДМК = 1 : 2, время реакции – 10 ч, $T = 180^\circ\text{C}$.

Таблица 4. Влияние температуры реакции на катализ KCl/CaO*

Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Конверсия фенола, %	Выход, %		Селективность метилирования, %
		АН	МФК	
160	9.0	4.15	2.2	46.1
180	28.4	22.8	3.8	80.2
200	94.2	83.5	4.6	88.7
220	95.2	86.3	5.8	90.7

* Условия реакции: мольное соотношение фенол : ДМК = 1 : 2, время реакции – 10 ч, катализатор – 3%.

ни улучшает стабильность CaO на воздухе и, как было упомянуто ранее, обеспечивает его высокие каталитические показатели.

Влияние количества катализатора на реакцию метилирования

Влияние количества KCl/CaO на реакцию метилирования фенола ДМК изучено для молярного соотношения фенол : ДМК = 1 : 2 при 180°C (табл. 3). В этих условиях обнаружены только два продукта – анизол (АН) и метилфенилкарбонат (МФК). При содержании катализатора 1.5% конверсия фенола и селективность метилирования равны 36.8 и 46.8% соответственно. В присутствии 3% катализатора наблюдается рост конверсии фенола до 64.9% и селективности по анизолу до 83.2%. Это указывает на то, что при наличии большего числа основных центров превращение фенола в целевой продукт анизол протекает интенсивнее. Однако дальнейшее увеличение количества катализатора вызывает снижение конверсии фенола с сохранением высокой селективности образования анизола. Таким образом, оказывается, что некоторая комбинация оснований может привести к высоким каталитическим показателям.

Влияние температуры реакции на каталитические характеристики KCl/CaO

Влияние температуры реакции на процесс метилирования фенола ДМК, катализируемого KCl/CaO, показано в табл. 4. Реакцию осуществляли при $T = 160\text{--}220^\circ\text{C}$, 3%-ном содержании KCl/CaO и молярном отношении фенол : ДМК = 1 : 2. Поскольку реакция метилирования фенола ДМК является термодинамически невыгодной и эндотермической, для увеличения выхода анизола ее надо проводить при высокой температуре. Способность ДМК к метилированию возрастает с повышением температуры реакции до 200°C . Дальнейший рост температуры реакции не приводит к заметному увеличению каталитической активности. Таким образом, температура 200°C является оптимальной для данной цели [20]. Селективность по анизолу возрастает с повышением температуры реакции; образование анизола значительно ускоряется при $T > 180^\circ\text{C}$. Результаты согласуются с данными предыдущих исследований [20], которые показали, что высокая температура способствует протеканию O-метилирования фенола.

Влияние температуры прокаливания KCl/CaO на его каталитические характеристики

Влияние температуры прокаливания KCl/CaO на процесс метилирования фенола ДМК показы-

Таблица 5. Влияние температуры прокаливания катализатора KCl/CaO на показатели реакции метилирования*

Температура прокаливания, °С	Конверсия фенола, %	Выход, %		Селективность метилирования, %
		АН	МФК	
400	99.7	74.9	3.8	75.2
500	100.0	100.0	0	100.0
600	77.5	69.3	3.5	89.5
700	92.7	73.9	4.9	79.7
800	93.9	79.5	4.9	84.6
220	95.2	86.3	5.8	90.7

* Условия реакции: мольное соотношение фенол : ДМК = 1 : 2, время реакции – 10 ч, катализатор – 3%, T = 200°С.

Таблица 6. Влияние температуры прокаливания на структуру пор KCl/CaO

Катализатор	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, см ³ г ⁻¹ × 10 ⁻²
400°С–KCl/CaO	29.15	26.58	0.19
500°С–KCl/CaO	41.24	20.34	0.21
600°С–KCl/CaO	33.59	11.33	0.14
700°С–KCl/CaO	12.01	8.28	0.025
800°С–KCl/CaO	8.76	10.64	0.023
Коммерческий CaO	37.69	6.16	0.012

вают данные, приведенные в табл. 5. Реакцию проводили в тех же условиях, что были указаны выше. С целью увеличения активности KCl/CaO температуру прокаливания изменяли от 400 до 800°С. Каталитические характеристики улучшаются с повышением температуры прокаливания от 400 до 500°С: конверсия достигает 100% при 500°С, причем анизол является основным продуктом. Возможные причины зависимости каталитических характеристик KCl/CaO от температуры прокаливания будут подробно обсуждены ниже на основе характеристик образцов, полученных физико-химическими методами.

Характеристики физической адсорбции

Текстурные свойства образца катализатора приведены в табл. 6. Можно видеть, что высокая температура прокаливания способствует значительному уменьшению площади поверхности и размера пор. Наибольшая удельная поверхность (41.23 м²/г) и объем пор (0.21 × 10⁻² см³/г) зафик-

сированы при прокаливании KCl/CaO при 500°С. Эта температура обеспечивает наличие эффективных каналов для быстрой диффузии фенола и ДМК, что позволяет достичь почти 100%-ной конверсии фенола и селективности образования анизолола (табл. 5).

Эксперименты по адсорбции–десорбции N₂ проводили для получения подробной информации о распределении пор по размерам в KCl/CaO, прокаленном при различных температурах. Из рис. 3 видно, что изотермы адсорбции–десорбции N₂ для KCl/CaO, прокаленного при 500°С, явно отличаются от изотерм других образцов. Это свидетельствует о том, что пористость CaO сильно изменяется после модификации. Четкая петля гистерезиса в диапазоне высоких относительных давлений для образца, прокаленного при 500°С, указывает на образование дополнительной мезопористости во время процесса прокаливании, что согласуется с его большим объемом пор [21] (табл. 6). Для образцов, прокаленных при более

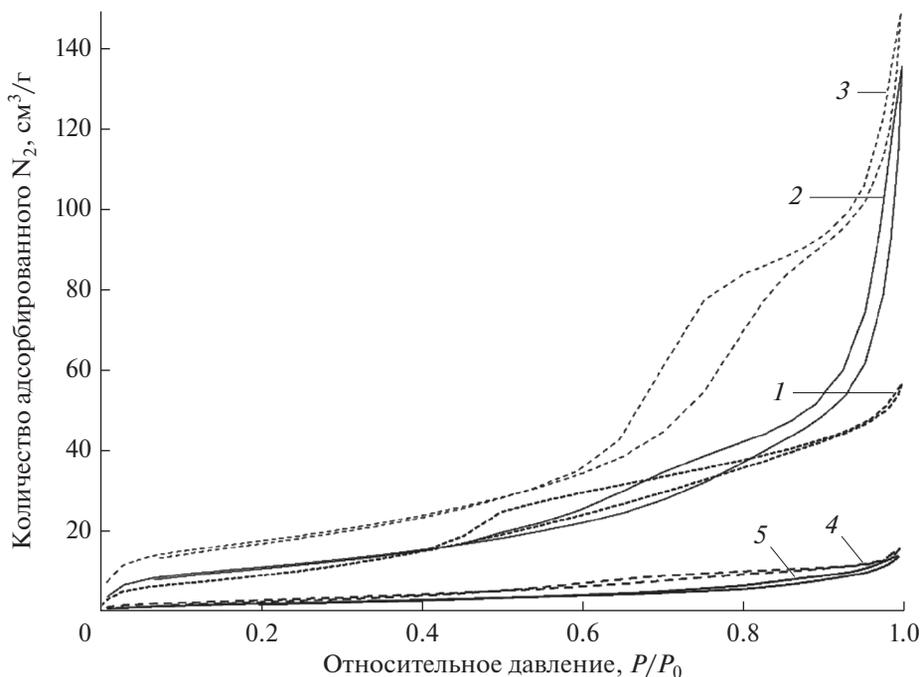


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 для коммерческого CaO (1) и катализаторов KCl/CaO после прокаливания при температурах 500 (2), 600 (3), 700 (4) и 800°C (5).

высоких температурах, характерна слабая петля гистерезиса в результате разрушения структуры пор. Как предполагалось ранее [22], диаметр пор играет важную роль в реакции метилирования: наилучшие каталитические характеристики были получены при использовании KCl/CaO , прокаленного при 500°C, который имеет самый большой средний диаметр пор.

ИК-спектры с Фурье-преобразованием

На рис. 4 представлены ИК-спектры образца KCl/CaO , прокаленного при различных температурах. Во всех спектрах наблюдаются отчетливые полосы поглощения при 1450 и 876 cm^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям CO_3^{2-} . В основном они возникают вследствие хемосорбции CO_2 из воздуха. Эти полосы постепенно ослабевают по мере повышения температуры прокаливания. Кроме того, интенсивные пики при 3652 и 3440 cm^{-1} от валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп указывают на невозможность избежать коррозии поверхности KCl/CaO при контакте с воздухом в процессе его приготовления [23].

Влияние загрузки KCl на каталитическую эффективность реакции метилирования

В одинаковых условиях реакции измерена активность прокаленных образцов KCl/CaO (500°C, 6 ч) с различным содержанием KCl (табл. 7). Конверсия фенола повышается с 74.9 до 100% при увеличении концентрации KCl с 5 до 15% и немного снижается при его содержании более 15%. Селективность по анизолу имеет ту же тенденцию к изменению, что и конверсия фенола: почти 100%-ная селективность достигается при конверсии фенола 100%. Напротив, селективность по метилфенолу выше при низкой концентрации KCl . Это указывает на то, что малое содержание KCl благоприятно для C -метилирования фенола, в то время как высокое способствует превращению фенола в результате O -метилирования. Полученные данные свидетельствуют о важности KCl для образования анизола. Чтобы дать разумное объяснение влияния содержания KCl на характеристики катализаторов KCl/CaO , были выполнены дополнительные исследования с использованием методов СЭМ, РФА, ТПД CO_2 и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

На рис. 5 показаны снимки СЭМ образцов CaO и KCl/CaO , полученные с помощью скани-

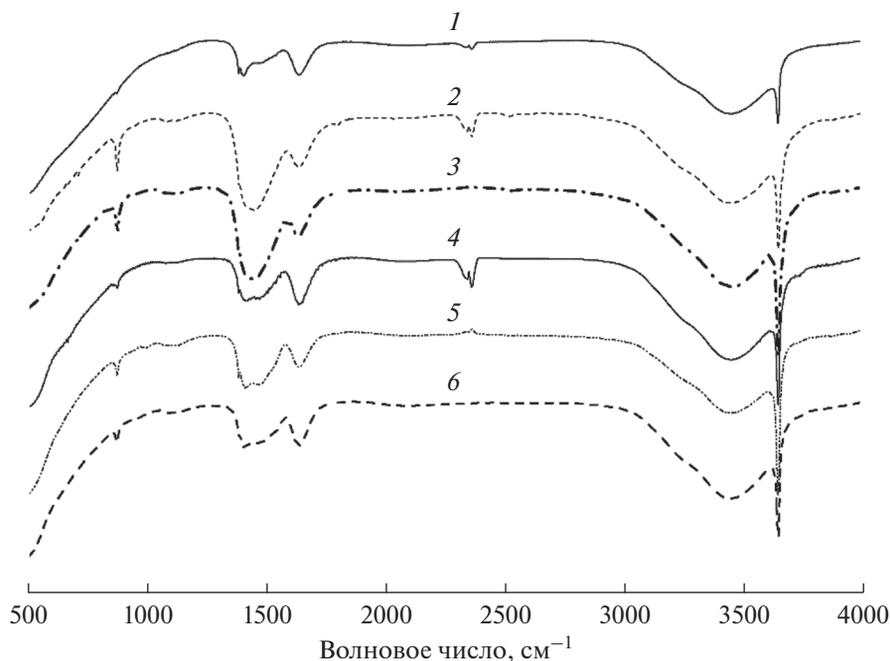


Рис. 4. ИК-спектры с Фурье-преобразованием для коммерческого СаО (1) и катализаторов КСl/СаО после прокаливании при температурах 400 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5) и 800°С (6).

рующего электронного микроскопа. Видно, что перед нанесением КСl поверхность СаО в основном состоит из сферических агрегатов частиц малого размера. При введении КСl размер частиц постепенно увеличивается, и они начинают выглядеть как относительно диспергированные чешуйчатые частицы. Ранее было показано, что добавление неорганической соли можно использовать для регулирования диаметра пор мезопористых материалов. Оно способно привести к трансформации мезофазы, которая напрямую зависит от концентрации и природы добавленной соли [24].

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR)

На рис. 6 показаны ИК-спектры образцов КСl/СаО с различным содержанием КСl. Как отмечалось выше, характерные пики валентных колебаний физически адсорбированной воды и СО₂ присутствует во всех образцах, что указывает на образование –ОН и СО₃²⁻, в основном, из-за воздействия на катализатор влаги и диоксида углерода, присутствующих в воздухе, при приготовлении и хранении. Интенсивность полос колебаний –ОН и СО₃²⁻ в катализаторах, содержащих 10 и

Таблица 7. Влияние содержания КСl в катализаторе на показатели реакции метилирования*

Содержание КСl, %	Конверсия фенола, %	Выход, %		Селективность метилирования, %
		АН	МФК	
5	74.9	53.1	16.2	71.0
10	91.1	63.3	28.3	69.5
15	100.0	100.0	0	100.0
20	96.4	83.4	8.8	86.5

* Условия реакции: мольное соотношение фенол : ДМК = 1 : 2, время реакции – 10 ч, катализатор – 3%, T = 200°С.

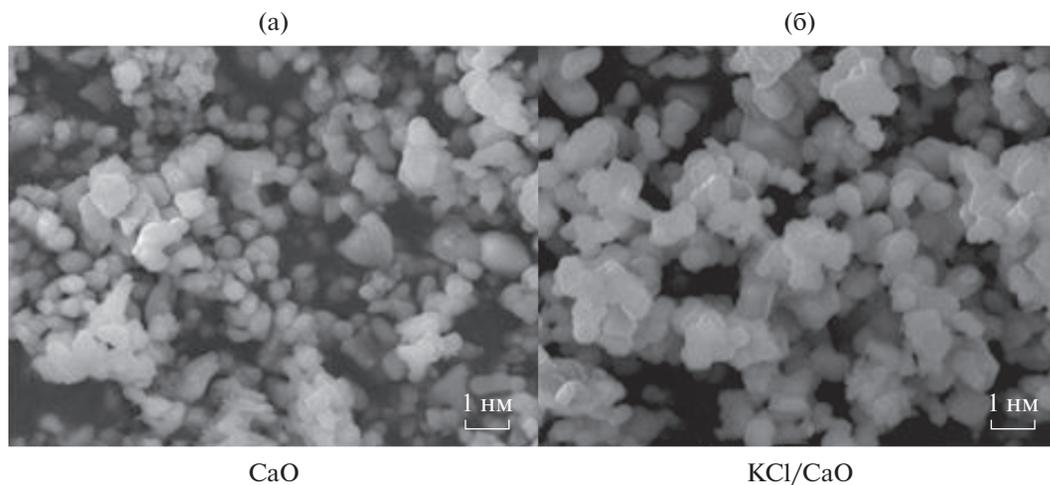


Рис. 5. СЭМ-изображения CaO (а) и KCl/CaO (б).

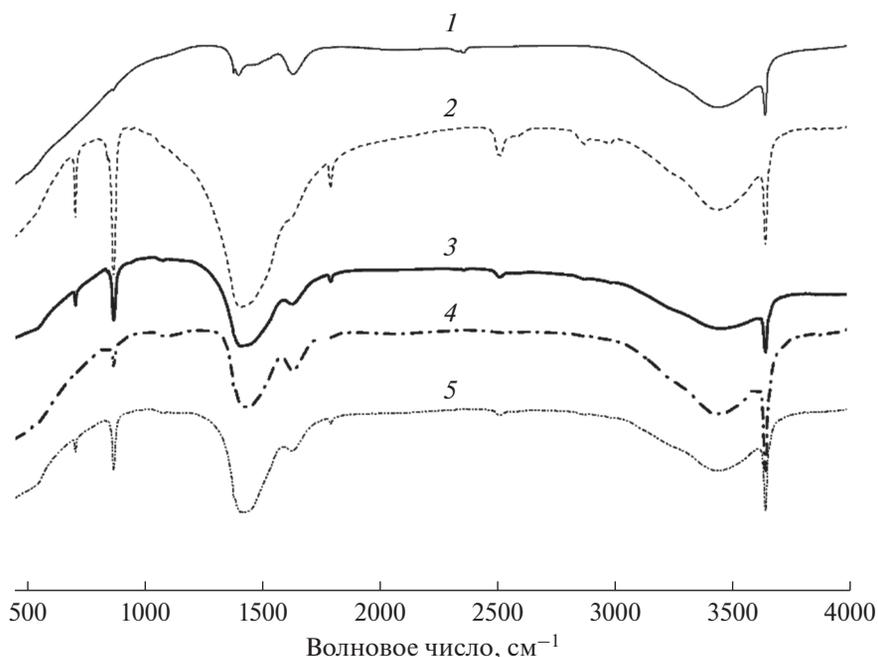


Рис. 6. ИК-спектры с Фурье-преобразованием для образцов: 1 – коммерческий CaO; 2 – 5%KCl/CaO; 3 – 10%KCl/CaO; 4 – 15%KCl/CaO; 5 – 20%KCl/CaO.

15%KCl, значительно ослаблена по сравнению с немодифицированным CaO. Таким образом, присутствие KCl улучшает стабильность CaO на воздухе, а так же его каталитические свойства в реакции метилирования.

Хемосорбционные характеристики (ТПВ CO₂)

Профили температурно-программированной десорбции CO₂ для CaO и катализаторов KCl/CaO

с различным содержанием KCl были зарегистрированы в диапазоне температур 25–800°C (рис. 7). Следует отметить, что в профилях всех образцов обнаружен только один интенсивный широкий пик десорбции в интервале температур 660–800°C, отнесенный к сильным основным центрам – анионам O²⁻. Кроме того, пики десорбции для всех образцов KCl/CaO смещаются в сторону более высоких температур по сравнению с пиком десорбции CaO при 664.4°C. Это указывает на то,

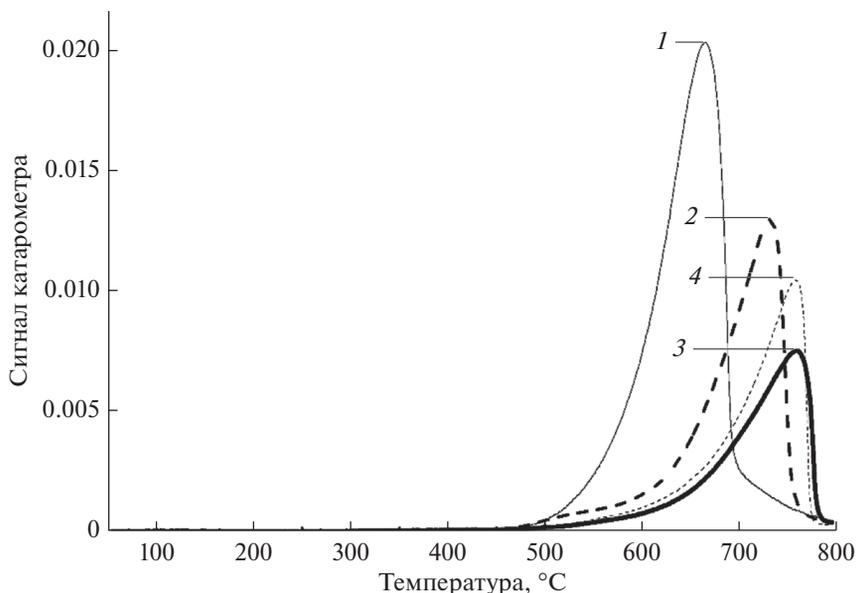


Рис. 7. Профили ТПД CO_2 для образцов на основе CaO : 1 – коммерческий CaO ; 2 – 5% KCl/CaO ; 3 – 15% KCl/CaO ; 4 – 20% KCl/CaO .

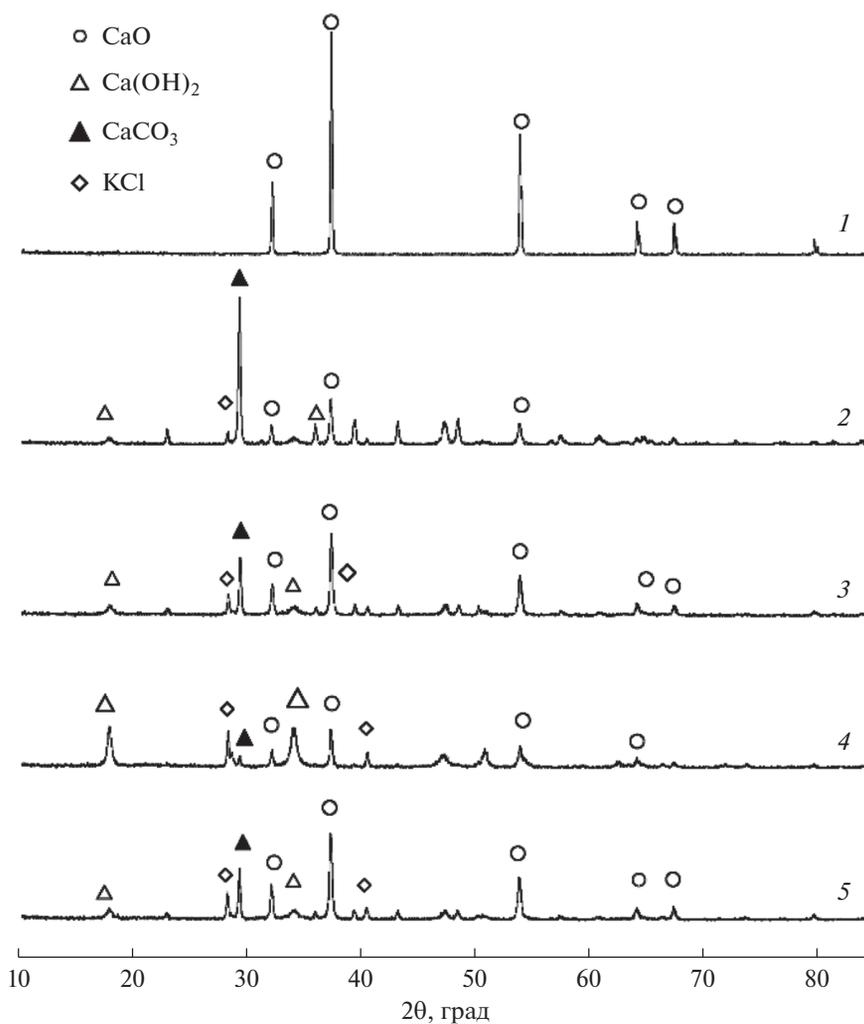


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы образцов CaO и KCl/CaO : 1 – коммерческий CaO ; 2 – 5% KCl/CaO ; 3 – 10% KCl/CaO ; 4 – 15% KCl/CaO ; 5 – 20% KCl/CaO .

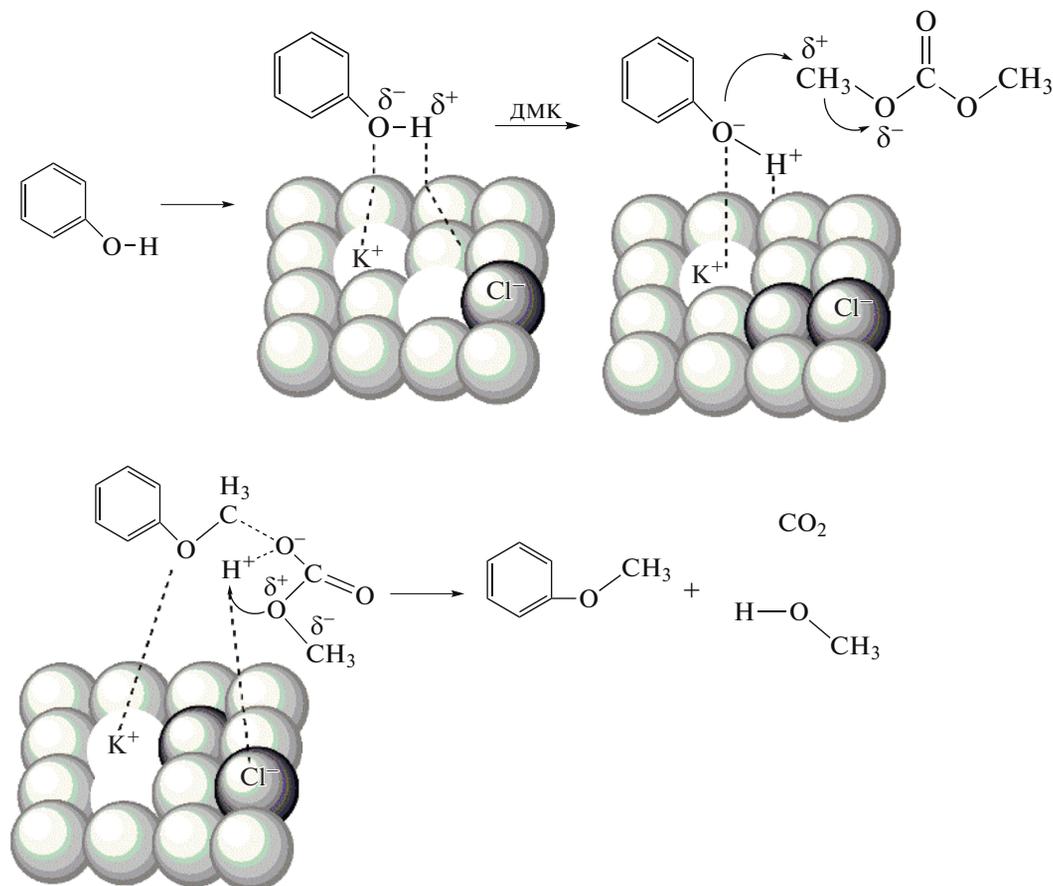


Рис. 9. Предполагаемый механизм реакции фенола с ДМК, катализируемой KCl/CaO.

что включение калия повышает основность катализаторов. Однако избыточное его количество приводит к покрытию щелочных центров на поверхности CaO, и небольшому количеству основных центров соответствует небольшая площадь десорбционного пика. Таким образом, показана взаимосвязь между основными свойствами образцов и их каталитической активностью в реакции метилирования, катализируемой основанием.

Рентгеноструктурный анализ (РФА)

Рентгенограммы образцов CaO, модифицированных различными количествами KCl, представлены на рис. 8. Видно, что добавление KCl ослабляет дифракционный пик CaO, но интенсивность дифракционных пиков CaCO₃ и Ca(OH)₂ увеличивается при возрастании содержания KCl. Как было показано выше, характерные дифракционные пики Ca(OH)₂, наблюдаемые для всех образцов KCl/CaO, свидетельствуют о неизбежности гидратации поверхности частиц CaO. Для CaO, модифицированного 15% KCl, ин-

тенсивность дифракционного пика CaO достигает максимального значения. Это говорит о более высокой дисперсности частиц CaO и согласуется с данными об их однородной морфологии, полученными методом сканирующей электронной микроскопии.

Возможный механизм метилирования фенола ДМК

Возможный механизм реакции метилирования фенола ДМК показан на рис. 9. Предполагается, что сначала фенол активируется катализатором KCl/CaO до фенольной соли (PhO.A). Анион кислорода фенольной соли является сильным нуклеофильным реагентом, реакция нуклеофильного замещения осуществляется феноксианионами фенольных солей, которые атакуют метильный углерод ДМК и затем образуют шестичленное кольцо, которое перегруппировывается в анизол и метилкарбонат. Далее метилкарбонат разлагается на диоксид углерода и метанол, что затрудняет реакцию и занимает много времени [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приготовлена серия катализаторов на основе хлоридов щелочных металлов, нанесенных на CaO, которые показали превосходную каталитическую активность и селективность в реакции метилирования фенола ДМК. Среди исследованных образцов наибольший выход анизолы получен на катализаторе 15% KCl/CaO. Обнаружено, что конверсия фенола и селективность образования анизолы повышается с увеличением содержания KCl и количества сильных основных центров. При проведении реакции в присутствии 15% KCl/CaO при молярном соотношении фенол : ДМК = 1 : 2, $T = 473 \text{ K}$ (200°C) в течение 8 ч конверсия фенола достигала 100% при 100%-ной селективности по анизолу. Кроме того, мезопористая структура способствовала росту селективности образования анизолы за счет более благоприятных условий для протекания реакции О-метилирования. Таким образом, типичные экологически опасные гомогенные катализаторы, такие как щелочные растворы, могут быть заменены катализатором KCl/CaO, что может значительно усовершенствовать промышленный процесс получения анизолы из фенола.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального научного фонда Китая (21808182), Государственной ключевой лаборатории нефтяного загрязнения, программы научных исследований, финансируемой Департаментом образования провинции Шэньси (17JS114), Сианьского научно-технического проекта (201805038YD16CG22 (3)) и Программы открытых проектов Государственной ключевой лаборатории по контролю загрязнения нефтью, НИИ безопасности и экологических технологий CNPC.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perego C., Ingallina P.* // *Green Chem.* 2004. V. 56. P. 247.
2. *Vijayaraj M., Gopinath C.S.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 320. P. 64.
3. *Byun E., Hong B., de Castro K.A., Lim M., Rhee H.* // *J. Org. Chem.* 2007. V. 72. P. 9815.
4. *Oae S., Kiritani R.B.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1966. V. 39. P. 611.
5. *Santacesaria E., Grasso D., Gelosa D., Carra S.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1990. V. 64. P. 83.
6. *Pochet S., Su S., Doepper R., Renken A.* // *Chem. Eng. Technol.* 1994. V. 17. P. 108.
7. *Pochet S., Minsker L.K., Doepper R., Renken A.* // *Chem. Eng. Sci.* 1996. V. 51. P. 2933.
8. *Bautista F.M., Campelo J.M., Garcia A., Luna D., Marinias J.M., Romero A.A., Urbano M.R.* // *Catal. Lett.* 1997. V. 62. P. 47.
9. *Samolada M.C., Grigoriadou E., Kiparissides Z., Vasalos I.A.* // *J. Catal.* 1995. V. 152. P. 52.
10. *Lee S.C., Lee S.W., Kim K.S., Lee T.J., Kim D.H., Chang Kim J.* // *Catal. Today.* 1998. V. 44. P. 253.
11. *Bal R., Chaudhari K., Sivasanker S.* // *Catal. Lett.* 2000. V. 70. P. 75.
12. *Изотов А.И., Килман Г.В., Шалаев Р.В.* // *Физ. химия.* 2019. Т. 13. С. (Izotov A.I., Kilman G.V., Shalayev R.V. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 13. P. 1169.)
13. *Yan H.D., Zeng L.F., Xie Y.Q., Cui Y., Ye L., Tu S.* // *Rev. Chem. Intermed.* 2016. V. 42. P. 5951.
14. *Aricò F., Tundo P.* // *Russ. Chem. Rev.* 2010. V. 79. P. 479.
15. *Ouk S., Thiebaud S., Borredon E., Le Gars P.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 241. P. 227.
16. *Mareev E.I., Aleshkevich V.A., Potemkin F.V., Minaev N.V., Gordienko V.M.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 13. P. 1214.
17. *Xiao Z.L., Yang H., Zhang H., Chen T., Wang G.G.* // *Chem. Papers.* 2018. V. 72. P. 2347.
18. *Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Ivakhnov A.D., Pikovskoi I.I.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 13. P. 1103.
19. *Pan D.H., Dian-Chu L.I., Jing-Hong M.A.* // *Act. Petro. Sinica.* 2005. V. 8031. P. 256.
20. *Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 13. P. 1071.
21. *Petrov L.V., Solyanikov V.M.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14. P. 29.
22. *Balasubramanian V.V., Pandurangan A., Palanichamy M., Murugesan V.* // *Indian. Chem. Tech.* 2000. V. 7. P. 149.
23. *Chen B., Zhao N., Wei W.* // *Pet. Calt.* 2009. V. 38. P. 897.
24. *Maleki H., Kazemeini M.* // *J. Fuel Chem. Tech.* 2017. V. 45. P. 442.
25. *Chen B., Zhao N., Wei W., et al.* // *J. Fuel Chem. Tech.* 2011. V. 39. P. 144.

Selective O-Methylation of Phenol with Dimethyl Carbonate over Catalysts Supported on CaO

Zhifang Zhang¹, Zhongying Xu², Shaoying Li², Shijun Chen², and Ying Tang^{2, 3, *}

¹*School of Chemistry and Chemical Engineering Yulin University, Yulin, 719000 China*

²*Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, Xi'an Shiyou University, Xi'an, 710065 China*

³*State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, Beijing, 102206 China*

**e-mail: tangying78@xsyu.edu.cn*

In this work CaO-based catalysts were found to be efficient heterogeneous catalysts for the methylation of phenol with dimethyl carbonate (DMC) in a closed high pressure reactor. The optimization experiments have been carried out to obtain best phenol conversion and the results showed that CaO catalyst modified with KCl had the best catalytic performance. When the reaction was carried out at 200°C, with phenol to dimethyl carbonate molar ratio of 1 : 2, 15% KCl/CaO catalyst dosage of 3%, reaction time 9 h, 100% conversion of phenol and 95% selectivity towards anisole have been achieved. The structure and properties of the materials were thoroughly characterized by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and Brunauer–Emmett–Teller (BET). The close correlation was found between surface basicity of the catalysts and their catalytic performance for phenol conversion and anisole selectivity.

Keywords: anisole, phenol, dimethyl carbonate, methylation reaction

УДК 544.47

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА ПОСРЕДСТВАМ ГИДРИРОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ИМИНОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/Al₂O₃ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

© 2021 г. А. Л. Нуждин^а, *, П. А. Симонов^а, В. И. Бухтияров^а

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

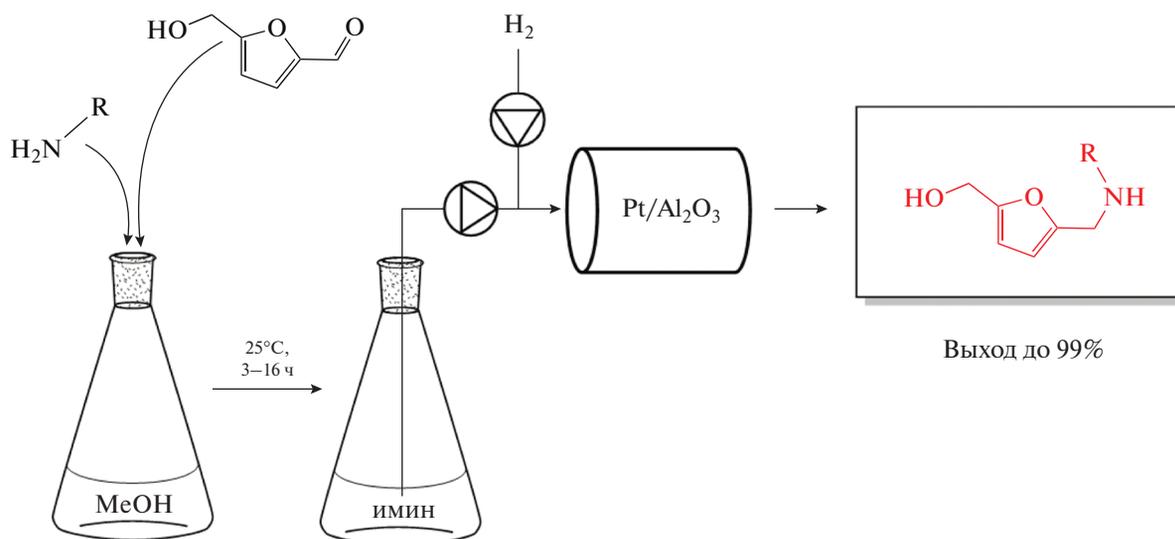
*e-mail: anuzhdin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 27.03.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Изучены каталитические свойства нанесенного на γ-оксид алюминия платинового катализатора в реакции гидрирования иминов, образующихся в результате конденсации 5-гидроксиметилфурфуrolа (ГМФ) с первичными аминами в метаноле. Реакцию проводили в проточном реакторе при давлении водорода 5 бар и температуре 15–65°C. Установлено, что восстановительное аминирование ГМФ *n*-гексиламином, анилином, *орто*-, *мета*- и *пара*-толуидинами, а также производными анилина, содержащими F-, Cl-, Br- и I-заместители в *пара*- или *мета*-положениях, приводит к образованию *N*-замещенных 5-гидроксиметил-2-фурфурил аминов с высоким выходом (90–99%). В тоже время при взаимодействии ГМФ с ароматическими аминами, обладающими слабыми нуклеофильными свойствами (*o*-хлоранилин, *n*-аминоацетофенон), выход целевого продукта не превышает 52%.



Ключевые слова: восстановительное аминирование, 5-гидроксиметилфурфуrol, *N*-замещенные 5-гидроксиметил-2-фурфурил амины, катализатор Pt/Al₂O₃, проточный реактор, каталитическое гидрирование

DOI: 10.31857/S0453881121040110

ВВЕДЕНИЕ

N-замещенные 5-гидроксиметил-2-фурфурил амины представляют собой важный класс соеди-

Сокращения и обозначения: ГМФ – 5-гидроксиметилфурфуrol; АМГМФ – производные аминотетрагидрокси-метилфурана; ПЭМ-ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

нений, обладающих фармацевтической активностью [1–3]. Как правило, их получают при взаимодействии фурфурилового спирта (или фурфуrolа) с формальдегидом и первичными аминами. Однако для осуществления реакции требуется длительное поддержание жестких условий (высокой температуры и давления), что приводит к

низкому выходу целевого продукта [4–6]. Между тем, восстановительное аминирование 5-гидрокси-метилфурфура (ГМФ), который образуется из легкодоступной несъедобной лигноцеллюлозной биомассы, является привлекательным методом синтеза производных аминотилгидрокси-метилфурана (АМГМФ) [2, 3, 7–10].

В ряде недавних исследований продемонстрирована возможность получения производных АМГМФ путем восстановительного аминирования ГМФ с использованием молекулярного водорода в присутствии комплекса дихлор-бис(2,9-диметил-1,10-фенантролин) рутений(II) [7], Fe–Ni-катализатора на углеродной подложке [8], Pd/C [9] и наночастиц Pd, нанесенных на композиционный материал на основе пористого координационного полимера [10]. Кроме того, было реализовано восстановительное аминирование ГМФ с применением восстановительной системы CO/H₂O на катализаторе Au/TiO₂ [2], а также стехиометрических количеств NaBH₄ в отсутствие катализатора [3].

Реакция восстановительного аминирования альдегидов (кетонов) первичными аминами включает в себя обратимую конденсацию карбонильного соединения с амином с образованием имина и восстановление последнего до вторичного амина. Одновременно с этим может происходить побочная реакция восстановления карбонильной группы. Поэтому при проведении восстановительного аминирования в одну стадию (прямое восстановительное аминирование) карбонильное соединение частично восстанавливается в соответствующий спирт, что снижает выход целевого продукта [11–13]. Этот недостаток может быть в значительной мере преодолен проведением синтеза в 2 этапа: через образование имина в отсутствие восстановителя на первой стадии и восстановление имина водородом – на второй [14].

В нашей предыдущей работе была разработана экологически безопасная двухстадийная процедура синтеза производных АМГМФ, которая включала некаталитическую конденсацию ГМФ (или его ацетильного производного) с первичными аминами в метаноле при комнатной температуре и последующее гидрирование образующихся иминов в проточном реакторе на гетерогенном Cu-содержащем катализаторе (CuAlO_x), приготовленном на основе Cu–Al двойного слоистого гидроксида [15]. Данный процесс не требует выделения и очистки промежуточных иминов и позволяет получать различные вторичные амины с высоким выходом. Однако в случае первичных аминов, содержащих электроноакцепторные заместители (*o*-хлоранилин, *n*-броманилин), выход целевых продуктов был низок, а при использова-

нии *n*-йоданилина гидрирование имина и вовсе не происходило.

В настоящей работе мы исследовали эффективность вышеуказанного подхода для восстановительного аминирования ГМФ первичными аминами различного строения на Pt- и Pd-катализаторах, нанесенных на γ -оксид алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Анилин (99.8%), *n*-гексиламин (99%), *o*-толуидин (99%), *m*-толуидин (99%), *p*-толуидин (99%), *o*-хлоранилин (>98%), *m*-хлоранилин (99%), *p*-хлоранилин (98%), *n*-фторанилин (98%), *n*-броманилин (>99%), *n*-йоданилин (>99%), *n*-аминоацетофенон (99%) – все “Acros Organics” (Бельгия) – и 5-гидрокси-метилфурфуrol (99%, “Sigma-Aldrich”, США) использовались без дополнительной очистки. Метанол (99.8%, “J.T. Baker”, США) применялся в качестве растворителя.

γ -Оксид алюминия (площадь удельной поверхности – 162 м²/г, объем пор – 0.69 см³/г, средний диаметр пор – 18.6 нм) получали экструзией пасты, состоящей из оксида алюминия (Puralox TH 100/150, “Sasol”, ЮАР) и метагидроксида алюминия (Disperal 20, “Sasol”) в соотношении 30 : 70 по массе, с последующей сушкой и прокаливанием при 550°C [16]. Приготовленные гранулы носителя осторожно раздавливали и рассевом отделяли рабочую фракцию 0.25–0.50 мм, которую дополнительно обеспыливали декантацией горячей водой, а затем сушили при 110°C.

Раствор H₂PdCl₄, полученный по реакции PdCl₂ (ч., 59.9 мас. % Pd, “Реахим”, Россия) с HCl (ос. ч., “ЭКОС-1”, Россия), K₂PtCl₄ (98%, “Sigma-Aldrich”) и NaHCO₃ (х. ч., “Реахим”) использовали для приготовления катализаторов.

Приготовление катализаторов

Катализаторы 1%Pt/Al₂O₃ и 1%Pd/Al₂O₃ были приготовлены гидролизом K₂PtCl₄ и H₂PdCl₄ соответственно. Для этого раствор K₂PtCl₄ (или H₂PdCl₄) с требуемым количеством металла добавляли по каплям в течение 10–15 мин к интенсивно взбалтываемой суспензии 2.5 г γ -Al₂O₃ в водном растворе NaHCO₃ при температуре 90°C (для Pt) и 5°C (для Pd), при этом достигалось атомное отношение Na/Pt = 14 (или Na/Pd = 16). Суспензию перемешивали еще в течение 15 мин и затем кипятили 10 мин. Полноту осаждения металла контролировали по реакции NaBH₄ с 0.5–1 мл отфильтрованного рассола. Образцы промывали декантацией горячей водой, сушили на воздухе при 80°C в течение ночи. С целью восстановления образец помещали в трубчатый реактор и

сначала прокаливали в токе азота при 100, 120, 150 и 200°C, выдерживая при каждой температуре по 10 мин, а затем нагревали 30 мин в токе водорода при 200°C. Реактор охлаждали, и продували азотом, катализатор пассивировали многократным введением небольших количеств воздуха в поток азота [17].

Физико-химические свойства катализаторов

Химический анализ на содержание платины и палладия осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Optima 4300 DV ("Perkin Elmer", США). Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) проводили на электронном микроскопе JEM-2010 ("JEOL", Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Средние диаметры частиц рассчитывали из результатов измерения диаметров не менее 250 частиц на ПЭМ-снимках, сделанных со средним увеличением.

Каталитические свойства

Реакционные смеси, образующиеся при конденсации ГМФ (0.05 М) с первичными аминами (0.05 М) в метаноле при комнатной температуре в течение 3–16 ч, были подвергнуты гидрированию в проточной установке H-cube Pro ("Thalesnano", Венгрия), оборудованной реакторами из нержавеющей стали CatCart®30 (толщина каталитического слоя 24 мм, внутренний диаметр 4 мм) [14–17]. До начала реакции катализатор (185 мг) восстанавливали в токе водородом при температуре 70°C в течение 15 мин [17]. После восстановления катализатора и установления заданной температуры и давления в реактор вводили реакционную смесь. Реакцию проводили при 15–65°C, давления 5 бар и скоростях потоков реакционной смеси и водорода 0.5 и 30 мл/мин соответственно. Пробы отбирали через 30–32 мин после подачи реакционной смеси, удаляли растворитель в токе воздуха и определяли состав продуктов реакции на частоте 500.03 МГц, используя ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 500 ("Bruker", США) и дейтерохлороформ (99.8% D, "Aldrich") в качестве растворителя. Химические сдвиги фиксировали относительно сигнала растворителя ($\delta = 7.26$ м. д. для остаточных протонов хлороформа). Продукты реакции идентифицировали с использованием ранее опубликованных спектров [15]. Примеры спектров ^1H ЯМР конечных реакционных смесей представлены в Приложении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для осуществления восстановительного аминирования ГМФ в качестве растворителя нами был использован метанол, который широко применяется в реакциях данного класса [3, 13–15, 17]. Конденсация ГМФ с анилином протекает в метаноле при комнатной температуре с 98% выходом соответствующего имина в течение 3 ч [15, 17]. Полученный имин **1a** далее восстанавливали молекулярным водородом в проточном реакторе на катализаторах $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Pt}, \text{Pd}$), содержащих 1% активного компонента. ПЭМ-исследование образца 1%Pt/ Al_2O_3 показало, что этот катализатор содержит наночастицы размером около 1 нм. Средний размер частиц в образце 1%Pd/ Al_2O_3 составлял 1.9 нм (рис. 1).

Установлено, что гидрирование **1a** на катализаторе 1%Pt/ Al_2O_3 при температуре 35–45°C и давлении водорода 5 бар приводит к образованию производного АМГМФ **2a** с ~98% выходом (табл. 1, строки 1 и 2). В дополнение к соединениям **1a** и **2a**, среди продуктов реакции был обнаружен 2,5-бис(гидроксиметил)фуран **3**. Катализатор 1%Pd/ Al_2O_3 продемонстрировал несколько более низкую активность в гидрировании имина, чем 1%Pt/ Al_2O_3 . Так, выход **2a** в присутствии 1%Pd/ Al_2O_3 составил 94 и 96% при 35 и 45°C соответственно (табл. 1, строки 3 и 4). Таким образом, катализатор 1%Pt/ Al_2O_3 позволяет получить соединение **2a** с более высоким выходом, чем 1%Pd/ Al_2O_3 при одних и тех же условиях реакции, поэтому данный образец использовали в дальнейшем для восстановительного аминирования ГМФ первичными аминами различного строения.

Аналогично анилину, *para*- и *meta*-толуидины реагируют с ГМФ с образованием соединений **2b** и **2c** с выходом 98–99% (табл. 1, строки 5 и 6). Скорость образования имина при конденсации ГМФ с *o*-толуидином намного меньше, чем в реакции с анилином, что объясняется стерическими затруднениями, создаваемыми метильной группой в *ortho*-положение [14, 15, 17]. Поэтому для получения производного АМГМФ с высоким выходом конденсацию ГМФ с *o*-толуидином проводили в течение 16 ч. В результате гидрирования образовавшегося имина **1d** на катализаторе 1%Pt/ Al_2O_3 было синтезировано соединения **2d** с выходом 95–96% (табл. 1, строки 7 и 8).

Введение электроноакцепторных заместителей (F, Cl, Br, I, C(O)CH₃) в *para*-положение анилина снижает выход соединений **2** (табл. 1, строки 9–16) из-за более слабых нуклеофильных свойств соответствующих ароматических аминов в сравнении с анилином, что приводит к меньшему выходу иминов на первой стадии [14]. Нуклеофильность падает в следующем ряду: *n*-фторанилин > *n*-хлоранилин > *n*-броманилин ~ *n*-иоданилин

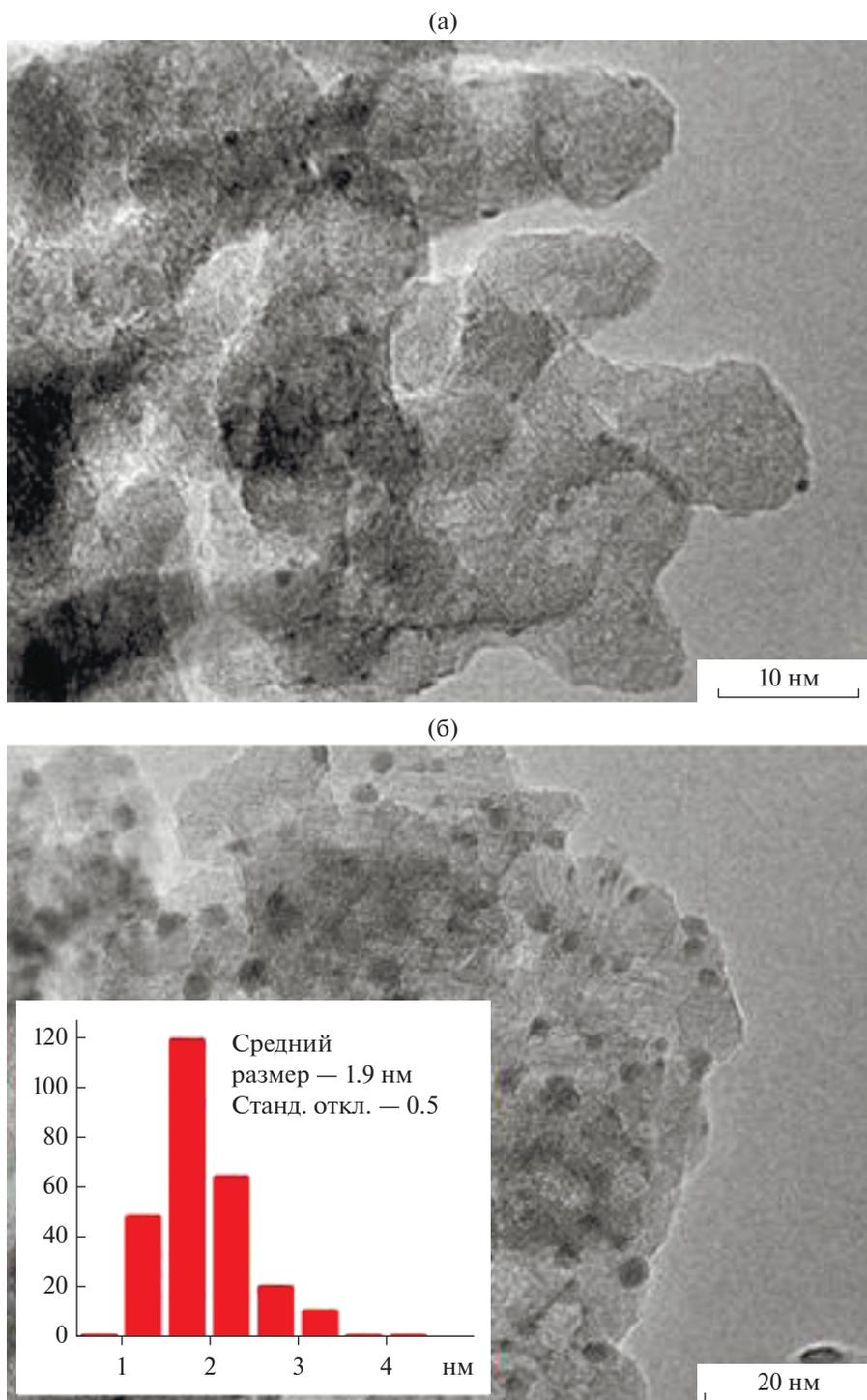


Рис. 1. ПЭМ-снимки катализаторов: а – 1%Pt/Al₂O₃, б – 1%Pd/Al₂O₃.

лин \gg *n*-аминоацетофенон вследствие различных индуктивных и мезомерных эффектов заместителей. Выход целевого продукта снижается в том же порядке: F (**2e**, 96%) \sim Cl (**2f**, 96%) $>$ Br (**2g**, 90%) \sim I (**2h**, 90%) \gg C(O)CH₃ (**2i**, 44%).

При взаимодействии ГМФ с *n*-броманилином помимо продуктов **1g** и **2g** зафиксировано образо-

вание соединения **2a**, однако его количество не превышало 2–3% (табл. 1, строки 11 и 12), что указывает на медленное протекание реакции гидродебромирования в условиях эксперимента. В случае *n*-йоданилина выход целевого продукта **2h** при 35°C составил 79% (табл. 1, строка 13), при этом отмечалось присутствие в значительном количестве

Таблица 1. Двухстадийное восстановительное аминирование ГМФ первичными аминами с использованием катализатора 1%Pt/Al₂O₃

1 : 1

1 **2** **3**

№	R	T, °C	2	Конверсия, %	Выход, %			
					1	2	3	прочие
1	Ph	35	2a	100	1	98	1	—*
2	Ph	45	2a	100	<1	>98	1	—*
3**	Ph	35	2a	98	5.5	94	<0.5	—*
4**	Ph	45	2a	99	2	96	1	—*
5	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	45	2b	100	<0.5	99	<1	—*
6	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	45	2c	100	1	98	1	—*
7***	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	45	2d	>99.5	1.5	95	2	1
8***	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	55	2d	100	<1	96	2	1
9	<i>n</i> -FC ₆ H ₄	55	2e	100	1	96	3	—*
10	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	55	2f	100	2	96	2	—*
11	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	45	2g	99	5.5	88	3	2.5****
12	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	55	2g	100	3	90	4	3****
13	<i>n</i> -IC ₆ H ₄	35	2h	>99.5	3	79	8	10****
14	<i>n</i> -IC ₆ H ₄	25	2h	99.5	4	86	4	5****
15	<i>n</i> -IC ₆ H ₄	15	2h	99	6	90	2	1****
16***	<i>n</i> -CH ₃ C(O)C ₆ H ₄	55	2i	69	12	44	11	2
17***	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	55	2j	100	3	94	3	—*
18***	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	55	2k	73	6	52	13	2
19	<i>n</i> -Гексил	55	2l	>99.5	2	98	0	<0.5
20	<i>n</i> -Гексил	65	2l	100	<1	99	0	0.5

Условия реакции для стадии гидрирования: проточный реактор, [НМФ] + [имин] = 0.05 М, загрузка катализатора 185 мг, метанол, 5 бар H₂, скорость потока реакционной смеси и водорода 0.5 и 30 мл/мин соответственно. Состав продуктов реакции определяли методом ¹H ЯМР-спектроскопии в CDCl₃.

* Не обнаружено. ** В качестве катализатора использовали 1%Pd/Al₂O₃. *** Продолжительность первой стадии 16 ч. **** Продукты гидродегалогенирования.

продукта гидродегалогенирования (~10%). Снижение температуры реакции до 25 и 15°C позволило заметно замедлить скорость гидрирования связи C–I и синтезировать **2h** с выходом 86 и 90% соответственно (табл. 1, строки 14 и 15).

Положение электроноакцепторного заместителя в ароматическом амине оказывает большое влияние на протекание реакции (табл. 1, строки 10, 17 и 18). Выход производных АМГМФ при взаимодействии ГМФ с изомерами хлоранилина

уменьшается в следующем ряду: *n*-хлоранилин (**2f**, 96%) > *m*-хлоранилин (**2j**, 94%) ≫ *o*-хлоранилин (**2k**, 52%), что объясняется снижением нуклеофильных свойств аминов в этом ряду [15, 17]. Таким образом, выход производных АМГМФ, вероятно, определяется выходом имина на первой стадии: увеличение выхода промежуточного имина приводит к росту выхода соответствующего целевого продукта **2** [14].

Кроме того, использование *n*-гексиламина в качестве реагента ведет к образованию соединения **2I** с выходом, достигающим 99% (табл. 1, строки 19 и 20), что заметно превышает выход этого производного АМГМФ в присутствии катализатора CuAlO_x [15]. Изучение зависимости выхода целевого продукта **2I** от времени при температуре 65°C показало, что он оставался неизменным (99%) в течение 3 ч. Таким образом, катализатор 1%Pt/Al₂O₃ демонстрирует хорошую стабильность в ходе реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе осуществлен синтез серии производных аминометилгидроксиметилфурана (АМГМФ) по реакции двухстадийного восстановительного аминирования 5-гидроксиметилфурфура первичными аминами. Имины, образующиеся при некаталитической конденсации ГМФ с аминами в метаноле при комнатной температуре, затем были восстановлены молекулярным водородом в проточном реакторе в присутствии нанесенных катализаторов 1%Pt/Al₂O₃ и 1%Pd/Al₂O₃, при этом 1%Pt/Al₂O₃ показал более высокую активность в гидрировании C=N-связи.

С использованием катализатора 1%Pt/Al₂O₃ были получены различные N-замещенные 5-(гидроксиметил)-2-фурфурил амины. Установлено, что двухстадийное восстановительное аминирование ГМФ *n*-гексиламином, анилином, *орто*-, *мета*- и *пара*-толуидинами, а также производными анилина, содержащими F, Cl, Br и I заместители в *пара*- или *мета*-положении, приводит к образованию целевого продукта с высоким выходом (90–99%). При взаимодействии ГМФ с ароматическими аминами, обладающими слабыми нуклеофильными свойствами (*о*-хлоранилин, *n*-аминоацетофенон), выход производного АМГМФ не превышает 52%. В отличие от смешанного оксида CuAlO_x, катализатор 1%Pt/Al₂O₃ обеспечивает высокий выход N-замещенных 5-(гидроксиметил)-2-фурфурил аминов в реакции ГМФ с *n*-броманилином и *n*-йоданилином. Кроме того, восстановительное аминирование ГМФ *о*-толуидоном и *n*-гексиламином происходит с 96 и 99% выходом целевого продукта, что заметно превышает ранее полученные показатели с использованием CuAlO_x в качестве катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-43-05002).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feriani A., Gaviraghi G., Toson G., Mor M., Barbieri A., Grana E., Boselli C., Guarneri M., Simoni D., Manfredini S. // J. Med. Chem. 1994. V. 37. P. 4278.
2. Zhu M.-M., Tao L., Zhang Q., Dong J., Liu Y.-M., He H.-Y., Cao Y. // Green Chem. 2017. V. 19. P. 3880.
3. Cukalovic A., Stevens C.V. // Green Chem. 2010. V. 12. P. 1201.
4. Li X., Xu R., Yang J., Nie S., Liu D., Liu Y., Si C. // Ind. Crops. Prod. 2019. V. 130. P. 184.
5. Hu L., Lin L., Wu Z., Zhou S., Liu S. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 74. P. 230.
6. Froidevaux V., Negrell C., Caillol S., Pascault J.-P., Boutevin B. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 14181.
7. Xu Z., Yan P., Xu W., Jia S., Xia Z., Chung B., Zhang Z.C. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 59083.
8. Chieffi G., Braun M., Esposito D. // ChemSusChem. 2015. V. 8. P. 3590.
9. García-Ortiz A., Vidal J.D., Climent M.J., Concepción P., Corma A., Iborra S. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 6243.
10. Karve V.V., Sun D.T., Trukhina O., Yang S., Oveisi E., Luterbacher J., Queen W.L. // Green Chem. 2020. V. 22. P. 368.
11. Exposito A.J., Bai Y., Tchabanenko K., Rebrov E.V., Cherkasov N. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 4433.
12. Gomez S., Peters J.A., Maschmeyer T. // Adv. Synth. Catal. 2002. V. 344. P. 1037.
13. Hizartidis L., Cossar P.J., Robertson M.J., Simone M.I., Young K.A., McCluskey A., Gordon C.P. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 56743.
14. Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2020. V. 95. P. 3292.
15. Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarov V.I. // Molecules. 2020. V. 25. № 4771.
16. Артюха Е.А., Нуждин А.Л., Бухтиярова Г.А., Деревянникова Е.А., Герасимов Е.Ю., Гладкий А.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 583. (Artyukha E.A., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A., Derevyannikova E.A., Gerasimov E.Yu., Gladkii A.Yu., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. P. 593.)
17. Nuzhdin A.L., Simonov P.A., Bukhtiyarova G.A., Eltsov I.V., Bukhtiyarov V.I. // Mol. Catal. 2021. V. 499. № 111297.

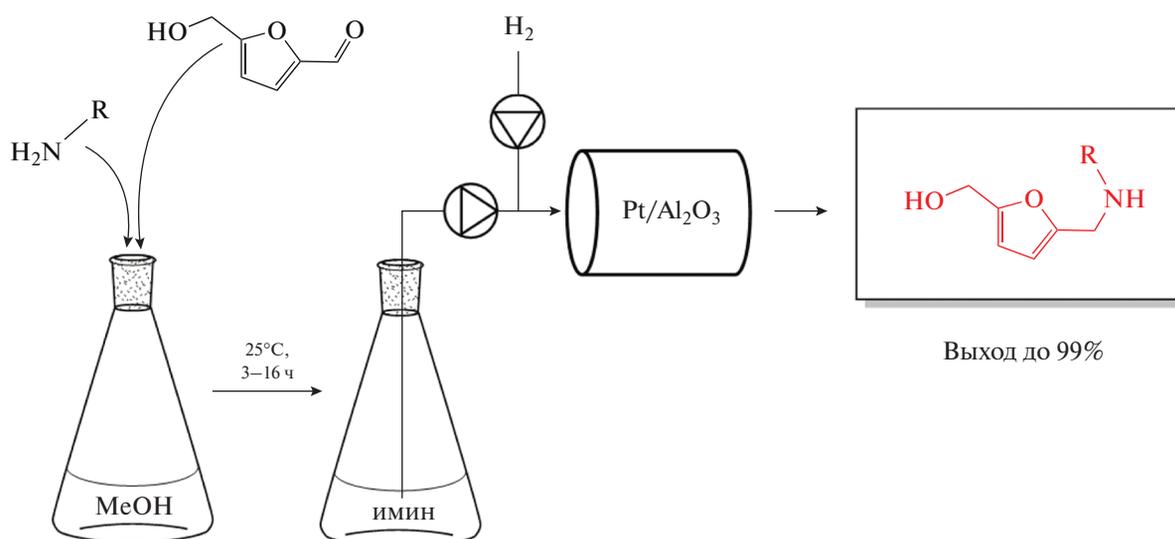
Reductive Amination of 5-Hydroxymethylfurfural by Hydrogenation of Intermediate Imines over Pt/Al₂O₃ Catalyst in a Flow Reactor

A. L. Nuzhdin¹, *, P. A. Simonov¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

¹*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Ave. Lavrentiev 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: anuzhdin@catalysis.ru*

The catalytic properties of 1%Pt/Al₂O₃ catalyst in hydrogenation of imines obtained by condensation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) with primary amines have been studied. The reaction was carried out in a flow reactor at a hydrogen pressure of 5 bar and a temperature of 15–65°C using methanol as a solvent. It was found that reductive amination of HMF with *n*-hexylamine, aniline, *ortho*-, *meta*- and *para*-toluidines, as well as aniline derivatives containing F, Cl, Br and I substituents in the *para*- or *meta*-position, leads to the formation of *N*-substituted 5-(hydroxymethyl)-2-furfuryl amines in excellent yields (90–99%). At the same time, upon the interaction between HMF and aromatic amines with weak nucleophilic properties (*o*-chloroaniline, *p*-aminoacetophenone), the yield of the target product did not exceed 52%.



Keywords: reductive amination, 5-hydroxymethylfurfural, *N*-substituted 5-(hydroxymethyl)-2-furfuryl amines, Pt/Al₂O₃ catalyst, flow reactor, catalytic hydrogenation

УДК 544.473

ОКИСЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ ВО ФТОРИДАХ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ

© 2021 г. М. С. Иванова^{a, *}, Ю. В. Савицкая^b, М. В. Вишнецкая^b, К. О. Томский^a

^aФГАОУ ВО Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова в г. Мирном, Тихонова, 5, корп. 1, Мирный, 678170 Россия

^bФГАОУ ВО РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Ленинский просп., 65, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ims.06@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2020 г.

После доработки 10.02.2021 г.

Принята к публикации 19.02.2021 г.

Установлено, что в водных растворах фторида натрия и суспензиях фторида кальция при комнатной температуре и атмосферном давлении протекают реакции окисления диоксида серы. Показано, что растворы NaF и CaF₂ можно многократно использовать после их регенерации кислородом воздуха.

Ключевые слова: молекулярный кислород, диоксид серы, фторид кальция, флюорит, растворы фторида кальция, фторид натрия

DOI: 10.31857/S0453881121040043

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что вещества, в состав которых входит фтор, широко используются в органическом синтезе как растворители в различных окислительных реакциях [1–3]. Применение фторсодержащих соединений в этом качестве становится возможным благодаря тому, что они могут растворять молекулярный кислород.

В работе [4] была продемонстрирована способность фторсодержащих веществ к довольно устойчивому комплексообразованию с молекулярным кислородом. В результате формирования комплекса изменяется электронная конфигурация молекулы кислорода до синглетного состояния, что, вероятно, и обуславливает его очень сильные окислительные свойства в соединениях фтора, а также прочность связи растворенного кислорода с этими молекулами.

В работах [5–7] нами было показано, что фторсодержащие системы, такие как перфтораны, растворы трифторуксусной кислоты (ТФК) и трифторацетаты (ТФА) непереходных металлов, не только растворяют молекулярный кислород, но и способны активировать его при стандартных условиях. Высокая реакционная способность кислорода обнаружена при взаимодействии с диоксидом серы, оксидом азота, диоксидом азота, монооксидом углерода, пропиленом, этиленом, алкилароматическими соединениями и др. [8, 9].

Активация молекулярного кислорода в качестве окислителя в таких реакциях является наиболее сложным этапом, поскольку при стандартных условиях кислород крайне затруднительно вступает в химические реакции. Из возможных промежуточных веществ, осуществляющих превращения, молекулярный кислород ¹O₂ в синглетной форме был исключен [10], потому что для появления такой формы кислорода требуется 112 кДж/моль. Кроме того, на основании квантово-химических расчетов было сделано заключение, что активация молекулярного кислорода в основном состоянии через образование такого высокорекционного интермедиата, как катион HO₂⁺, в водных растворах ТФК маловероятна. Активными промежуточными соединениями окислительных реакций различных субстратов молекулярным кислородом в среде трифторуксусной кислоты могут быть либо гидропероксидные радикалы, либо радикальные пары CF₃COO[•] + OOH[•] [5].

Необходимо отметить, что реакции окисления активной формой молекулярного кислорода органических и неорганических соединений в трифторуксусной кислоте проходят через стадию образования пероксосоединений, что было доказано качественными аналитическими реакциями и спектральными методами [11].

Однако все перечисленные фторсодержащие вещества (кроме перфторанов) хорошо растворяются в воде, что создает сложности при последующем разделении продуктов реакции. Поскольку остальные соединения экологически небезопас-

Сокращения и обозначения: ТФК – трифторуксусная кислота; ДФК – дифторуксусная кислота; ТФА – трифторацетат.

ны и имеют немалую цену, стоило сравнить окислительную активность фторида кальция (флюорита) с уже изученными фторсодержащими системами.

В России флюорит представлен внушительным списком месторождений. Одними из крупнейших по добыче флюорита являются Воскресенское и Пограничное месторождения в Хорольском районе Приморского края, разрабатывавшиеся ОАО “Ярославский горно-обоганительный комбинат”.

В настоящей работе исследована кинетика окисления SO_2 дикислородом в растворах NaF и суспензиях CaF_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс окисления диоксида серы во фторидах кальция и натрия осуществляли при стандартных условиях ($P = 1$ атм и $T = 25^\circ\text{C}$). Исследования проводили с различными концентрациями солей, для изменения кислотности среды до pH 1.90–2.00 использовали разбавленные растворы соляной и уксусной кислот.

Установка для окисления SO_2 состояла из системы подачи диоксида серы, устройства для пропускания газа через систему с исследуемым фторидом. Для определения количества непрореагировавшего диоксида серы на выходе из системы его улавливали 0.0001 М раствором дихромата калия.

Диоксид серы получали при взаимодействии сульфата натрия с разбавленной соляной кисло-

той. Образующийся в результате реакции SO_2 пропускали через фториды натрия и кальция со скоростью равной 65 мл/мин. Из-за нерастворимости фторида кальция в воде диоксид серы барботировали через систему с магнитной мешалкой.

Момент выхода диоксида серы, не вступившего в реакцию, определяли качественной реакцией по изменению окраски раствора бихромата калия. Для измерения концентрации бихромата калия использовали халькогенидный хромселективный электрод и хлорсеребряный электрод на анализаторе Эксперт-001 (ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия). Количественное содержание сульфат-иона измеряли методом потенциометрического титрования на анализаторе Эксперт-001 с помощью ионоселективного электрода ЭЛИТ-081 (“Новолаб”, Россия) путем осаждения сульфата бария. Для этого из реактора отбирали 5–20 мл раствора, величину кислотности среды доводили до 4 и нагревали при 50°C в течение 20–40 мин. Нагревание было необходимо для разрушения пероксокомплексов сульфат-иона, которые препятствуют осаждению BaSO_4 . Пероксо соединения образуются при взаимодействии активного кислорода с диоксидом серы, что было установлено методом ИК-спектроскопии [11]. Анализ содержимого барботера показал полное отсутствие S(IV) в растворе и присутствие S(VI) , количество которой почти полностью совпадало с количеством поглощенного SO_2 , т.е. поглощенный SO_2 количественно превращался в сульфат-ион.

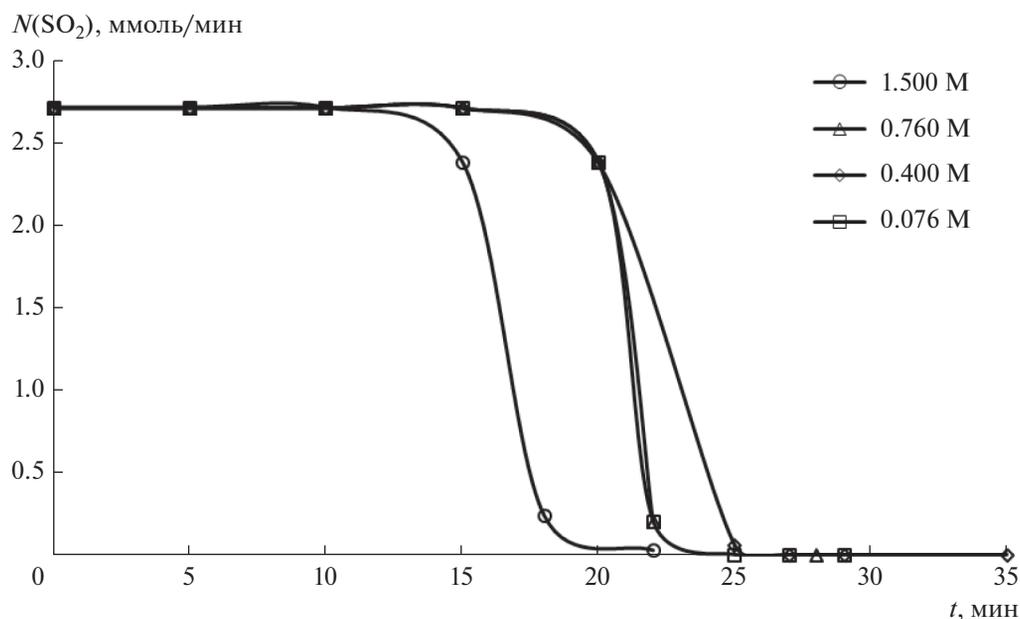


Рис. 1. Зависимости скорости поглощения SO_2 водными суспензиями CaF_2 от времени при различных концентрациях растворов CaF_2 (скорость подачи 65 мл/мин SO_2).

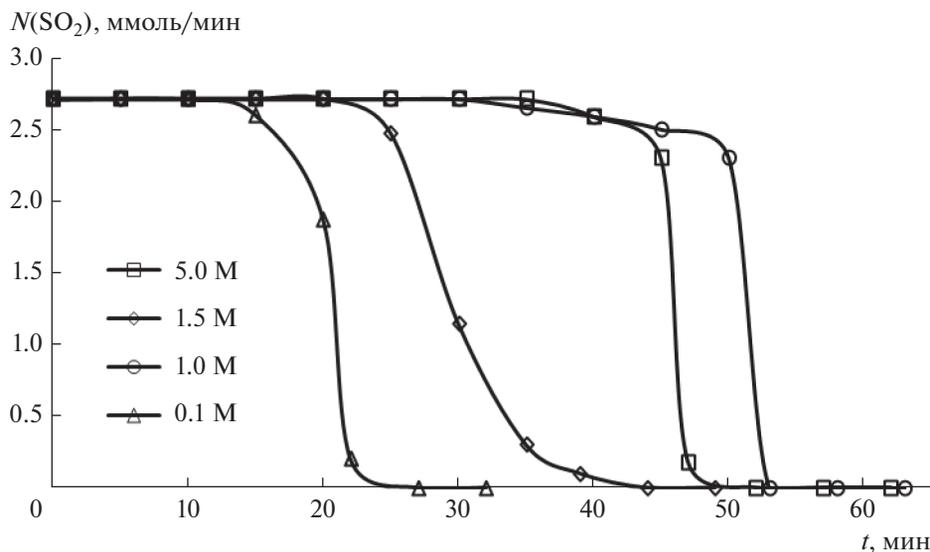


Рис. 2. Зависимости скорости поглощения SO_2 водными растворами NaF от времени при различных концентрациях растворов NaF (скорость подачи 65 мл/мин SO_2).

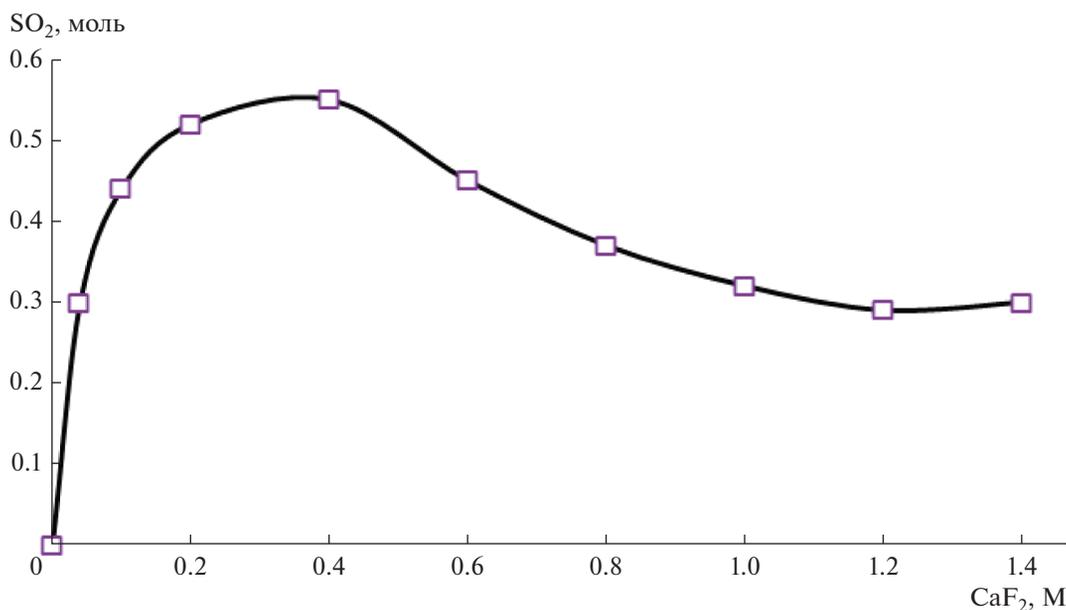


Рис. 3. Зависимость количества окисленного SO_2 от концентрации CaF_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные, полученные в результате проведенных экспериментов по пропусканию диоксида серы через системы, содержащие суспензии фторида кальция и растворы фторида натрия, представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рисунков, в начальный период времени диоксид серы поглощается полностью, так как скорости сорбции соответствуют скорости подачи SO_2 в системы. Для

систем с различными концентрациями фторида кальция полное поглощение диоксида серы происходит в течение 15–22 мин, а для систем с фторидом натрия – в течение 15–47 мин.

Полученные результаты свидетельствуют о практически мгновенном поглощении диоксида серы сразу после начала эксперимента.

Площадь под кривыми зависимостей скорости поглощения SO_2 от времени численно равна ко-

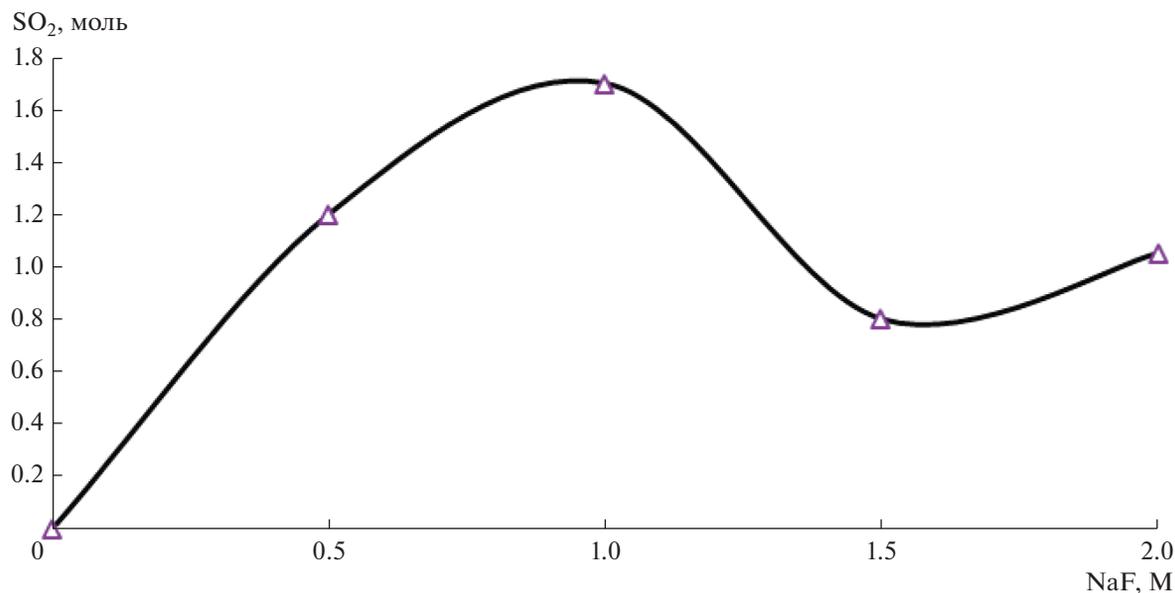


Рис. 4. Зависимость количества окисленного SO₂ от концентрации NaF.

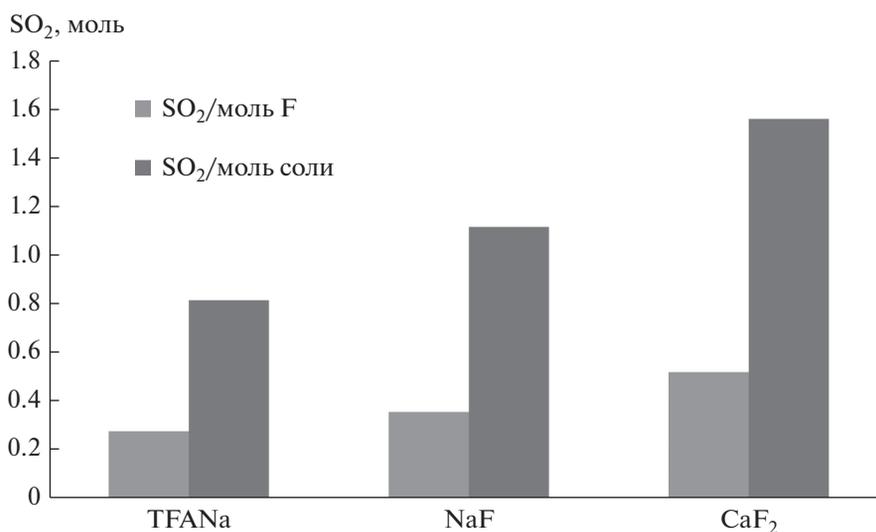


Рис. 5. Зависимость количества окисленного диоксида серы в расчете на моль F и на моль соли.

личеству поглощенного и окисленного SO₂ при данной концентрации растворов/суспензий.

Ранее в работе [6] была показана возможность многократного использования фторсодержащих соединений, таких как трифторуксусная кислота и трифторацетаты, путем их регенерации кислородом воздуха. Подобная возможность повторного применения была исследована и для фторидов. Для этого через системы, содержащие фториды натрия и кальция, сначала пропускали диоксид серы до полного их насыщения, а затем в течение часа — кислород воздуха. В результате проведен-

ных операций способности фторидов к окислению восстанавливались в полной мере.

На основании кинетических данных (рис. 1 и 2) были получены зависимости количества окисленного SO₂ от концентраций CaF₂ и NaF (рис. 3 и 4 соответственно). Вид кривой на рис. 4 можно объяснить с помощью концепции ионных тройников [12]. При незначительных концентрациях NaF в растворе содержатся только молекулы электролита и соответствующие им простые ионы. С увеличением содержания фторида натрия в растворе электропроводность получившейся си-

стемы снижается, т.к. равновесие между ионами и молекулами смещается в сторону ионных пар. По мере дальнейшего роста концентрации NaF становится возможным образование ионных тройников, и электропроводность начинает повышаться за счет их прямого участия в переносе тока.

Из данных зависимостей количества окисленного SO₂ с помощью трифторацетата натрия [13], фторидов кальция (рис. 3) и натрия (рис. 4) видно, что максимальное его количество может быть окислено в 1 М растворе фторида натрия (рис. 4).

Однако количества окисленного диоксида серы в расчете на моль фтора и на моль соли оказались максимальными в случае использования суспензии фторида кальция (рис. 5), превышая на 28 и 30% соответствующие показатели, полученные при применении раствора фторида калия. В случае трифторацетата натрия отличия были еще более существенными.

Следует сказать, что в уксусной кислоте при таком же значении pH (1.8–2.00) окисления SO₂ не наблюдалось. В дифторуксусной кислоте (ДФК) количество окисленного SO₂ в расчете на моль кислоты было в 1.6–1.8 раза меньше, чем в ТФК той же концентрации и при том же значении величины pH; количества окисленного SO₂ в расчете на моль фтора практически совпали [13].

Из-за растворимости в воде трифторацетата и фторида натрия последующее разделение образующихся продуктов реакции имеет определенные сложности. В случае использования гетерогенной системы с фторидом кальция этот процесс осуществить гораздо проще. К тому же, чередуя стадии насыщения CaF₂ кислородом воздуха и окисления диоксида серы, можно окислить практически неограниченное его количество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных показал, что растворы фторидов натрия и кальция способны растворять и активировать молекулярный кислород, что позволяет использовать его для окисления диоксида серы при стандартных условиях. С учетом того, что по окислительным свойствам суспензия фторида кальция (основа флюорита) не уступает ТФА, трифторацетатам и NaF, а гетерогенность системы позволяет значительно упростить процесс выделения продукта, а также того, что в России флюорит представлен внушительным списком месторождений, его практическое применение вполне возможно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масоуд С.М., Акмалов Т.Р., Артюшин О.И., Бруно К., Осипов С.Н. // Изв. АН. Серия хим. 2017. № 9. С. 1601.
2. Шокова Э.А., Тафеенко В.А., Ковалев В.В. // Журн. орг. химии. 2020. Т. 56. № 10. С. 1605.
3. Гехман А.Е., Столяров И.П., Ершова Н.В., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 45. (Gekhman A.E., Stolyarov I.P., Ershova N.V., Moiseev I.I., Moiseeva N.I. // Kinet. Catal. 2004. V. 45. № 1. P. 40.)
4. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 2. С. 195.
5. Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 5. С. 990. (Vishnetskaya M.V., Ivanova M.S., Solkan V.N., Zhidomirov G.M., Melnikov M.Y. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 5. P. 889.)
6. Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Свичкарев О.М., Будынина Е.М., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 756. (Vishnetskaya M.V., Ivanova M.S., Svichkarev O.M., Budynina E.M., Mel'nikov M.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 5. P. 742.)
7. Вишнецкая М.В., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 9. С. 1434. (Vishnetskaya M.V., Mel'nikov M.Y. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 9. P. 1909.)
8. Вишнецкая М.В., Якимова И.Ю., Сидоренкова И.А. // Журн. физ. химии. 2006. № 2. С. 236. (Vishnetskaya M.V., Yakimova I.Yu., Sidorenkova I.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. № 2. P. 173.)
9. Вишнецкая М.В., Якимова И.Ю., Сидоренкова И.А. // Журн. физ. химии, 2006. № 2. С. 239. (Vishnetskaya M.V., Yakimova I.Yu., Sidorenkova I.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. № 2. P. 176.)
10. Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 10. С. 14.
11. Скреплева И.Ю., Волошенко Г.И., Либрович Н.Б., Майоров В.Д., Вишнецкая М.В., Мельников М.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 281. (Skrepleva I.Y., Voloshenko G.I., Librovich N.B., Maiorov V.D., Vishnetskaya M.V. // Moscow University Chem. Bull. 2011. V. 66. № 4. P. 232.)
12. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Москва: Высшая школа, 1975. 568 с.
13. Вишнецкая М.В., Савицкая Ю.В., Скреплева И.Ю. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2010. № 1. С. 32. (Vishnetskaya M.V., Savickaja Ju.V., Skrepleva I.Ju. // Zashhita okruzhajushhej sredy v neftegazovom komplekse. 2010. № 1. P. 32.)

Oxidation of Sulfur Dioxide in Sodium and Calcium Fluoride

M. S. Ivanova^{1, *}, Y. V. Savitskaya², M. V. Vishnetskaya², and K. O. Tomskii¹

¹*Mirny Polytechnic Institute (Branch) of North-Eastern Federal University, Tikhonov street 5, building 1, Mirny, 678170 Russia*

²*Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Leninsky prosp., 65, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: ims.06@mail.ru*

It was found that in aqueous solutions of sodium fluoride and suspensions of calcium fluoride at room temperature and atmospheric pressure, sulfur dioxide oxidation reactions take place. It has been shown that solutions of NaF and CaF₂ can be reused for their regeneration with atmospheric oxygen.

Keywords: molecular oxygen, sulfur dioxide, calcium fluoride, fluorite, calcium fluoride solutions, sodium fluoride

УДК 665.777.4

Pt/N-ГРАФЕН В РАЗЛОЖЕНИИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. В. В. Чесноков^{а, *}, А. С. Лисицын^а, В. И. Соболев^а, Е. Ю. Герасимов^а,
И. П. Просвирин^а, Ю. А. Чесалов^а, А. С. Чичкань^а, О. Ю. Подъячева^а

^аФГБУН ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”,

просп. Акад. Лаврентьева 5,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: chesn@catalysis.ru

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 24.03.2021 г.

Принята к публикации 10.04.2021 г.

Исследованы свойства новой каталитической системы Pt/N-графен в реакции газофазного разложения муравьиной кислоты с целью получения чистого водорода. В качестве углеродного носителя использовали допированный и недопированный атомами азота графеновый порошок. Для характеристики синтезированных катализаторов использовали методы: комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) и хемосорбции CO. Установлено, что при допировании графена атомами азота и с увеличением концентрации платины от 0.2 до 1 мас. % возрастает активность катализатора, при этом его селективность в изучаемой реакции достигает 96–99%.

Ключевые слова: платина, графен, азот, водород, муравьиная кислота

DOI: 10.31857/S0453881121040018

ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных процессов получения чистого водорода из возобновляемых источников на сегодняшний день является одной из важнейших задач ресурсосберегающей энергетики. Муравьиная кислота (МК), которая может быть синтезирована путем химических превращений целлюлозы, рассматривается в качестве перспективного участника цепочки: возобновляемый источник – водород [1, 2]. Каталитическое разложение МК может протекать по двум маршрутам, приводящим к образованию H₂ и CO₂ или H₂O и CO. Соответственно, катализатор должен обеспечивать одновременно высокую скорость реакции и, что особенно важно, селективность по водороду в широком температурном интервале.

В качестве активного компонента катализатора используют различные металлы или сплавы (Pd, Pt, Au, Pd–Au, Pd–Ag, Ru, Pt–Ru, Co), которые наносят на оксидные (SiO₂, CeO₂, ZrO₂) или углеродные материалы [3]. Применение углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов вызывает большой интерес, что обуслов-

лено их специфическими свойствами: инертностью и возможностью контролировать их пористость и модифицировать углеродную поверхность путем введения различных функциональных групп, которые могут облегчить контролируемый синтез металлических наночастиц с высокой дисперсностью. Среди углеродных наноструктур нанотрубки и нановолокна обладают замечательными физическими и химическими свойствами и наиболее часто используются в качестве носителей для катализаторов в гетерогенном катализе, в том числе для разложения МК [4–8].

Свойства катализаторов, содержащих металлы подгруппы платины, сильно зависят от структуры углеродного носителя. Например, в работе [9] при сравнении углеродных нанотрубок с коаксиально-цилиндрической упаковкой графеновых слоев и углеродных нановолокон с коаксиально-конической и стопчатой упаковкой слоев обнаружено, что высокодисперсные частицы Pd наиболее сильно взаимодействуют с торцевыми гранями графита, выходящими на поверхность носителя. В работе [10] впервые было показано, что при концентрации нанесенного палладия <0.2 мас. % на углеродном носителе со стопчатой структурой металл стабилизируется в атомарно-дисперсном состоянии.

Сокращения и обозначения: КР – комбинационное рассеяние; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ПЭМВР – просвечивающая микроскопия высокого разрешения; МК – муравьиная кислота.

Допирование углеродных наноматериалов азотом также позволяет стабилизировать металл в атомарном состоянии, что приводит к увеличению активности и селективности катализаторов в разложении МК [11–15]. Для ряда металлов было установлено, что активность снижается в следующем ряду: $Pt > Pd > Ru$. Поэтому в настоящей работе в качестве активного компонента катализатора для разложения МК выбрана платина.

Среди множества углеродных материалов графен как носитель металлических катализаторов для различных реакций привлекает особое внимание вследствие своей высокой удельной поверхности, электрической проводимости и стабильности [16]. Так, результаты квантово-химических расчетов говорят о возможности селективного образования водорода при разложении МК на атомарном палладии или на центре, состоящем из двух палладиевых атомов, нанесенных на дефектный графен [17]. Перспективность данного носителя в реакции разложения муравьиной кислоты была также подтверждена в других теоретических работах, в которых показана положительная роль допирования графена азотом [18, 19]. Однако в практических работах для реакции разложения муравьиной кислоты в жидкой фазе большей частью используется восстановленный оксид графена, в том числе модифицированный аминными группами, для улучшения гидрофильности носителя [20–23]. Авторы продемонстрировали, что этот носитель позволяет синтезировать эффективные катализаторы получения водорода благодаря улучшению дисперсности нанесенных металлов и сплавов (Mo, Pd, Au, AgAuPd, NiPd) и изменению их электронной плотности в результате прочного взаимодействия. Однако работ, посвященных использованию графена в вышеуказанной реакции, очень мало. Например, в [24] авторы для нанесения 4.9% Mo_2C размером 2 нм применяли графен с удельной поверхностью $610 \text{ м}^2/\text{г}$ (SingleLayerGraphene, “ACS Material”). Значение скорости газовой реакции в единицах TOF изменялось от 8.5 до 31 с^{-1} при повышении температуры реакции от 275 до 310°C .

Целью настоящей работы было исследование влияния допированного и недопированного атомами азота графенового носителя на свойства нанесенной платины в реакции разложения МК в газовой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез графена

Графен был синтезирован темплатным методом, который предусматривал зауглероживание частиц оксида магния бутadiен-аргоновой сме-

сью при температуре 600°C с последующим вытравливанием подложки соляной кислотой [25]. Изучение полученных углерод-минеральных композитов после травления методами ЭПР, рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) показало, что после удаления темплата синтезированный материал представляет собой малослойный графен. Удельная поверхность графена составляла $1500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Синтез графена, допированного атомами азота

В качестве источника каталитического углерода выбран азотсодержащий прекурсор (смесь 40% NH_3 –1% C_2H_2 – C_2H_4), так как компоненты этой смеси склонны к образованию углеродных отложений по консекутивному механизму [26], т.е. через реакции полимеризации и конденсации. Зауглероживали также оксид магния при температуре 650°C в течение 90 мин. При использовании газообразной смеси 40% NH_3 –1% C_2H_2 – C_2H_4 аммиак может встраиваться в виде азотсодержащих групп в углеродные цепочки промежуточных продуктов в ходе образования углеродных отложений. Таким образом, происходит модификация формирующегося углеродного материала атомами азота.

Оксид магния из композита N–C/MgO удаляли с помощью раствора соляной кислоты. Удельная поверхность N-графена составляла $1300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Синтез Pt/графен и Pt/N-графен катализаторов

Платину на графен и N-графен наносили из водного раствора $Pt(NO_3)_4$ с концентрацией платины 250 мкг/мл . К рассчитанному объему раствора $Pt(NO_3)_4$ прибавляли 10–15 мл дистиллированной воды, а затем, при перемешивании на магнитной мешалке, навеску 1.00 г углерода. Воду выпаривали досуха, сухой остаток перемещали в фарфоровую чашку, прокаливали в муфельной печи при 150°C в течение 30 мин. Концентрацию нанесенной платины в образцах изменяли от 0.2 до 1 мас. %. Катализаторы Pt/графен и Pt/N-графен перед каталитическими экспериментами восстанавливали в проточном кварцевом реакторе в смеси 50% H_2 –Ar при температуре 250°C в течение 30 мин.

Разложение муравьиной кислоты на катализаторах Pt/графен и Pt/N-графен

Эксперименты по разложению МК проводили в проточной установке с использованием кварцевого реактора (внутренний диаметр – 6 мм). За-

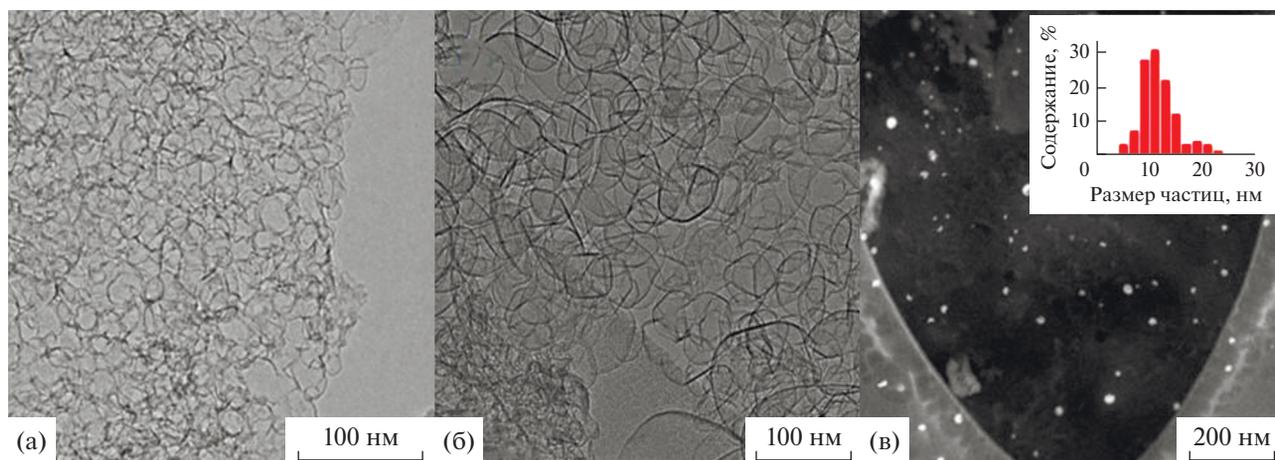


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки графена (а), N-графена (б) и катализатора 0.2 мас. % Pt/N-графен (в). На вставке: распределение частиц по размерам для катализатора 0.2 мас. % Pt/N-графен.

грузка катализатора составляла 20 мг, катализатор равномерно смешивали с 0.5 см³ кварца. Тренировку катализаторов осуществляли водородсодержащей смесью 10% H₂ (He) при температуре 200°C в течение 1 ч.

Состав исходной смеси – 5 об. % МК в гелии. Скорость потока – 20 см³/мин. Эксперименты выполняли в температурно-программируемом режиме (скорость подъема температуры – 2 град/мин). За ходом реакции следили по выделению CO, CO₂, концентрации которых определяли хроматографическим методом. Конверсию МК рассчитывали как отношение суммы концентраций CO и CO₂ к начальной концентрации МК. Селективность образования CO₂ (H₂) находили как отношение концентрации CO₂ к сумме концентраций CO и CO₂.

Физико-химические методы исследования катализаторов Pt/графен и Pt/N-графен

Для исследования структуры и микроструктуры образцов применяли метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с использованием электронного микроскопа ThemisZ (“Thermo Fisher Scientific”, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением по решетке 0.07 нм. Запись изображений осуществляли с помощью ПЗС-матрицы Ceta 16 (“Thermo Fisher Scientific”, США).

Удельную поверхность и пористость получаемых образцов определяли методом Баррета–Джойнера–Халенды [27, 28] с помощью прибора ASAP-2400 (“Micromeritics”, США).

Регистрацию РФЭ-спектров проводили на фотоэлектронном спектрометре фирмы “SPECS” с

использованием излучения AlK α ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт). Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней золота и меди Au4f_{7/2} (84.0 эВ) и Cu2p_{3/2} (932.67 эВ). Как обзорные спектры, так и отдельные спектральные регионы (Pt4f, C1s, N1s и O1s) записывали при энергии пропускания анализатора 20 эВ.

Деконволюцию измеренных фотоэлектронных спектров на индивидуальные компоненты осуществляли с аппроксимацией пиков суммой функций Лоренца и Гаусса. Для этих целей использовали программу XPS Peak 4.1 [29], которая позволяет проводить деконволюцию РФЭ-спектров смешанными функциями Гаусса–Лоренца с автоматическим подбором параметров пиков таким образом, чтобы разница между описывающей пики кривой, являющейся их суммой, и экспериментальными данными была минимальна.

КР-спектры были измерены в геометрии обратного рассеяния с помощью спектрометра Lab-RamHR (“Horiba Jobin Yvon”, Франция), оборудованного детектором CCD-2048 × 512 с азотным охлаждением и микроскопом VX41 (“Olympus”, Япония). Возбуждение осуществляли ионным аргоновым лазером ($\lambda = 488$ нм) со спектральным разрешением 2 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение размера частиц платины в катализаторах Pt/графен и Pt/N-графен

На рис. 1а и 1б представлены электронно-микроскопические снимки графена и N-графена, использовавшихся в настоящей работе в качестве носителей. В обоих случаях частицы графена, состоящие из 2–4 графеновых слоев, имеют размер

Таблица 1. Доля поверхностных атомов платины к общему количеству, определенная методом хемосорбции CO

Номер	Образец	CO/Pt*, %
1	0.2%Pt/графен	8.0
2	0.2%Pt/N-графен	10.1
3	1%Pt/графен	5.5
4	1%Pt/N-графен	6.9

* Долю поверхностных атомов платины определяли из расчета, что одна молекула CO адсорбируется на одном поверхностном атоме платины.

от 20 до 100 нм и сферическую форму, которая определяется геометрическими параметрами кристаллитов исходного MgO. В качестве примера на рис. 1в приведен снимок катализатора 0.2 мас. % Pt/N-графен, из которого видно, что средний размер частиц платины составляет 12 нм.

Данные о размере частиц платины для катализаторов Pt/графен и Pt/N-графен, полученные методом ПЭМВР, хорошо согласуются с результатами хемосорбции CO (табл. 1). Как видно, увеличение содержания платины в катализаторах сопровождается уменьшением отношения CO/Pt,

на основании чего можно предположить, что дисперсность катализаторов снижается.

Исследование N-графена методом КР-спектроскопии

Спектр комбинационного рассеяния образца N-графена показан на рис. 2. В спектре наблюдаются основные полосы при 1580 и 1350 см^{-1} . Полоса G (графит) около 1580 см^{-1} соответствует колебательной моде идеальной графитовой решетки с симметрией E_{2g} [30]. Полоса около 1350 см^{-1} , которая отсутствует в спектре монокристаллического графита и высокоориентированного поликристаллического графита, в литературе называется полосой D (или дефектной полосой). Она соответствует моде колебаний графитовой решетки с симметрией A_{1g} . Появление ее в спектре углеродных материалов связано с разупорядочением структуры графита. В спектре второго порядка наблюдаются полосы около 2680 (2D) и 2900 ($D + D_2$) см^{-1} [30]. Отношение D/G используется для характеристики количества дефектов в углеродных материалах. В случае исследуемого образца соотношение $D/G = 2.77$. Наличие в спектре слабо интенсивной 2D-полосы при $\sim 2680 \text{ см}^{-1}$ ($2D/D = 0.18$) подтверждает выраженную дефектную структуру N-графена [31].

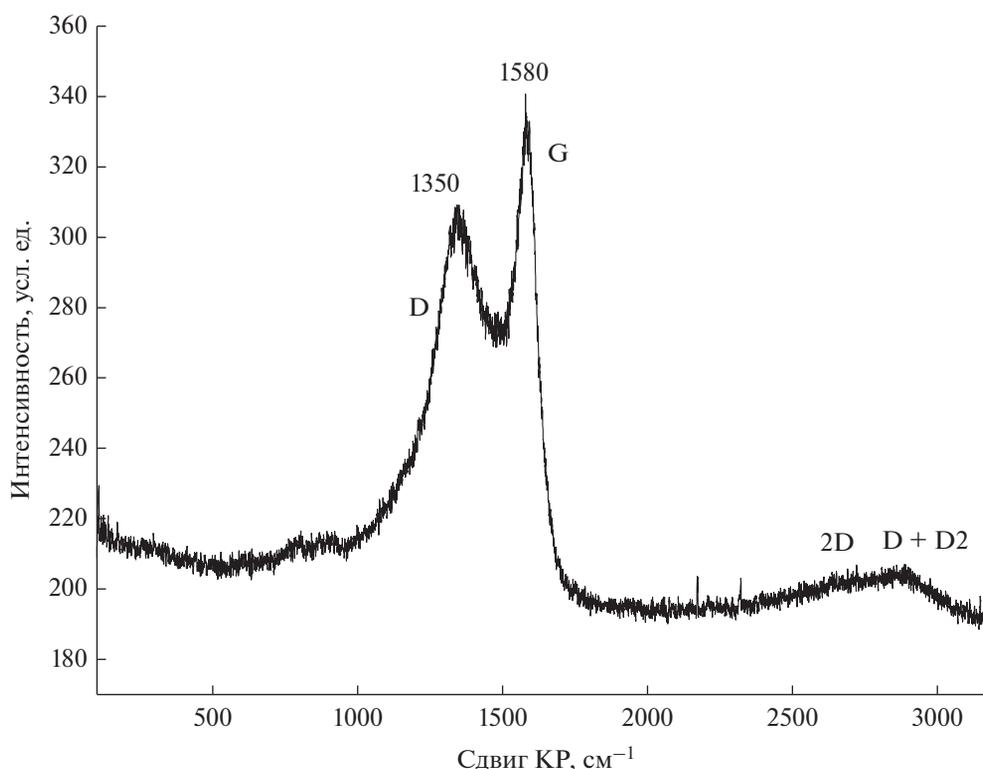


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния образца N-графена.

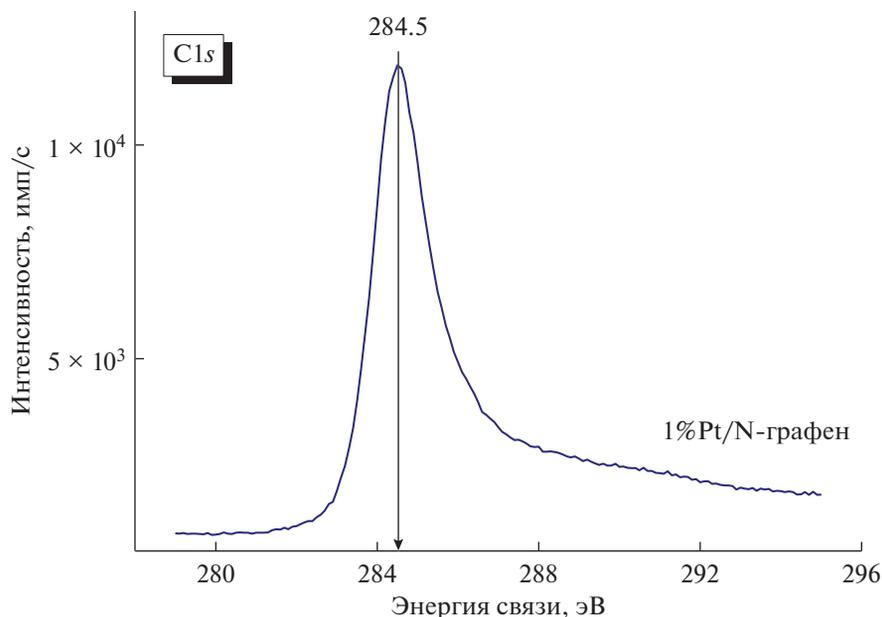


Рис. 3. РФЭ-спектр C1s образца 1%Pt/N-графен.

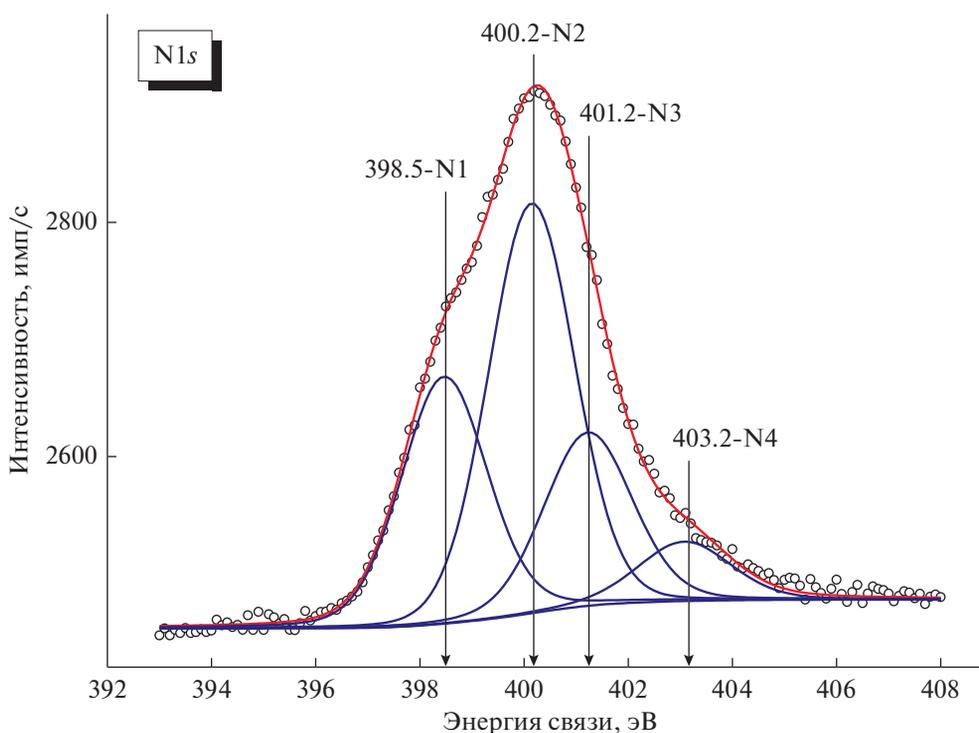


Рис. 4. Деконволюция РФЭ-спектра N1s графена на индивидуальные компоненты.

РФЭС-исследования катализаторов Pt/N-графен

На рис. 3 представлена спектральная линия C1s. Основной C1s-пик для всех образцов имеет положение типичное для sp^2 -гибридизованного углерода (284.5 эВ), что дополнительно подтвер-

ждается характерным сателлитом в области ~291 эВ, обусловленным $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом.

Формы спектральной линии N1s для всех катализаторов Pt/N-графен были подобны, указывая на близкий набор состояний азота на их поверх-

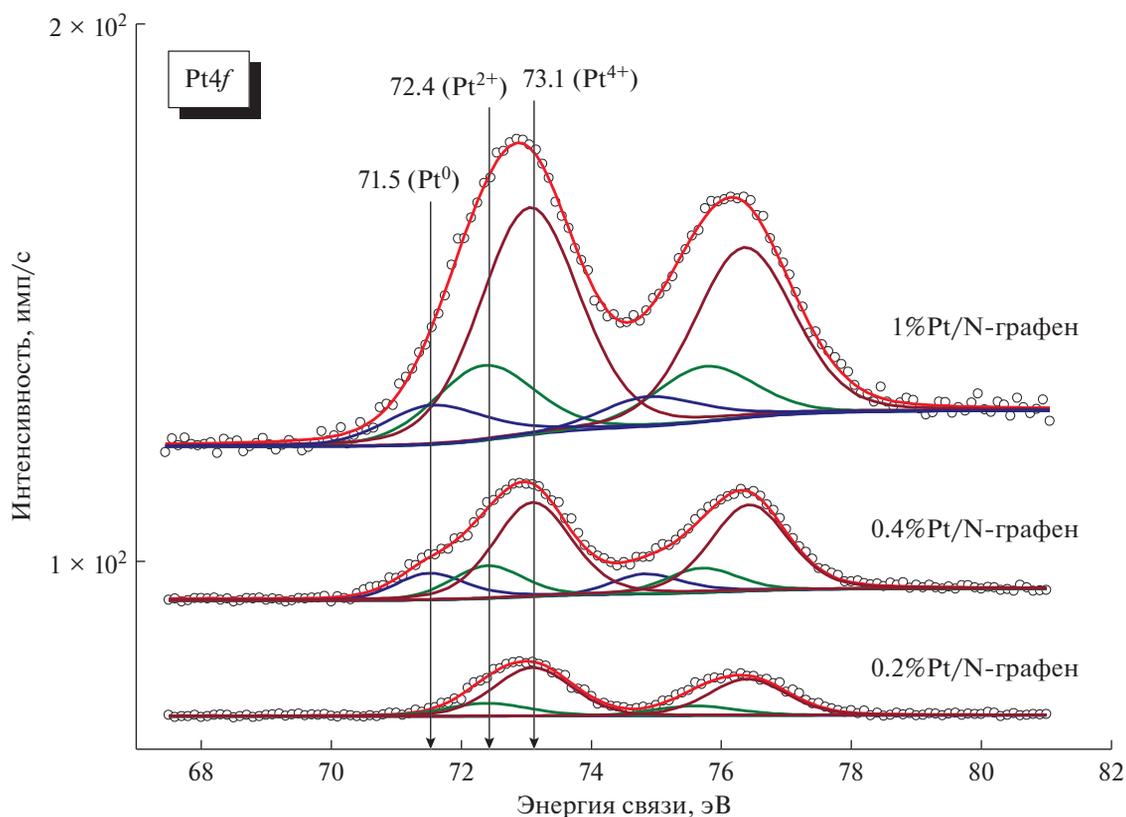


Рис. 5. Деконволюция спектров Pt4f на индивидуальные состояния платины для образцов 0.2%Pt/N-графен, 0.4%Pt/N-графен и 1%Pt/N-графен.

ности. На рис. 4 показан типичный спектр N1s, разложенный на индивидуальные компоненты.

В соответствии с литературными данными [32, 33] компоненты N1 и N3 можно отнести к пиридино- и графитоподобной азотным формам. Компоненту N2 с промежуточной между N1 и N3 энергией связи относят к аминогруппам или пиррольным формам азота на поверхности углеродных материалов [34–36]. Компонента N4 с энергией связи >403 эВ может говорить о присутствии окисленных форм азота (например, пиридин-N-оксида). Таким образом, N-графен содержит следующие формы азота: пиридиновую (N1), пиррольную или аминогруппу (N2), графитоподобную (N3) и окисленную (N4). Концентрация атомов азота в N-графене составляет 5.0 мас. %. Описанные выше

азотные центры находятся на внешней поверхности носителя, так как сферические частицы N-графена состоят из 2–4 графеновых слоев, т.е. не имеют объема.

Спектры Pt4f для образцов 0.2%Pt/N-графен, 0.4%Pt/N-графен и 1.0%Pt/N-графен представлены на рис. 5. Результаты анализа и деконволюции полученных спектров Pt4f позволяют сделать вывод о наличии на поверхности образцов нескольких состояний платины. Пик с энергией связи 71.5 ± 0.1 эВ типичен для мелкодисперсных частиц металлической платины (Pt^0). Присутствие пика с $E_{св} = 73.1$ эВ свидетельствует о том, что исходная поверхность платиновых частиц в изученных катализаторах преимущественно находится в окисленном состоянии Pt^{4+} . Пик со значением энергии связи 72.4 эВ может быть отнесен к состоянию Pt^{2+} , которое образуется в результате взаимодействия с азотными центрами N-графена [4, 37, 38].

В табл. 2 приведены количественные соотношения форм платины на поверхности образцов 0.2%Pt/N-графен, 0.4%Pt/N-графен и 1%Pt/N-графен. Из спектров на рис. 5 следует, что платина на воздухе окисляется несмотря на то, что она

Таблица 2. Количественные соотношения форм платины на поверхности образцов Pt/N-графен

Образец	Pt ⁰ , %	Pt ²⁺ , %	Pt ⁴⁺ , %
0.2%Pt/N-графен	0	23.9	76.1
0.4%Pt/N-графен	14.4	20.6	65.0
1%Pt/N-графен	15.0	20.5	64.5

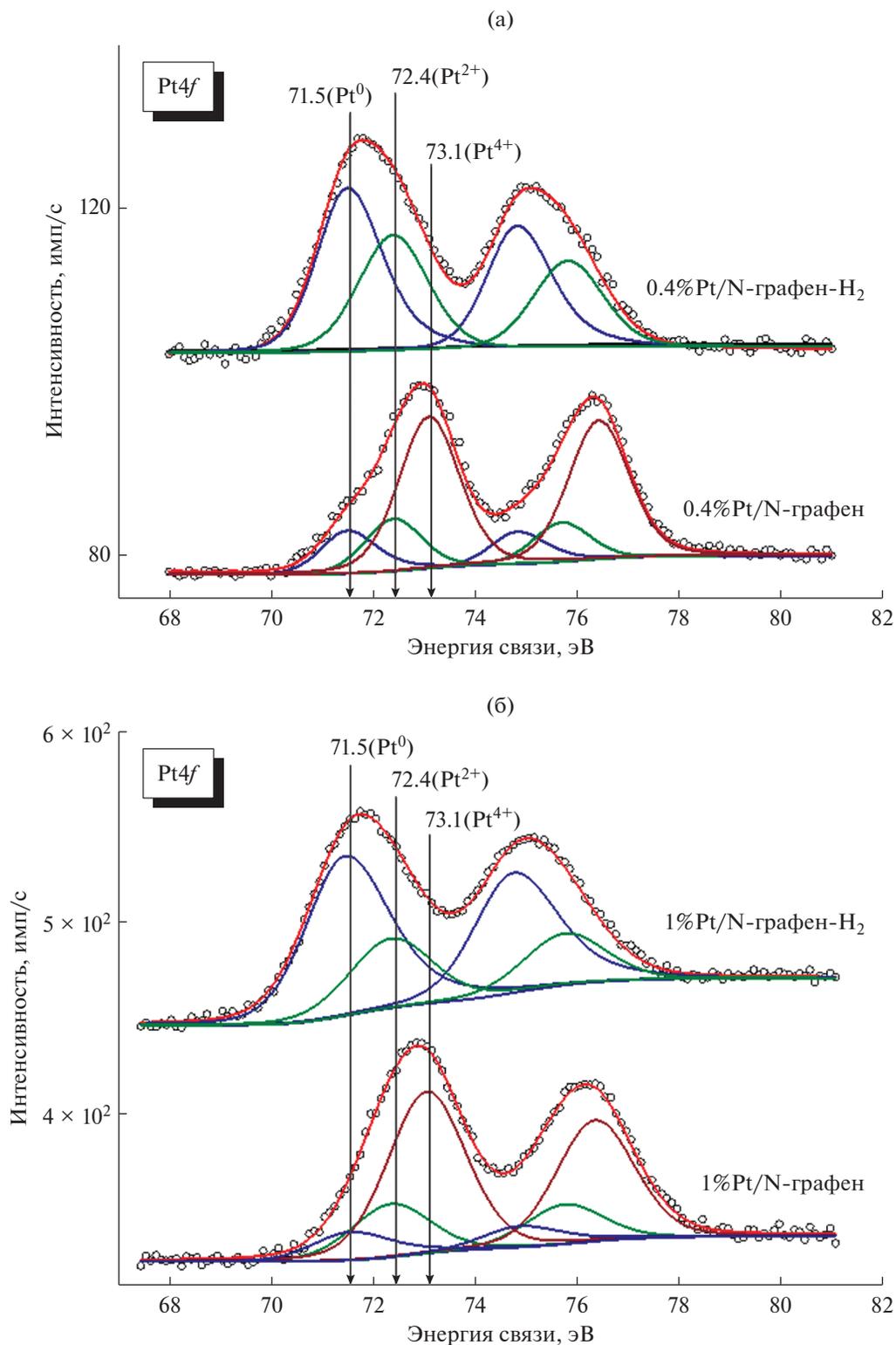


Рис. 6. Деконволюция спектров Pt4f на индивидуальные состояния платины для образцов 0.4%Pt/N-графен (а) и 1%Pt/N-графен (б) до и после восстановления в водороде в камере спектрометра при температуре 250°C.

предварительно была восстановлена в кварцевом реакторе с весами Мак-Бена. Чем меньше размер частиц платины, тем глубже она окисляется.

На рис. 6 показаны результаты деконволюции спектров Pt4f на индивидуальные состояния платины для образцов 0.4%Pt/N-графен и 1%Pt/N-

Таблица 3. Количественное соотношение форм платины на поверхности образцов Pt/N-графен исходных и после восстановления в водороде в камере спектрометра при температуре 250°C

Образец	Pt ⁰ , %	Pt ²⁺ , %	Pt ⁴⁺ , %
0.4%Pt/N-графен	14.4	20.6	65.0
0.4%Pt/N-графен, восстановлен в спектрометре	62.0	38.0	0
1%Pt/N-графен	15.0	20.5	64.5
1%Pt/N-графен, восстановлен в спектрометре	72.6	24.6	0

графен до и после восстановления в водороде в камере спектрометра при температуре 250°C.

Из данных табл. 3 видно, после восстановления катализаторов в водороде в камере спектрометра платина находится в основном в виде металла, однако некоторая ее часть остается в виде Pt²⁺. Вероятно, наличие Pt²⁺ связано с сильным взаимодействием платины с азотсодержащими центрами носителя (N-графена).

Разложение муравьиной кислоты на катализаторах Pt/графен и Pt/N-графен

Для того чтобы выяснить, по какому маршруту происходит разложение МК на катализаторах Pt/N-графен, были проведены эксперименты в проточной установке с использованием кварцевого реактора. Для сравнения были протестированы катализаторы Pt/графен, поверхность носителя которых не была допирована атомами азота.

Данные по каталитическому превращению МК на носителе N-графен и катализаторах Pt/графен и Pt/N-графен представлены на рис. 7.

Активность катализаторов в разложении МК можно охарактеризовать температурой, при которой достигается 50%-ная конверсия муравьиной кислоты.

Как показали исследования, N-графен сам по себе может вести разложение муравьиной кислоты, однако обладает крайне низкой активностью, о чем свидетельствуют данные, приведенные на рис. 7 и в табл. 4.

Из рис. 7 видно, что нанесение 0.2 мас. % платины на графен и N-графен резко увеличивает активность катализаторов на их основе. Следует отметить, что образец 0.2%Pt/N-графен обладает более высокой активностью в разложении МК по сравнению с 0.2%Pt/графен. Так, температура достижения 50%-ной конверсии муравьиной кис-

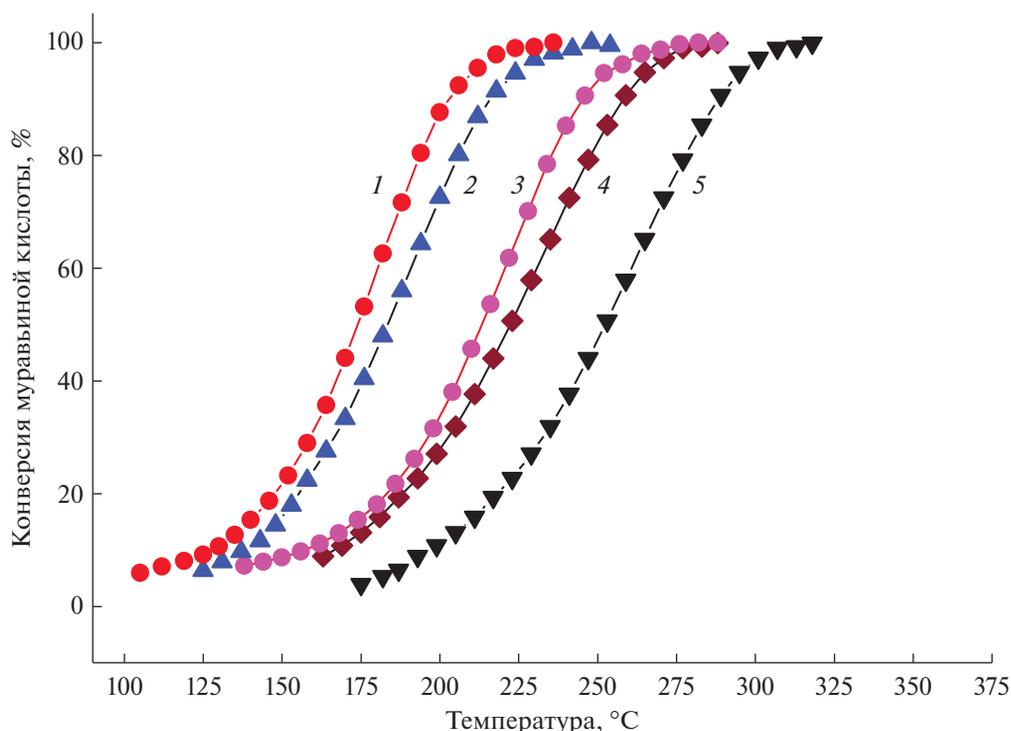


Рис. 7. Зависимость конверсии муравьиной кислоты от температуры для катализаторов: 1— 1%Pt/N-графен; 2 — 1%Pt/графен; 3 — 0.2%Pt/N-графен; 4 — 0.2%Pt/графен; 5 — N-графен.

Таблица 4. Температуры 50%-го превращения муравьиной кислоты в присутствии исследованных катализаторов и носителя

Катализатор	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$
1%Pt/N-графен	170
1%Pt/графен	183
0.2%Pt/N-графен	213
0.2%Pt/графен	222
N-графен	245

лоты снижается с 222°C для 0.2%Pt/графен до 213°C для 0.2%Pt/N-графен. Рост активности объясняется увеличением дисперсности частиц платины в катализаторе 0.2% Pt/N-графен по сравнению с 0.2%Pt/графен, что подтверждается данными о хемосорбции CO (табл. 1).

Дальнейшее повышение концентрации платины в катализаторах до 1 мас. % приводит к возрастанию их каталитической активности. Сравнение образцов 1%Pt/N-графен и 1%Pt/графен показывает, что азотсодержащий катализатор активнее, чем недопированный азотом. Более высокая дисперсность и, соответственно, активность азотсодержащих образцов 0.2%Pt/N-графен и 1%Pt/N-графен по сравнению с 0.2%Pt/графен и 1%Pt/графен объясняется положительной ролью азотных центров графенового носителя в стабилизации дисперсных частиц платины.

Важной характеристикой изучаемых катализаторов является их селективность в реакции разложения МК. Как отмечалось выше, N-графен обладает низкой активностью в разложении МК. Селективность реакции в его присутствии также невысока и меняется от 96% при 225°C до 90% при 325°C.

Селективности катализаторов 0.2%Pt/N-графен и 0.2%Pt/графен одинаковы и с температурой реакции изменяются от 97% при 150°C до 93% при 280°C.

Увеличение содержания платины в составе образцов до 1 мас. % приводит к повышению их селективности в разложении муравьиной кислоты с образованием H_2 и CO_2 . Для катализатора 1%Pt/графен ее значение меняется от 99.2% при 125°C до 96.6% при 250°C, а для образца 1%Pt/N-графен – от 99.6% при 105°C до 95.2% при 235°C. Таким образом, катализаторы 1%Pt/графен и 1%Pt/N-графен имеют практически одинаковую селективность.

Увеличение селективности с ростом концентрации платины в составе образцов может быть связано с изменением соотношения вкладов в

разложение МК металлической платины и графенового носителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства новой каталитической системы Pt/N-графен в реакции газофазного разложения муравьиной кислоты с целью получения чистого водорода. В качестве углеродного носителя использовали допированный и недопированный атомами азота графеновый порошок. Для характеристики синтезированных катализаторов использовали методы: КР-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и хемосорбции CO. Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы графена и N-графена имеют сферическую форму. Размеры сфер (20–100 нм) определяются геометрическими параметрами темплата MgO. Образцы 0.2%Pt/графен, 0.2%Pt/N-графен, 1%Pt/графен и 1%Pt/N-графен синтезированы методом пропитки. С помощью РФЭС показано, что исходная поверхность платиновых частиц в изученных катализаторах преимущественно находится в окисленном состоянии Pt^{4+} . Пик со значением энергии связи 72.4 эВ может быть отнесен к состоянию Pt^{2+} , которое образуется в результате взаимодействия с азотными центрами N-графена. После восстановления образцов Pt/N-графен в водороде в камере спектрометра при температуре 250°C значительная часть платины восстанавливается до металла, однако некоторая ее часть остается в виде Pt^{2+} . Вероятно, наличие Pt^{2+} связано с ее сильным взаимодействием с азотсодержащими центрами носителя (N-графена). Более высокая дисперсность и, соответственно, активность азотсодержащих катализаторов 0.2%Pt/N-графен и 1%Pt/N-графен по сравнению с образцами 0.2%Pt/графен и 1%Pt/графен объясняется положительной ролью азотных центров графенового носителя в стабилизации дисперсных частиц платины. Каталитическое разложение муравьиной кислоты может идти по двум маршрутам, приводящим к образованию H_2 и CO_2 или H_2O и CO. Установлено, что при допировании графена атомами азота и с увеличением концентрации платины от 0.2 до 1 мас. % повышается активность катализатора, при этом его селективность в реакции, протекающей по маршруту образования H_2 и CO_2 , достигает 96–99%.

БЛАГОДАРНОСТИ

КР-эксперименты были выполнены на оборудовании НОЦ “МДЭБТ” НГУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grasemann M., Laurenczy G.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 8171.
2. *Bulushev D.A., Ross J.R.H.* // *ChemSusChem.* 2018. V. 11. P. 821.
3. *Tang C., Surkus A.E., Pohl M.M., Agostini G., Schneider M., Junge H., Beller M.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2017. V. 56. P. 16616.
4. *Jia L., Bulushev D.A., Podyacheva O.Yu., Boronin A. I., Kibis L.S., Gerasimov E.Yu., Beloshapkin S., Seryak I.A., Ismagilov Z.R., Ross J.R.H.* // *J. Catal.* 2013. V. 307. P. 94.
5. *Ayusheev A.B., Taran O.P., Seryak I.A., Podyacheva O.Yu., Descorme C., Besson M., Kibis L.S., Boronin A.I., Romanenko A.I., Ismagilov Z.R., Parmon V.N.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2014. V. 146. P. 177.
6. *Исмагилов З.Р., Шалагина А.Е., Подъячева О.Ю., Барнаков Ч.Н., Козлов А.П., Квон Р.И., Исмагилов И.З., Керженцев М.А.* // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48. № 4. С. 621.
7. *Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R.* // *Catal. Today.* 2015. V. 249. P. 12.
8. *Zacharska M., Bulusheva L.G., Lisitsyn A.S., Beloshapkin S., Guo Y., Chuvilin A.L., Shlyakhova E.V., Podyacheva O.Y., Leahy J.J., Okotrub A.V., Bulushev D.A.* // *ChemSusChem.* 2017. V. 10. P. 720.
9. *Chesnokov V.V., Prosvirin I.P., Zaikovskii V.I., Zaitseva N.A.* // *Eurasian Chem. Technol. J.* 2003. V. 5. № 2. P. 127.
10. *Kochubey D.I., Chesnokov V.V., Malykhin S.E.* // *Carbon.* 2012. V. 50. № 8. P. 2782.
11. *Чесноков В.В., Кривенцов В.В., Мальных С.Е., Чичкань А.С., Подъячева О.Ю.* // *ЖСХ.* 2018. Т. 59. № 4. С. 876. (*Chesnokov V.V., Kriventsov V.V., Malykhin S.E., Chichkan A.S., Podyacheva O.Y.* // *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. № 4. P. 839.)
12. *Chesnokov V.V., Kriventsov V.V., Malykhin S.E., Svintsitskiy D.A., Podyacheva O.Y., Lisitsyn A.S., Richards R.M.* // *Diam.Relat. Mater.* 2018. V. 89. P. 67.
13. *Bulushev D.A., Zacharska M., Lisitsyn A.S., Podyacheva O.Y., Hage F.S., Ramasse Q.M., Bangert U., Bulusheva L.G.* // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 3442.
14. *Zacharska M., Podyacheva O.Y., Kibis L.S., Boronin A.I., Senkovskiy B.V., Gerasimov E.Y., Taran O.P., Ayusheev A.B., Parmon V.N., Leahy J.J., Bulushev D.A.* // *ChemCatChem.* 2015. V. 7. P. 2910.
15. *Golub F.S., Beloshapkin S., Gusevnikov A.V., Bolotov V.A., Parmon V.N., Bulushev D.A.* // *Energies.* 2019. V. 12. № 20. P. 3885.
16. *Huang C., Li C., Shi G.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 8848.
17. *Luo Q., Zhang W., Fu C.F., Yang J.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. P. 6997.
18. *Jeyakumar T.C., Sivasankar C.* // *New J. Chem.* 2019. V. 43. P. 1440.
19. *Feng J.R., Wang G.C.* // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 539. P. 148192:1-10.
20. *Grad O., Mihet M., Dan M., Blanita G., Radu T., Berghian-Grosan C., Lazar M.D.* // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 6991.
21. *Li S.J., Ping Y., Yan J.M., Wang H.L., Wu M., Jiang Q.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 14535.
22. *Zhao X., Dai P., Xu D., Li Z., Guo Q.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. P. 30396.
23. *Yan J.M., Li S.J., Yi S.S., Wulan B.R., Zheng W.T., Jiang Q.* // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1703038.
24. *Gray J.T., Kang S.W., Yang J.I., Kruse N., McEwen J.S., Park J.C., Ha S.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 264. P. 118478:1-12.
25. *Чесноков В.В., Чичкань А.С., Бедило А.Ф., Шуваркова Е.И., Пармон В.Н.* // *ДАН.* 2019. Т. 488. № 5. С. 508.
26. *Буянов П.А.* Закоксование катализаторов. Москва: Наука. 1983. 207 с.
27. *Gor G.Yu., Thommes M., Cychosz K.A., Neimark A.V.* // *Carbon.* 2012. V. 50. P. 1583.
28. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. P. 1051.
29. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
30. *Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U.* // *Carbon.* 2005. V. 43. P. 1731.
31. *Podyacheva O.Yu., Suboch A.N., Bokova-Sirosh S.N., Romanenko A.I., Kibis L.S., Obraztsova E.D., Kuznetsov V.L.* // *Phys. Status Solidi. B.* 2018. V. 255. P. 1700253
32. *Чесноков В.В., Чичкань А.С., Паукштис Е.А., Свинцицкий Д.А., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н.* // *ДАН.* 2017. Т. 476. № 5. С. 535. (*Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Paukshtis E.A., Svintsitskiy D.A., Ismagilov Z.R., Parmon V.N.* // *Doklady Physical Chemistry.* 2017. V. 476. № 2. P. 186.)
33. *Arrigo R., Schuster M.E., Xie Z., Yi Y., Wowsnick G., Sun L.L., Hermann K.E., Friedrich M., Kast P., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R.* // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 2740.
34. *Shao Y., Zhang S., Engelhard M.H., Li G., Shao G., Wang Y., Liu J., Aksay I.A., Lin Y.* // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 7491.
35. *Li D., Yu C., Wang M., Zhang Y., Pan C.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 55394.
36. *Santiago S.R.M., Wong Y.-A., Lin T.-N., Chang C.-H., Yuan C.-T., Shen J.-L.* // *Optics Lett.* 2017. V. 42. P. 3642.
37. *Guo L., Jiang W.-J., Zhang Y., Hu J.-S., Wei Z.-D., Wan L.-J.* // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 2903.
38. *Ma J., Habrioux A., Luo Y., Ramos-Sanchez G., Calvillo L., Granozzi G., Balbuena P.B., Alonso-Vante N.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 11891.

Formic Acid Decomposition on the Pt/N-Graphene

V. V. Chesnokov^{1, *}, A. S. Lisitsyn¹, V. I. Sobolev¹, E. Yu. Gerasimov¹, I. P. Prosvirin¹,
Yu. A. Chesalov¹, A. S. Chichkan¹, and O. Yu. Podyacheva¹

¹*Boreshkov Institute of Catalysis, pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: chesn@catalysis.ru*

The properties of a new catalytic Pt/N-graphene system in the reaction of gas-phase formic acid decomposition in order to obtain pure hydrogen have been investigated. Graphene powder, doped and undoped with nitrogen atoms, was used as a carbon support. To characterize the synthesized catalysts, the following methods were used: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high-resolution transmission microscopy (TEM), and CO chemisorption. It was found that upon doping of graphene with nitrogen atoms and with an increase in the platinum concentration from 0.2 to 1 wt %, the activity of the catalyst increases, while its selectivity in the studied reaction reaches 96–99%.

Keywords: platinum, graphene, nitrogen, hydrogen, formic acid

ДИНАМИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ДЛЯ АНАЛИЗА НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2021 г. Ю. В. Ларичев^{a, b, *}

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

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

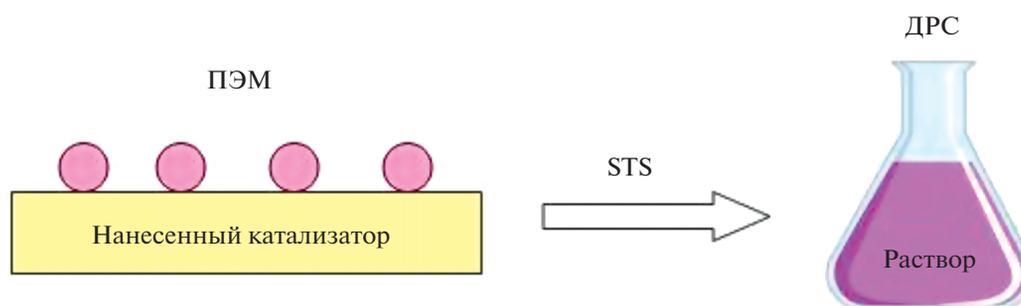
*e-mail: ylarichev@gmail.com

Поступила в редакцию 24.11.2020 г.

После доработки 24.02.2021 г.

Принята к публикации 20.03.2021 г.

В работе предложена новая методика, позволяющая использовать метод динамического светорассеяния для анализа размеров металлических наночастиц в нанесенных катализаторах. Для набора различных нанесенных металлических катализаторов, предварительно изученных ПЭМ и РФА, показана возможность применения метода динамического светорассеяния для определения размеров частиц активного компонента. Продемонстрировано хорошее совпадение между данными различных методов. Применение нового подхода позволяет надежно проводить идентификацию крупных наночастиц, которые зачастую трудно надежно идентифицировать стандартными методами вследствие их малого количества в образцах. Для предложенной методики характерна высокая экспрессность, позволяющая получать информацию о размерах частиц через 20–30 мин после начала анализа.



Ключевые слова: динамическое рассеяние света, нанесенные металлические катализаторы, золи, наночастицы

DOI: 10.31857/S0453881121040079

ВВЕДЕНИЕ

Определение размеров частиц активного компонента является важной задачей при создании нанесенных металлических катализаторов, поскольку от их размера может существенно зависеть активность и селективность катализатора [1–4]. Кроме того, в ходе каталитической реак-

ции частицы активного компонента имеют склонность к спеканию, поэтому представляет интерес возможность оперативно отслеживать изменение дисперсности нанесенных катализаторов [5]. Принципиальный вопрос определения размеров частиц для нанесенных катализаторов был решен достаточно давно, и в настоящее время просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и рентгеновская дифрактометрия (РФА) широко применяются для рутинных задач по определению размеров частиц [6, 7]. К значимым недостаткам этих методов можно отнести очень высокую стоимость соответствующего оборудования и его обслуживания. Кроме того, с помощью

Сокращения и обозначения: ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; РФА – рентгеновская дифрактометрия; ДРС – динамическое рассеяние света; STS – методика перевода твердых веществ в раствор (solid to sol); ОКР – область когерентного рассеяния; $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность, определенная по методу Брунауэра–Эммета–Теллера.

ПЭМ затруднительно анализировать частицы, относящиеся к “хвостам” распределений по размерам в силу их низкой статистической значимости. Однако такие недооцененные крупные частицы могут содержать существенное количество активного компонента по массе и исказить полученные зависимости активности катализатора от размера частиц. Для катализаторов с низким содержанием активного компонента (~0.1 вес. %) чувствительности этих методов, как правило, не достаточно для надежного определения размеров частиц. Более простой и доступный способ, например, хемосорбция CO, не всегда применим по ряду других причин (поверхностное загрязнение, блокировка пор, эффекты сильного взаимодействия металл–носитель и др.) [6]. Поэтому для решения некоторых задач возникает потребность в более быстрых, дешевых и чувствительных методах определения размеров частиц. Кроме того, сама по себе возможность быстрого получения большого набора данных по размерам частиц для каталитической системы, приготовленной различными способами, позволит применять современные методы анализа (в том числе, машинное обучение) [8–10] для поиска и интерпретации новых эмпирических закономерностей в процессе формирования и/или эксплуатации нанесенных катализаторов.

Одним из перспективных с этой точки зрения является метод динамического рассеяния света (ДРС), базовые принципы которого изложены в работах [11, 12]. Метод ДРС характеризуется высокой чувствительностью, экспрессностью и низкой стоимостью оборудования, а результаты, полученные с его помощью, хорошо согласуются с данными ПЭМ [13–16]. Основная трудность, препятствующая применению метода ДРС для анализа нанесенных катализаторов, заключается в том, что он подходит только для исследования жидких образцов. Броуновское движение наночастиц в коллоидных растворах вызывает колебания интенсивности рассеянного света. Из изменений интенсивности определяют как коэффициенты диффузии наночастиц в растворах, так и сами размеры частиц. Очевидно, что такой принцип измерения размеров частиц не позволяет использовать ДРС для анализа твердых пористых систем напрямую, однако это ограничение вполне возможно обойти. Для начала отметим, что при получении нанесенных катализаторов зачастую применяются методы коллоидного синтеза наночастиц металлов в растворе с последующим закреплением заранее приготовленных наночастиц на носителе [17–21]. На первой стадии синтезируют коллоидный раствор, содержащий стабили-

зированные наночастицы металлов определенного размера. На второй стадии осуществляется пропитка пористого носителя коллоидным раствором с последующей отмывкой полученного образца от стабилизатора и сушкой. Считается, что при такой процедуре размер нанесенных частиц на носителе практически не отличается от размера частиц, присутствовавших в заранее приготовленном коллоидном растворе [17, 18]. В рамках настоящей работы изучена принципиальная возможность проведения обратного процесса. То есть из предварительно синтезированного нанесенного катализатора (способ приготовления катализатора при этом не важен), получают коллоидный раствор, содержащий нанесенные металлические частицы от исходного катализатора тех же размеров. Самым простым способом для осуществления предложенного является селективное растворение пористого носителя. Образующийся после растворения носителя раствор содержит искомые наночастицы активного компонента и может быть изучен как методом ДРС, так и любым другим методом исследования, пригодным для анализа коллоидных растворов. Для обозначения такой методики будем использовать аббревиатуру STS (solid to sol). Успешное ее применение предполагает выполнение двух условий: 1) нанесенные наночастицы металлов не должны растворяться при растворении носителя; 2) после растворения носителя наночастицы металла не должны выпадать в осадок или агрегировать хотя бы некоторое время, необходимое для проведения измерений. Безусловно, соблюдены эти условия в общем случае вряд ли возможно, однако для ряда частных, но при этом важных случаев (наночастицы благородных металлов на оксидных пористых носителях) это вполне осуществимо.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка методики STS и проверка принципиальной возможности ее использования для определения размеров частиц активного компонента в нанесенных катализаторах методом ДРС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Для проверки предлагаемого подхода были взяты 6 различных нанесенных металлических катализаторов с различными размерами частиц на разных носителях:

Ru/ γ -Al₂O₃. Образец приготовлен пропиткой по влагоемкости носителя γ -Al₂O₃ с удельной поверхностью ($S_{\text{ВЕТ}}$) 220 м²/г раствором ацетилаце-

тоната рутения в ацетоне с последующей сушкой и восстановлением в токе водорода при $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Содержание Ru в образце было 4.8 вес. %.

Pt/ γ -Al₂O₃. Образец получен пропиткой по влагоемкости носителя γ -Al₂O₃ с удельной поверхностью 198 м²/г водным раствором нитрата платины, стабилизированным тетраметиламмонием до pH 7.0, с последующей сушкой и прокалкой на воздухе при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. В состав образца входило 2.0 вес. % Pt.

Pd/ β -Ga₂O₃. Образец приготовлен пропиткой носителя β -Ga₂O₃ ($S_{\text{ВЕТ}} = 14$ м²/г) водным раствором Pd(NO₃)₂, после просушки проведено восстановление в токе водорода при 200°C в течение 3 ч. По данным элементного анализа содержание Pd в образце составило 1.0 вес. %.

Pt/целлюлоза. Образец получен пропиткой микрокристаллической целлюлозы (ЗАО “Вектон”, Санкт-Петербург, РФ) по влагоемкости водным раствором нитрата платины, стабилизированным тетраметиламмонием до pH 7.0, с последующей просушкой и восстановлением водным раствором NaBH₄. В состав образца входило 2.0 вес. % Pt.

Ag/MgO. Образец приготовлен пропиткой по влагоемкости носителя MgO с удельной поверхностью 210 м²/г раствором нитрата серебра в ацетонитриле с последующей сушкой и восстановлением образца в токе водорода при $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Содержание Ag в образце составило 12.5 вес. %.

Ru/MgO. Образец получен пропиткой по влагоемкости носителя MgO с удельной поверхностью 200 м²/г раствором ацетилацетоната рутения в ацетоне, после чего его сушили и восстанавливали в токе водорода при $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. В состав образца входило 5.0 вес. % Ru.

Процедура селективного растворения носителя (STS)

Для каждого образца способ селективного растворения носителя подбирали индивидуально. В типовом эксперименте проводили растворение навески 40–50 мг катализатора в 2.0 мл концентрированной серной кислоты, при необходимости нагревали до полного визуального растворения образца. Для ряда отдельных катализаторов навеску растворяли в концентрированной (85%) фосфорной кислоте либо в разбавленной соляной кислоте (1.0 М раствор). При использовании серной или фосфорной кислот для дальнейшего анализа методом ДРС образец дополнительно разбав-

ляли соответствующими концентрированными кислотами. При применении соляной кислоты дальнейшее разбавление раствора осуществляли дистиллированной водой.

Методы исследования

Электронная микроскопия. Снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали на приборе JEM-2010 (“JEOL”, Япония) с максимальным разрешением по решетке 0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. При расчете распределения частиц по размерам для каждого образца измеряли линейный размер не менее 500 частиц.

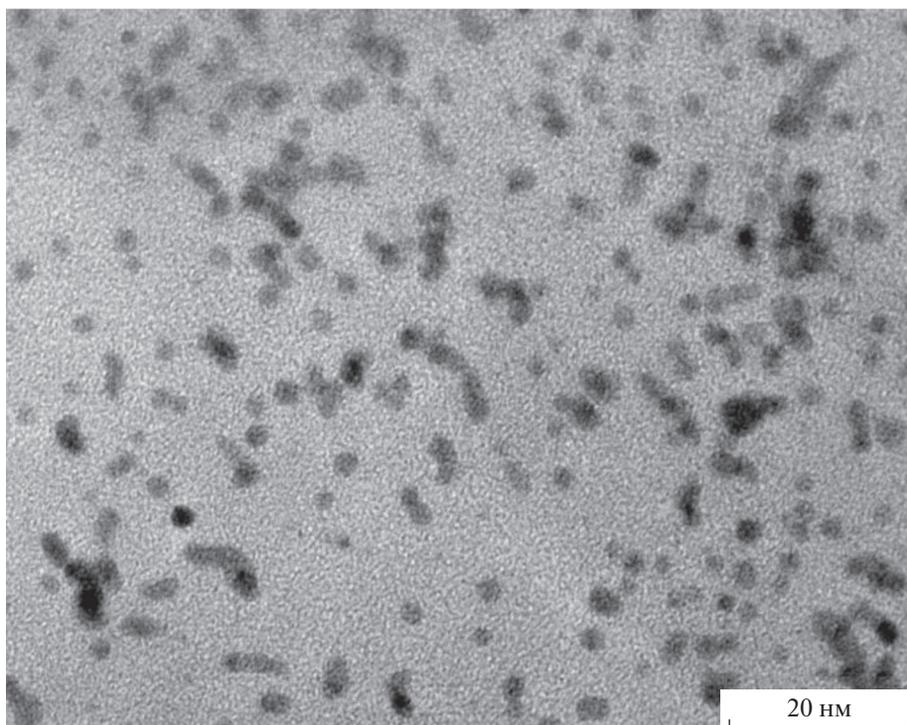
Рентгеновская дифрактометрия. Дифракционные измерения были проведены с помощью дифрактометра ARLX’TRA (“Thermo Fisher Scientific”, США) с использованием CuK α -излучения (длина волны 1.5418 Å). Измерения осуществляли в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 90° с шагом 0.05° , время накопления в точке – 5 с. Величины ОКР (область когерентного рассеяния) для нанесенных металлов определяли по формуле Шеррера.

Динамическое рассеяние света (ДРС). Эксперименты по динамическому светорассеянию были выполнены с применением спектрометра Photocor (ООО “Фотокор”, Россия) с цифровым коррелятором (288 каналов). Измерения проводили при рассеивающем угле 160° и температуре 24°C . Длина волны используемого лазерного излучения составляла 638 нм. Первичные данные динамического светорассеяния обрабатывали с помощью программы DynaLS [22]. Из автокорреляционных функций рассчитывали распределения по интенсивности. Для определения размеров частиц применяли стандартные величины вязкости и коэффициентов преломления используемых кислот либо воды. Средний размер частиц рассчитывали по формуле Стокса–Эйнштейна для сферических частиц [11]. Каждый образец анализировали не менее 5 раз с последующим усреднением полученных результатов. Время накопления для одного измерения составляло 2 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы были определены размеры нанесенных металлических частиц в приготовленных катализаторах с помощью методов РФА и ПЭМ. На рис. 1 в качестве примера показано изображение ПЭМ и соответствующая дифрактограмма для образца Pt/целлюлоза. Из микроснимков ПЭМ для всех образцов рассчитаны распределения по размерам для частиц нанесен-

(a)



(б)

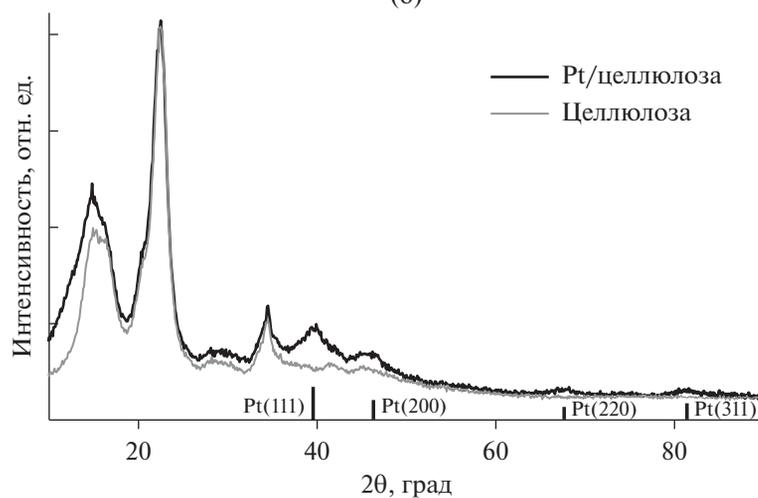


Рис. 1. Микроизображение ПЭМ для наночастиц Pt, нанесенных на целлюлозу (а). Данные рентгеновской дифракции для образцов Pt/целлюлоза и исходной целлюлозы (б). Для сравнения приведены штрих-диаграммы рефлексов металлической Pt (JCPDS 04-0802).

ных металлов (рис. 2), а из них найдены средние размеры частиц (табл. 1). Также в табл. 1 приведены величины областей когерентного рассеяния (ОКР) для различных металлических частиц. Как видно из рис. 2 и табл. 1, все полученные распределения являются мономодальными, однако в зависимости от типа образца наблюдается различная ширина распределений, обусловленная наличием

“хвоста”, относящегося к крупным частицам. Присутствие даже небольшого количества крупных частиц приводит к росту величин высших моментов распределений ($\langle d_m \rangle$ и $\langle d_{6/5} \rangle$), тогда как среднелинейные размеры частиц меняются при этом не так заметно. Отмечаемое различие в вычисленных моментах распределений обуславливает достаточно высокую степень полидисперс-

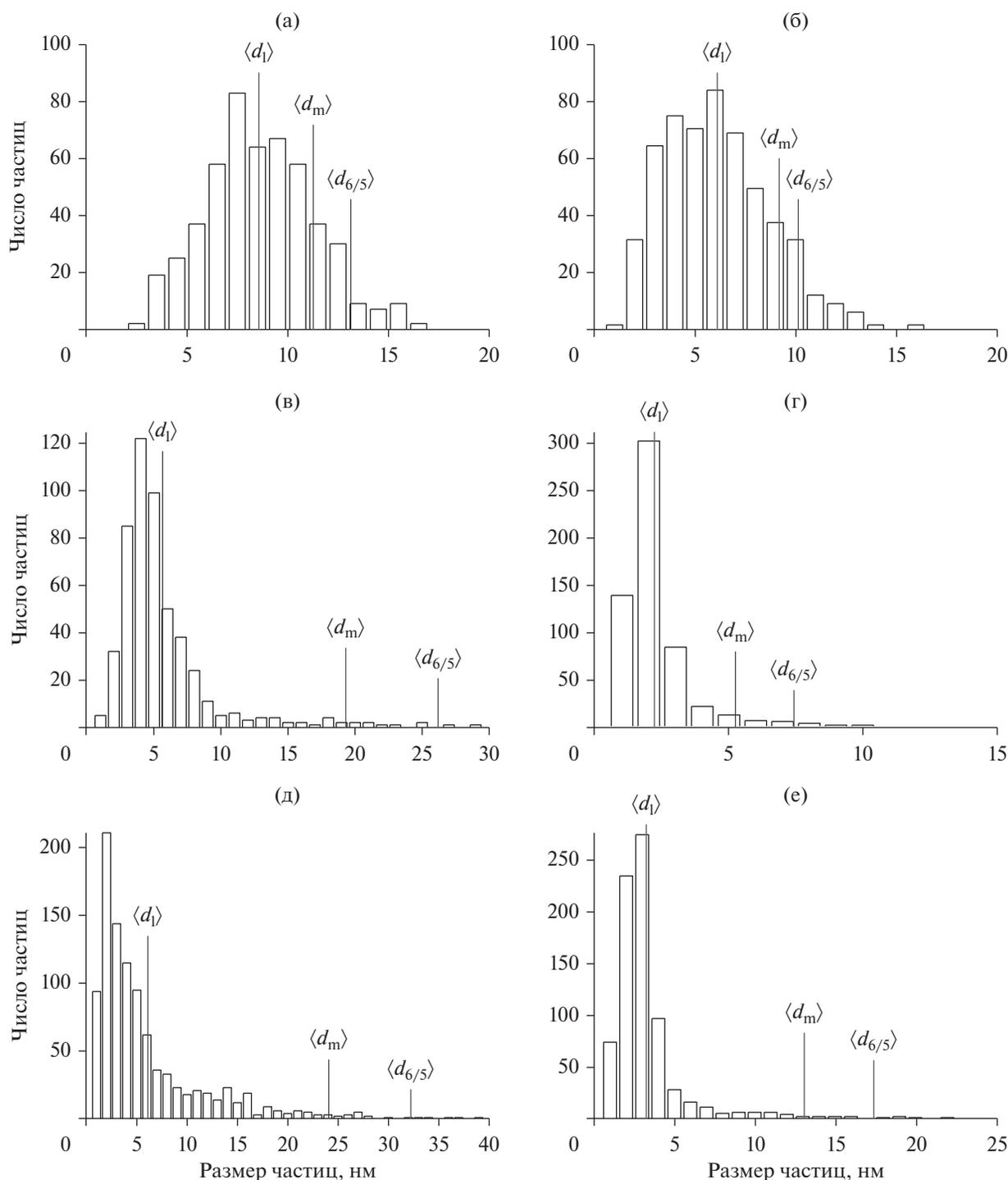


Рис. 2. Распределения частиц нанесенных металлов по размерам, рассчитанные из данных ПЭМ: Ru/Al₂O₃ (а); Pt/Al₂O₃ (б); Pd/Ga₂O₃ (в); Pt/целлюлоза (г); Ag/MgO (д); Ru/MgO (е).

ности нанесенных частиц. Можно отметить довольно неплохое соответствие величин $\langle d_m \rangle$ и $\langle \text{ОКР} \rangle$, что свидетельствует о корректности проведенных измерений размеров частиц в исходных катализаторах методами ПЭМ и РФА.

На втором этапе работы исследованные методами ПЭМ и РФА нанесенные катализаторы были растворены в соответствующих кислотах. Приготовленные из них металлсодержащие золи разбавляли для получения оптимального сигнала

Таблица 1. Средние размеры частиц нанесенных металлов, определенные методами ПЭМ, РФА и ДРС*

Образец	$\langle d_l \rangle$, нм	$\langle d_m \rangle$, нм	$\langle \text{ОКР} \rangle$, нм	$\langle d_{6/5} \rangle$, нм	$\langle d_{\text{ДРС}} \rangle$, нм
Ru/Al ₂ O ₃	8.7 ± 2.3	11.2	11.4	13.1	15.2 ± 1.4
Pt/Al ₂ O ₃	6.1 ± 2.6	9.1	9.3	10.2	11.8 ± 1.6
Pd/Ga ₂ O ₃	5.6 ± 3.9	19.3	12.1	26.3	30.7 ± 2.1
Pt/целлюлоза	2.2 ± 1.0	5.3	4.9	7.4	8.2 ± 0.7
Ag/MgO	6.1 ± 5.8	24.0	17.8	32.3	34.1 ± 2.6
Ru/MgO	3.3 ± 2.8	13.1	10.0	17.4	18.4 ± 1.5

* $\langle d_l \rangle = \sum N_i d_i / \sum N_i$; $\langle d_m \rangle = \sum N_i d_i^4 / \sum N_i d_i^3$; $\langle d_{6/5} \rangle = \sum N_i d_i^6 / \sum N_i d_i^5$, где $\sum N_i$ – число частиц с размерами d_i , измеренными по данным ПЭМ. $\langle \text{ОКР} \rangle$ – размер частиц, определенный из данных РФА по формуле Шеррера. $\langle d_{\text{ДРС}} \rangle$ – размер фракции мелких частиц, определенный из распределений, полученных ДРС после усреднения по нескольким измерениям.

ДРС. Поскольку метод ДРС достаточно чувствительный, то коллоидные растворы перед проведением экспериментов зачастую приходится разбавлять. Несмотря на то, что непосредственные измерения для катализаторов с малым содержанием металла (0.1–0.2 вес. %) в настоящей работе не проводили, запас по разбавлению приготовленных металлсодержащих золей позволяет предполагать, что этим способом возможно исследовать катализаторы и с существенно меньшим содержанием активного компонента (~0.1 вес. %). Это может быть весьма актуальным для анализа автомобильных катализаторов нейтрализации выхлопных газов.

На рис. 3 приведены найденные методом ДРС распределения частиц по размерам в металлсодержащих золях. Видно, что для распределений, полученных для всех образцов, характерно присутствие двух фракций частиц – мелких и крупных. При холостом опыте по растворению исходных носителей наблюдали только фракцию крупных частиц с размерами ~2000 нм. По всей вероятности, крупную фракцию можно отнести к частицам пыли и/или остаточным частицам нерастворившегося до конца носителя, а мелкую – к искомым наночастицам металлов. Поскольку приготовленные золи содержат в своем составе достаточно агрессивные кислоты, то стандартная процедура фильтрования золей через тканевые фильтры не использовалась. Усредненные размеры частиц мелкой фракции, полученные из распределений ДРС, сравнили с данными ПЭМ и РФА (табл. 1). Поскольку метод ДРС очень чувствителен к наличию крупных частиц, то опреде-

ляемые с его помощью размеры корректно сравнивать с высшими моментами от численного распределения частиц по размерам. Ранее было показано, что средний размер частиц, устанавливаемый методом ДРС, соответствует шестому моменту ($\langle d_{6/5} \rangle = \sum N_i d_i^6 / \sum N_i d_i^5$) в распределении частиц по размерам [12]. При сравнении размеров частиц для исходных катализаторов ($\langle d_{6/5} \rangle$) и для приготовленных из них металлсодержащих золей ($\langle d_{\text{ДРС}} \rangle$), видно, что между ними имеется очень хорошее согласие (табл. 1).

Интересно отметить, что в случае образца с высоким содержанием нанесенного металла (Ag/MgO, рис. 3д) наблюдается дополнительная фракция частиц с размерами ~150 нм, появление которой, по всей вероятности, обусловлено частичной агрегацией исходных наночастиц Ag, происходящей при растворении катализатора с большой концентрацией этого металла. Видимо, для катализаторов, доля металла в которых высока, следует учитывать эффект такой агрегации частиц при получении из них золей.

Согласно данным табл. 1 величина $\langle d_{\text{ДРС}} \rangle$ всегда немного больше, чем $\langle d_{6/5} \rangle$, причем разница составляет от 5 до 15% в зависимости от образца. Можно предположить, что метод ПЭМ из-за его локальности и, вследствие этого, недостаточной статистики приводит к занижению максимально возможного размера частиц, реально присутствующих в образцах. Использование метода РФА для оценки этого показателя также малоэффективно. Из-за дефектности частиц величина ОКР может быть существенно меньше, чем величина $\langle d_m \rangle$ по

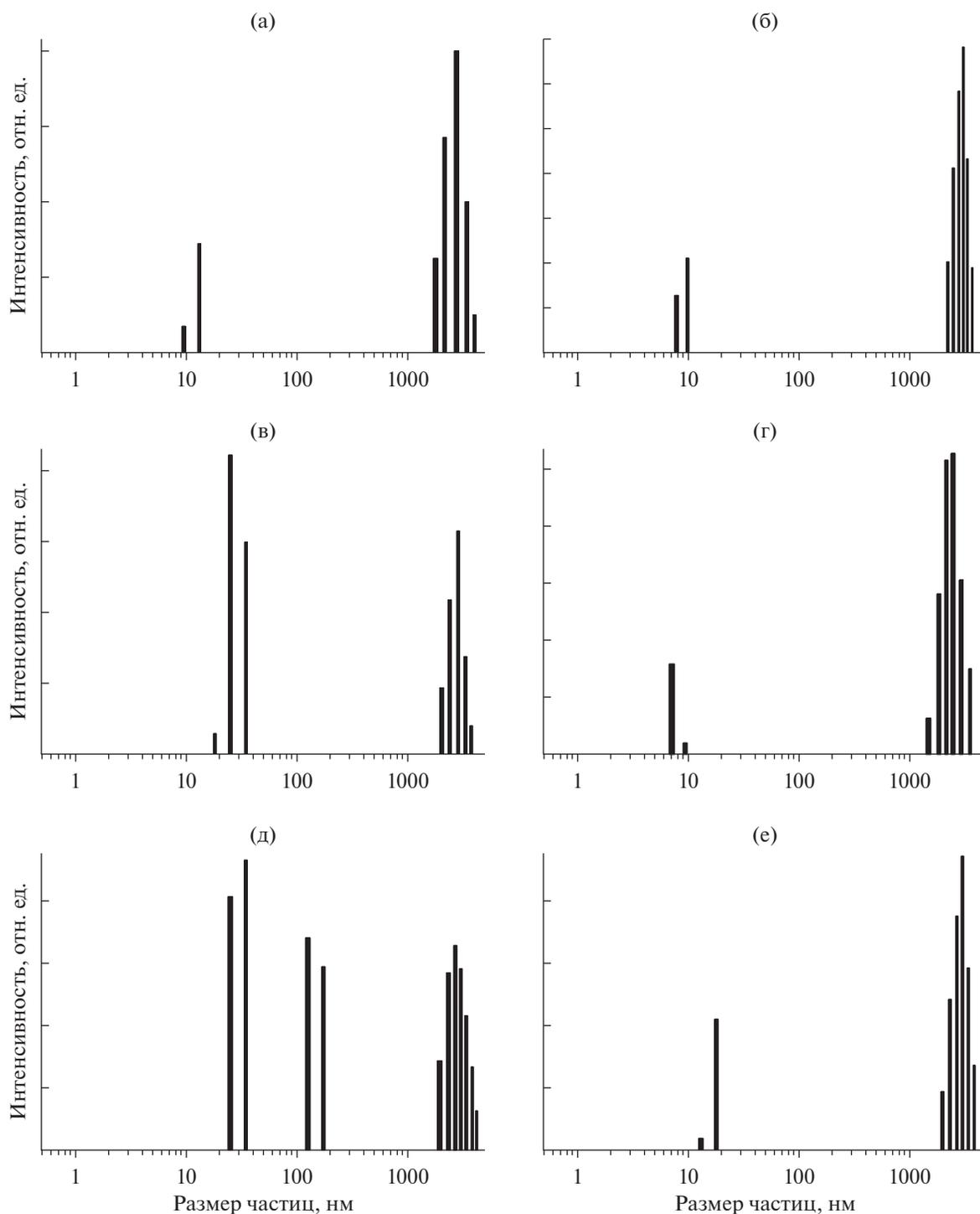


Рис. 3. Распределения частиц по размерам для полученных металлсодержащих золей по данным ДРС (распределения по интенсивности): Ru/Al₂O₃ (а); Pt/Al₂O₃ (б); Pd/Ga₂O₃ (в); Pt/целлюлоза (г); Ag/MgO (д); Ru/MgO (е).

данным ПЭМ. Наложение рефлексов металла на рефлексы носителя также существенно усложняет учет дефектов для проведения корректировки величин ОКР. В пользу нашего предположения о занижении максимально возможных размеров

частиц свидетельствует эксперимент по определению размеров частиц Pt в коллоидном растворе с помощью ПЭМ и масс-спектрометрии [23]. Было показано, что при совпадении размеров основной фракции Pt-наночастиц использование масс-

спектрометра позволило обнаружить более широкий “хвост” в распределении частиц Pt по сравнению с данными ПЭМ. Безусловно это предположение нуждается в дополнительных проверках, тем не менее, предлагаемая методика STS может дать новые возможности для прецизионного измерения размеров частиц в нанесенных катализаторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была разработана новая методика STS, позволяющая применять для определения размеров частиц металла в нанесенных катализаторах метод динамического светорассеяния. На примере различных образцов было продемонстрировано хорошее соответствие между данными ПЭМ и РФА для исходных катализаторов, с одной стороны, и данными ДРС для приготовленных металлосодержащих золь из этих катализаторов, с другой. Основными преимуществами предлагаемого подхода является высокая чувствительность, экспрессность измерений и доступность метода ДРС. Использование новой методики дает возможность идентифицировать крупные частицы на “хвостах” распределений, которые очень трудно анализировать традиционными методами из-за их крайне малого количества в образцах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность А.В. Ищенко, Д.А. Зюину, Н.Н. Саньковой и Е.В. Пархомчук за помощь в проведении исследований, а также ЦКП “ВТАН” НГУ за предоставление измерительного оборудования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № АААА-А21-121011390053-4) и (проект FSUS-2020-0029).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu J.-X., Wang P., Xu W., Hensen E.J.M. // *Engineering*. 2017. V. 3. P. 467.
2. Haruta M. // *Catal. Today*. 1997. V. 36. P. 153.
3. Le Valant A., Drault F., Maleix C., Comminges C., Beauchet R., Batonneau Y., Pirault-Roy L., Especel C., Epron F. // *J. Catal.* 2018. V. 367. P. 234.
4. Tuo Y.X., Shi L.J., Cheng H.Y., Zhu Y.A., Yang M.L., Xu J., Han Y.F., Li P., Yuan W.K. // *J. Catal.* 2018. V. 360. P. 175.
5. Hughes R. *Deactivation of Catalyst*. New York: Academic Press, 1984.
6. Bergeret G., Gallezot P. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, 2008.
7. Matyi R.J., Schwartz L.H., Butt J.B. // *Catal. Rev.* 1987. V. 29. P. 41.
8. Toyao T., Maeno Z., Takakusagi S., Kamachi T., Takigawa I., Shimizu K. // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 2260.
9. Palkovits S. // *ChemCatChem*. 2020. V. 12(16). P. 3995.
10. Okunev A.G., Mashukov M.Y., Nartova A.V., Matveev A.V. // *Nanomater.* 2020. V. 10. P. 1285.
11. Hassan P.A., Rana S., Verma G. // *Langmuir*. 2015. V. 31. P.3.
12. Thomas J.C. // *J. Colloid Interface Sci.* 1987. V. 117. P. 187.
13. Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I., Alonso J., Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M. // *AIP Adv.* 2012. V. 2. 022154.
14. Fissan H., Ristig S., Kaminski H., Asbach C., Epple M. // *Anal. Methods*. 2014. V. 6. P. 7324.
15. Souza T.G.F., Ciminelli V.S.T., Mohallem N.D.S. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. V. 733. 012039.
16. Dieckmann Y., Colfen H., Hofmann H., Petri-Fink A. // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. P. 3889.
17. Mehrabadi B.A.T., Eskandari S., Khan U., White R.D., Regalbutto J.R. // *Adv. Catal.* 2017. V. 61. P. 1.
18. Losch P., Huang W., Goodman E.D., Wrasman C.J., Holm A., Riscoe A.R., Schwalbe J.A., Cargnello M. // *Nano Today*. 2019. V. 24. P. 15.
19. Okhlopko L.B., Kerzhentsev M.A., Tuzikov F.V., Larichev Y.V., Prosvirin I.P., Ismagilov Z.R. // *J. Nanopart. Res.* 2012. V. 14. 1089.
20. Okhlopko L.B., Kerzhentsev M.A., Tuzikov F.V., Larichev Y.V., Ismagilov Z.R. // *J. Nanopart. Res.* 2012. V. 14. 1088.
21. Zhao Y., Liang W., Li Y., Lefferts L. // *Catal. Today*. 2017. V. 297. P. 308.
22. Soft Scientific, DynaLS – software for data analysis in Photon Correlation Spectroscopy, <http://www.softscientific.com/science/WhitePapers/dynals1/dynals100.htm>
23. Lamsal R.P., Hineman A., Stephan C., Tahmasebi S., Baranton S., Coutanceau C., Jerkiewicz G., Beauchemin D. // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1139. P. 36.

Advances in Dynamic Light Scattering for the Study of Supported Metal Catalysts

Yu. V. Larichev^{1, 2, *}

¹*Borshkov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Pirogov Street 1, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: ylarichev@gmail.com*

A new way for study of supported metal catalysts by DLS has been proposed. This technique has been checked on the catalysts set with different supported metals, supports and particle sizes. The prepared set of catalysts has been previously studied by TEM and XRD. Then metal-containing sols were prepared from these catalysts and were studied by DLS. It has been found a good agreement between TEM data for supported catalysts and DLS data for prepared sols from it. The proposed way allows determining particle sizes more simple, sensitive and quick methods.

Keywords: DLS, supported catalysts, sols, metal nanoparticles, particle sizes

УДК 541.124:544.723'185-31:547.564.3

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ FePO_4 В ВОССТАНОВЛЕНИИ *n*-НИТРОФЕНОЛА

© 2021 г. Triveni Rajashekhar Mandlimath^a, *, ** and Sathasivam Pratheep Kumar^a

^aЛаборатория химического материаловедения, Химический факультет, KPR Институт техники и технологии, Аразур, Климбатор, Тамил Наду, 641407 Индия

*e-mail: triveni224@gmail.com

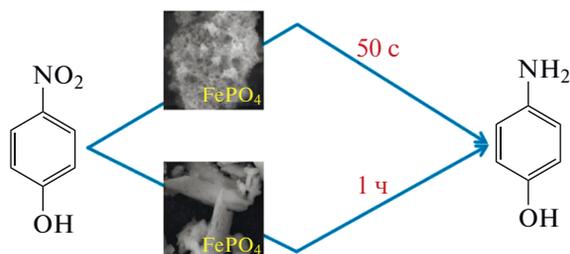
**e-mail triveni@kpriet.ac.in

Поступила в редакцию 13.08.2020 г.

После доработки 05.12.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Различными препаративными методами синтезированы образцы FePO_4 и исследована возможность их применения в каталитической конверсии *n*-нитрофенола в *n*-аминофенол. Для приготовления катализаторов использовали методы: растворения, полимерного предшественника, окисления, обратных мицелл. Изучено влияние способов синтеза на поведение катализатора в ходе реакции. Катализаторы охарактеризованы методами порошковой рентгенографии, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и СЭМ. Конверсию *n*-нитрофенола отслеживали с помощью УФ-спектрофотометрии в видимой области света, а содержание *n*-аминофенола контролировали методами УФ-вид-спектрофотометрии, ИК-Фурье-спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматография, ^1H ЯМР и масс-спектрометрии. Образец FePO_4 , приготовленный методом окисления в присутствии лимонной кислоты, проявил максимальную активность за счет большой удельной поверхности. Превращение *n*-нитрофенола в *n*-аминофенол было достигнуто за 50 с. Реакция восстановления *n*-нитрофенола описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка. Величина константы скорости в растворе с концентрацией 0,2 ммоль/л оказалась равной $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Полученные результаты показывают возможность использования FePO_4 в качестве эффективного катализатора процесса получения водорода.



Ключевые слова: фосфат железа(III), катализатор, *n*-нитрофенол, *n*-аминофенол, метод окисления

DOI: 10.31857/S0453881121040080

Effect of Synthetic Routes on the Catalytic Activity of FePO₄ for *p*-nitrophenol Reduction

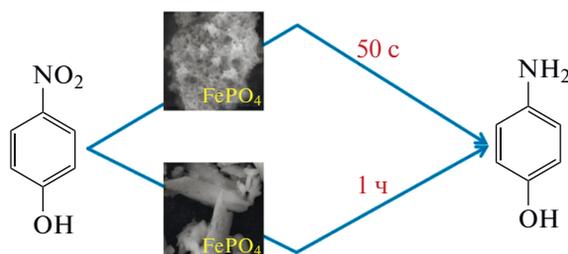
Triveni Rajashekhar Mandlimath^{1, *, **} and Sathasivam Pratheep Kumar¹

¹Materials Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, KPR Institute of Engineering and Technology, Arasur, Coimbatore, Tamil Nadu, 641407 India

*e-mail: triveni224@gmail.com

**e-mail triveni@kpriet.ac.in

The catalytic application of FePO₄ synthesized by various chemical routes for the conversion of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol was investigated. The catalyst preparation involved solution technique, polymeric precursor, combustion and reverse micelle methods. The influence of synthetic methods on the catalytic behavior was studied. Characterization of FePO₄ was carried out by powder XRD, FT-IR and SEM analysis. The conversion of *p*-nitrophenol was monitored by UV-vis spectrophotometer and *p*-aminophenol was confirmed by UV-vis, FT-IR, HPLC, ¹H NMR and mass spectrometric techniques. FePO₄ prepared by combustion method using citric acid showed highest activity due to the large surface area. The conversion of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol was achieved in 50 s. The *p*-nitrophenol reduction reaction follows pseudo-first-order kinetics. The apparent rate constant was found to be $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for 0.2 mmol L^{-1} . The results show that the FePO₄ can be used as an effective catalyst for the hydrogen generation.



Keywords: iron(III) phosphate, catalyst, *p*-nitrophenol, *p*-aminophenol, combustion method

УДК 542.952.6:547.91

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ ДЛЯ СИНТЕЗА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ ОТРАБОТАННОГО МАСЛА

© 2021 г. Ruidong Wu^a, Naotian Ying^a, Xuezheng Liang^a, *

^aШкола химии и химической технологии, Шаосинский университет, Шаосин, 312000 КНР

*e-mail: liangxuezheng@126.com

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 21.01.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2021 г.

Путем полимеризации ионной жидкости, 1-винил-3-(3-сульфонатопропил) имидазолия и 4-стиролсульфоновой кислоты приготовлен стабильный кислотный полимер. Одновременная полимеризация катиона и аниона привела к формированию кислотной полимерной ионной жидкости с пересекающимися ионными связями, что позволило избежать потери кислотных центров при использовании катализатора. Образование ионных пересекающихся связей между катионами и анионами увеличило активность и стабильность ионно-жидкостного полимера, температура разложения которого превышает 230°C. Полученный полимер проявил высокую активность в синтезе биодизельного топлива из отработанного масла: общий выход продуктов за 4 ч составил более 99%.

Ключевые слова: кислотный ионно-жидкостной полимер, образование новых пересекающихся ионных связей, синтез биодизельного топлив, высокая стабильность

DOI: 10.31857/S0453881121040146

1. ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ) обладают такими важными свойствами, как высокая проводимость, широкое электрохимическое окно стабильности, сильная растворяющая способность и очень низкое давление паров. Благодаря этому ИЖ привлекают большое внимание исследователей [1]. Структуры ИЖ легко поддаются функционализации, что значительно расширяет сферу их применения [2]. ИЖ, функционализированные сульфоновыми кислотными группами, по активности превосходят серную кислоту [3]. Хотя такие ИЖ отличаются высокой активностью, они с трудом поддаются регенерации, а их кислотные центры вымываются в ходе эксплуатации. Вот почему иммобилизация ИЖ является важной задачей [4]. Однако такой прием требует применения дорогостоящих сшивающих реагентов. В нашей предыдущей работе была показана возможность сополимеризации дивинилбензола с кислотными ИЖ с образованием пористых полимеров [5]. К сожалению, присутствие носителя значительно сни-

жает содержание ИЖ, что приводит к уменьшению концентрации активных центров. К тому же, помимо трудности регенерации, возникает проблема потери активных кислотных в процессе каталитического процесса с участием ИЖ, функционализированных сульфоновыми кислотными группами. Протонные центры H^+ легко перемещаются к анионам и образуют нейтральные молекулы кислот, а ИЖ дают цвиттерионы [6, 7]. В результате даже очень стабильные кислотные катализаторы на основе ИЖ теряют свои каталитические свойства.

Биодизель является хорошо известным возобновляемым топливом [8]. Однако в качестве сырья для его получения приходится использовать дорогостоящее растительное масло [9]. Более подходящим сырьем могло бы стать отработанное масло [10]. Такое масло обычно содержит большое количество свободных (неэтерифицированных) жирных кислот (НЭЖК), которые способны нейтрализовать основные группы катализатора. Соответственно, перед применением основных катализаторов необходимо проводить предварительную этерификацию масел [11, 12]. Более удобны в эксплуатации катализаторы кислотного типа, которые проявляют активность как в этерификации, так и в трансэтерификации [13]. В настоящее время в качестве катализаторов процесса прямого синтеза биодизеля используют раз-

Сокращения и обозначения: ИЖ – ионные жидкости; НЭЖК – свободные (неэтерифицированные) жирные кислоты; AIBN – азобисизобутиронитрил; ГХ – газовая хроматография; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ТГА – термогравиметрический анализ; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

личные твердые кислоты, такие как серная кислота на силикагеле [14], $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ [15], кислоты, нанесенные на уголь [16], молекулярные сита [17], а также кислые глины [18]. Однако подобные процессы приходится осуществлять при значительных реакционных температурах (220°C) и повышенном давлении [19]. Отсюда понятна необходимость разработки эффективного процесса для однореакторного синтеза биодизеля из обработанного масла.

В настоящей работе описано получение катализатора, который представляет собой стабильную кислотную полимерную ионную жидкость, путем полимеризации 1-винил-3-(3-сульфатопропил) имидазолия и 4-стиролсульфоновой кислоты (схема 1). Новый катализатор показал очень высокую активность в синтезе биодизеля, которая не снижается при повторном использовании.

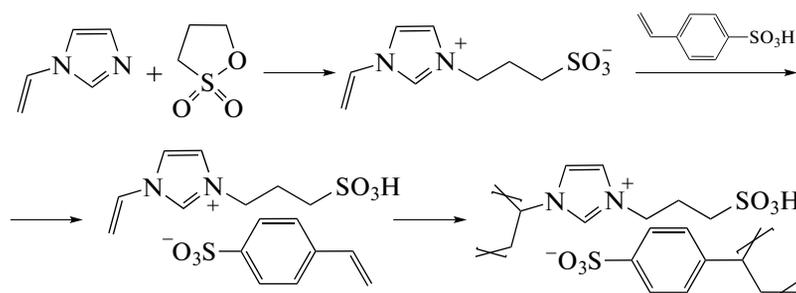


Схема 1. Последовательность синтеза кислотных полимерных ИЖ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы коммерческие реактивы с чистотой 98%, которые не подвергали дополнительной очистке.

2.1. Синтез кислотного полимера на основе ионных жидкостей

Смесь, содержащую винил имидазол (0.92 г, 0.01 моля), 1,3-пропан сульфат (1.22 г, 0.01 моля) и 10 мл тетрагидрофурана перемешивали с использованием магнитной мешалкой 48 ч при комнатной температуре. Образовавшийся белый твердый осадок цвиттер-ионов отфильтровали и несколько раз промыли этиловым эфиром. После вакуумной сушки (25°C , 1.33 Па) были получены цвиттер-ионы с высоким выходом (94%). Затем стиролсульфоновую кислоту, цвиттер-ионы (2.16 г, 0.01 моля) и азобисизобутиронитрил (AIBN 0.01 г) растворяли в смеси, состоящей из 5 мл метанола и 10 мл толуола. Раствор перемешивали при 25°C в течение 4 ч. Смесь переносили в автоклав и выдерживали 12 ч при 120°C до образования органического геля с пересекающимися связями. Гель растирали до порошкообразного состояния и трижды промывали этанолом. После высушивания при 100°C образовалась полимерная ионная жидкость.

2.2. Синтез биодизельного топлива из использованного масла для жарки

Для синтеза биодизеля использовали отработанное масло для жарки. Кислотность исходного отработанного масла составляла 45 мг КОН/г. Состав масла анализировали по методике международной организации по стандартизации (5509:2000). Масло, метанол и катализатор перемешивали в автоклаве при 140°C в течение заданного промежутка времени. Ход реакции контролировали с помощью газохроматографического анализа. После завершения реакции катализатор фильтровали и отправляли на рецикл. Качественный анализ продукта проводили на хроматографе GC-14C (“Shimadzu”, Япония) по описанному ранее методу [20]. Общий выход продукта оценивали по конверсии жирной кислоты, содержащейся в НЭЖК и триглицеридах. Конверсию рассчитывали по степени превращения жирных кислот, содержащихся в НЭЖК и триглицеридах, а общий выход продукта – по результатам ГХ-анализа с использованием внутреннего стандарта.

Термогравиметрический анализ (ТГ) проводили с использованием устройства термогравиметрического и дифференциального термического анализа TGA/SDTA851 STAR (“METTLER-TOLEDO”, Италия). Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье записывали с помощью прибора Nicolet Nexus 670 (“Thermo Scientific”, США) с разрешением 4 см^{-1} . Удельную площадь поверхности определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с применением прибора фирмы “Micromeritics”, USA. Исследования методом

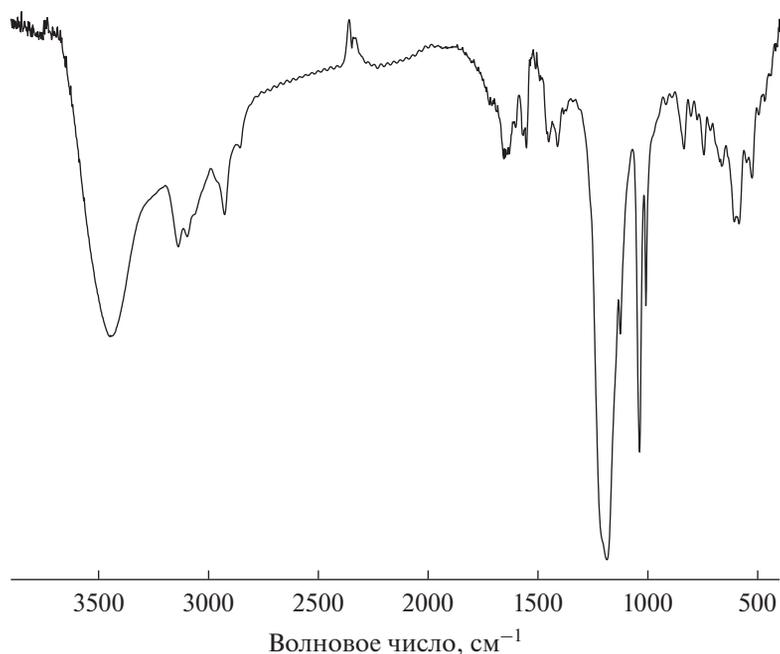


Рис. 1. ИК-спектр кислотной полимерной ИЖ.

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполняли на приборе JSM-6360LV (“JEOL”, Япония).

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Характеристика кислотной полимерной ИЖ

Кислотность полимерной ИЖ составляет 2.5 ммоль/г. Полимерная ИЖ содержит больше кислотных центров, чем обычные твердые кислоты [18]. Количество кислотных центров соответствует химическому составу полимера. Источником кислотности является стиролсульфоновая кислота, которая реагирует с цвиттер-ионами с образованием фрагментов ИЖ. Протоны (H^+) могут прикрепляться как к цвиттер-ионам, так и к сульфатным группам [12]. Легкий переход кислотных центров может усилить синергетический эффект.

В ИК-спектре полимера наблюдаются интенсивные полосы поглощения $O-H$ -групп (3400 см^{-1}) и $S=O$ -связей (1040 см^{-1}) (рис. 1). Максимумы в области $2900-3100\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей $Ag-H$ и $C-H$. Максимум при 1185 см^{-1} связан с колебаниями $C-N$ [13].

На рис. 2 представлены изображения кислотных полимерных ИЖ в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Видно, что полимер, сформированный при мольном отношении стиролсульфоновой кислоты и цвиттер-ионов (R), равном 0.8, состоит из мелких частиц размером

менее 50 нм. При эквимолярном отношении стиролсульфоновой кислоты и цвиттер-ионов размер частиц увеличивается до 80 нм. Когда мольное отношение R возрастает до 1.2, наблюдается разделение фаз. При этом размер крупных частиц превышает 1 мкм, а размер мелких частиц не достигает 0.2 мкм. Эти результаты позволяют предположить, что причиной неоднородного распределения частиц по размерам может быть слабое взаимодействие мономерной ионной жидкости со стиролсульфоновой кислотой.

Измерение низкотемпературной адсорбции азота показало, что по мере увеличения содержания стиролсульфоновой кислоты размер удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) кислотного ионно-жидкостного полимера снижается. Большая величина $S_{БЭТ}$ ($266\text{ м}^2/\text{г}$) полимера отмечена для образца, полученного при мольном отношении стиролсульфоновой кислоты и цвиттер-ионов равном 0.8. Повышение этого отношения до 1.0 приводит к сокращению внешней поверхности до $132\text{ м}^2/\text{г}$. Полимер, синтезированный при $R = 1.2$, отличается высокой кислотностью (2.74 ммоль/г), но очень малой удельной поверхностью ($18\text{ м}^2/\text{г}$).

Обратимся к результатам термогравиметрического анализа. Выяснилось, что термостабильность полимера в значительной степени зависит от содержания стиролсульфоновой кислоты. У образца полимера с мольным отношением $R = 0.8$ потеря веса начинает регистрироваться при температуре выше 230°C . Основная потеря веса, которая приходится на температурный интервал

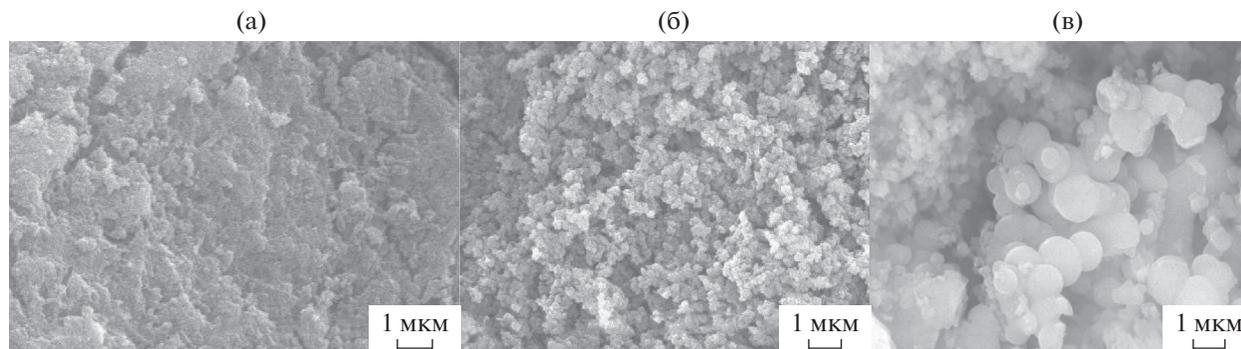


Рис. 2. СЭМ-изображения кислотных полимерных ИЖ с различными R : 0.8 (а); 1.0 (б); 1.2 (в).

290–340°C, вызвана разложением полимерной цепи. Разложение полимера с мольным отношением 1.2 начинается при температуре 130°C. Учитывая, что полимер с $R = 1.2$ характеризуется низкой термической стабильностью, от использования этого полимера в реакции пришлось отказаться.

3.2. Каталитическая активность в синтезе биодизеля из отработанного масла для жарки

Синтез биодизельного топлива из отработанного масла для жарки проводили в присутствии кислотной полимерной ионной жидкости, полученной при мольном отношении стиролсульфоновой кислоты и цвиттер-ионов, равном 0.8 и 1.0 (рис. 3). Кислотная полимерная ИЖ с $R = 0.8$ оказалась наиболее активной, и общий выход продукта за 4 ч превысил 99%. Такой показатель был достигнут при температуре более низкой (140°C), чем стандартные рабочие температуры твердых кислот (>220°C) [13–15]. Новый ионно-жидкостной полимер обладает большой поверхностью, что повышает эффективность процессов массопереноса. Фрагменты ИЖ выполняют роль активных центров. Была проведена сополимеризация цвиттер-ионов и стиролсульфоновой кислоты без стадии формирования фрагментов ИЖ. Полученный полимер был не очень активным, общий выход продукта за 4 ч составил 95.2%. Тем не менее, в начальный период реакции (<2.5 ч) выход продукта в его присутствии был больше по причине его высокой кислотности (2.5 ммоль/г). Очевидно, что реакция этерификации свободных жирных кислот, которые не вызывают стерических затруднений, протекает значительно легче. Полимер, обладающий большой кислотностью, имеет повышенную концентрацию активных

центров, что способствует увеличению активности. В общем случае процесс этерификации включает три стадии, в ходе которых образуются промежуточные соединения — диглицериды и моноглицериды — и побочный продукт — глицерин. На начальном этапе реакции масло плохо растворяется в полярном метаноле, и реакция протекает медленно. Однако через какое-то время начинается образование диглицеридов, а затем и моноглицеридов. Эти промежуточные продукты содержат гидроксильные группы и поэтому легко растворяются в метаноле, что способствует усилению взаимодействия между реагентами. В результате на этой стадии выходы продуктов быстро увеличиваются. У полимера с $R = 0.8$ концентрация кислотных центров высока (2.2 ммоль/г), а благодаря большой удельной поверхности (266 м²/г) эти кислотные центры легко доступны для реагентов. Соответственно, как глицериды, так и НЭЖК, содержащиеся в масле для жарки, превращаются в компоненты биодизельного топлива, и таким образом происходит утилизации отработавшего масла. Этерификация и переэтерификация представляют собой обратимые реакции. Если в качестве сырья использовать обычное отработанное масло, то в реакционной смеси можно обнаружить существенную концентрацию компонентов биодизельного топлива, что неблагоприятно сказывается на степени превращения сырья. В настоящей работе температуру реакции подняли до 140°C и тем самым добились хорошего выхода продуктов. Высокую каталитическую активность полученной системы можно объяснить сочетанием значительной удельной поверхности полимера и его специфической структуры. В полимере, содержащем большие количества стиролсульфоновой кислоты, присутствуют свободные полистирольные свободные кислоты, которые способны ускорять обратимые реакции, что в конечном счете снижает выход продуктов.

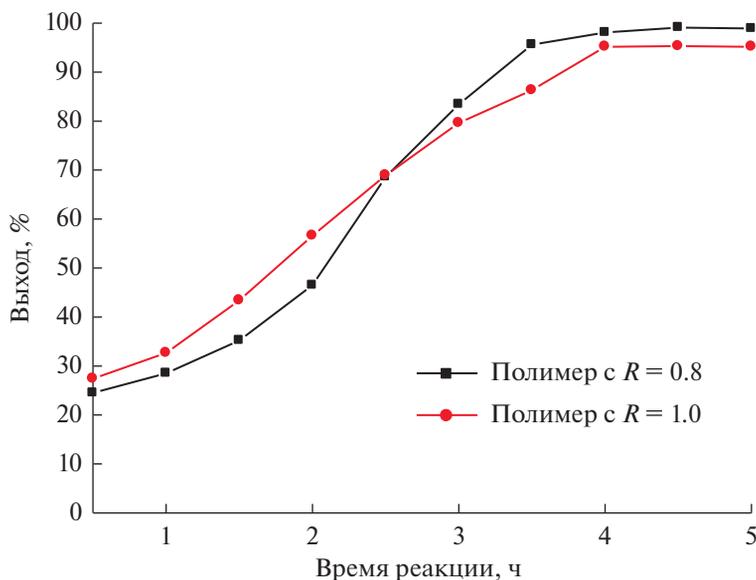


Рис. 3. Каталитическая активность кислотных полимерных ИЖ. Условия реакции: масло для жарки – 5 г, метанол – 2.91 г, кислотная полимерная ИЖ – 0.04 г, 140°C.

3.3. Активность полимерной ИЖ после рециркуляции

Были исследованы каталитические свойства полимерной ИЖ после рециркуляции. Полученные результаты подтвердили стабильную активность полимера с $R = 0.8$, в присутствии которого даже после 10 рабочих циклов выход продуктов не снижался. Кроме того, масс-спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой не обнаружил в фильтрате серы, что указывает на устойчивость кислотных центров. Так, содержание кислотных центров у полимера, прошедшего 10-цикловый период осталось практически без изменения (2.17 ммоль/г). Мольное отношение R имеет прямое отношение к стабильности работы полимера. В частности, полимер с $R = 1.0$ оказался менее стабильным. Его активность снизилась через 7 рабочих циклов, что может быть вызвано разложением стиролсульфоновой кислоты. В полимере с $R = 1$ не удалось достичь равномерного распределения фрагментов ИЖ, структура которой близка к неустойчивой структуре полистиролсульфоновой кислоты. В тоже время у полимера с мольным отношением $R = 0.8$ сульфоновая кислота вступает в сильное взаимодействие с цвиттер-ионами, образуя устойчивые фрагменты ИЖ.

3.4. Сопоставление различных катализаторов

В табл. 1 приведены результаты сравнения свойств различных катализаторов. Образец ИЖ $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$, содержащий льюисовские центры [21], проявил низкую активность в превращении масла для жарки. Очевидно, в разложении

этой ИЖ-системы сыграла роль вода, которая является побочным продуктом реакции. Невысокий выход наблюдался и в присутствии H_2SO_4 . Вероятно, активные протоны H^+ быстро поглощаются водой, что вызывает интенсивный гидролиз. Большой выход продуктов отмечен для катализатора $[\text{SO}_3\text{HPMIM}]\text{HSO}_4$, и таким образом было установлено, что структура ионной жидкости способствует протеканию реакции. Еще более высокий выход получен в присутствии катализатора $[\text{SO}_3\text{HPMIM}]\text{PTSA}$, для которого характерно значительное сродство к органическим реагентам. Кислотная полимерная ИЖ отличается развитой удельной поверхностью, и благодаря этому процессы массопереноса протекают быстрее.

3.5. Качество рафинированного биодизельного продукта

После завершения реакции биодизельную массу собрали и высушили в течение 5 ч (110°C, 1.33 Па). В табл. 2 приведены характеристики рафинированных биодизельных продуктов. Данные табл. 2 свидетельствуют, что полученный рафинированный биодизель соответствует строгим стандартам. В этой же таблице имеются сведения о качестве биодизельного топлива, полученного традиционным методом из очищенного рапсового масла. Все эти результаты служат дополнительным доводом в пользу того, что в присутствии кислотной полимерной ИЖ из отработанного масла для жарки можно получать высококачественное биодизельное топливо.

Таблица 1. Сравнение различных кислотных катализаторов*

Катализатор	Навеска катализатора, г	Время реакции, ч	Конверсия НЭЖК**, %	Выход*, %
Кислотный полимерная ИЖ	0.05	4	98.8	99.1
[SO ₃ HPMIM]HSO ₄	0.1	6	94.3	95.7
[SO ₃ HPMIM]PTSA	0.055	6	97.5	97.6
[Et ₃ NH]Cl–AlCl ₃	0.12	9	84.6	79.9
H ₂ SO ₄	0.05	7	95.3	94.5

* Условия реакции: масло для жарки – 5 г, метанол – 2.91 г, 140°C. ** Конверсия рассчитана по степени превращения жирных кислот, а выход – по результатам ГХ-анализа продуктов с использованием внутреннего стандарта.

Таблица 2. Качество рафинированного биодизельного продукта

Характеристики	Продукт из отработанного масла	Продукт из рапсового масла
Плотность (15°C), г/см ³	0.87	0.86
Вязкость (40°C), мм ² /с	4.2	4.1
Содержание серы, мг/кг	1.5	1.4
Содержание воды, мг/кг	169	170
Содержание метанола, %	0.02	0.02
Содержание биодизеля, %	99.2	99.1
Содержание глицерина, %	0.01	0.01

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем полимеризации 1-винил-3-(3-сульфопропил) имидазолия и 4-стиролсульфоновой кислоты можно получить кислотную полимерную ионную жидкость. Кислотность и структуру полимера можно регулировать, изменяя мольное отношение исходных мономеров. Активные центры могут быть связаны как с цвиттер-ионами, так и со стиролсульфонатом, и это облегчает процессы масопереноса. Структура ИЖ значительно повышает стабильность системы и тем самым способствует сохранению активности после рециркуляции. За счет участия в сополимеризации как катионов, так и анионов подавляются процессы, приводящие к потере протонов H⁺. Кислотная полимерная ИЖ была активна в синтезе биодизеля, общий выход продукта составил 99.1%. Согласно полученным результатам отличительными характеристиками кислотного ионно-жидкостного полимера являются высокая каталитическая активность, регулируемая структура, большая удельная поверхность, присутствие легкодоступных активных центров и стабильность его работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wasserscheid P., Keim W.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 112. P. 3926.
2. *Azizi N., Abdoli-Senejani M., Abbasi F.* // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57. P. 5009.
3. *Liu S., Chen C., Yu F., Li L., Liu Z., Yu S., Xie C.* // *Fuel.* 2015. V. 159. P. 803.
4. *Rashinkar G., Kamble S., Kumbhar A.* // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. P. 1442.
5. *Liang X.* // *Energy.* 2013. V. 63. P. 103.
6. *Liang X., Yang J.* // *Green Chem.* 2010. V. 12. P. 201.
7. *Liu X., Song Z., Wang H.* // *Struct. Chem.* 2009. V. 20. P. 509.
8. *Muhammad F., Anita R., Abdul N., Muhammad N., Ali S.L., Saeed K.N., Fouzia P.* // *Int. J. Energ. Res.* 2019. V. 43. P. 5438.
9. *Lathiya D.R., Bhatt D.V., Fouzia K.C.* // *J. Sci. Ing. Res.* 2019. V. 78. P. 106.
10. *Felizardo P., Correia M.J.N., Raposo I.* // *Waste Management.* 2006. V. 26. P. 487.

11. Zhang L., Xian M., He Y., Li L., Yang J., Yu S., Xu X. // *Bioresource Technol.* 2009. V. 100. P. 4368.
12. Fang D., Yang J., Jiao C. // *ACS Catal.* 2011. V. 1. P. 42.
13. Peng B.X., Shu Q., Wang J.F., Wang G.R., Wang D.Z., Han M.H. // *Process Saf. Environ.* 2008. V. 86. P. 441.
14. Shah K.A., Parikh J.K., Maheria K.C. // *BioEnerg. Res.* 2014. V. 7. P. 206.
15. Lam M.K., Lee K.T., Mohamed A.R. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2009. V. 93. P. 134.
16. Shu Q., Gao J., Nawaz Z., Liao Y., Wang D., Wang J. // *Appl. Energy.* 2010. V. 87. P. 2589.
17. Melero J.A., Bautista L.F., Iglesias J., Morales G., Sánchez-Vázquez R. // *Catal. Today.* 2012. V. 195. P. 44.
18. Olutoye M.A., Hameed B.H. // *Appl. Catal. A: General.* 2013. V. 450. P. 57.
19. Kumaran P., Mazlini N., Hussein I., Nazrain M., Khairul M. // *Energy.* 2011. V. 36. P. 1386.
20. Alcantara R., Amores J., Canoira L., Fidalgo E., Franco M.J., Navarro A. // *Biomass & Bioenergy.* 2010. V. 18. P. 515.
21. Liang X., Gong G., Wu H., Yang J. // *Fuel.* 2009. V. 88. P. 613.

Novel Efficient Acidic Ionic Liquid Polymer for Biodiesel Synthesis from Waste Oils

Ruidong Wu¹, Haotian Ying¹, and Xuezheng Liang^{1, *}

¹*School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing, 312000 China*

**e-mail: liangxuezheng@126.com*

A highly stable acid ionic liquid polymer was prepared *via* the polymerization of 1-vinyl-3-(propyl-3-sulfonyl)imidazolium 4-styrenesulfonate. Both the cations and anions were polymerized to form the acidic ionic cross-linked polymer and the formation of cross-linked bonds prevented the loss of acidic sites. The ionic-crosslinking between cations and anions enhance the activity and stability of the ionic liquid polymer that decomposes at temperatures over 230°C. The polymer is very efficient for biodiesel synthesis from waste oils with the total yield exceeding 99% within 4 h.

Keywords: acidic ionic liquid polymer, ionic-crosslinking, biodiesel synthesis, high stability

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИДИФфуЗИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА НЕСФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

© 2021 г. С. Г. Заварухин^{a, b, *}, В. О. Родина^a

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

^bФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет,
просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: zsg@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20.01.2021 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 08.04.2021 г.

Рассмотрена задача о трехмерном зерне катализатора с тремя характерными размерами a , b и c при наличии внутридиффузионного сопротивления и реакции первого порядка. На основе точного решения в декартовой системе координат предложены зависимости для расчета эквивалентного размера зерна и степени его использования от параметра Тиле ψ . Особенностью решения является зависимость формы зерна от параметра Тиле. В безразмерных координатах при $\psi \rightarrow 0$ поверхность зерна стремится к сфере единичного радиуса, а при $\psi \rightarrow \infty$ принимает форму правильного октаэдра, вершины которого находятся на координатных осях на единичном расстоянии от начала координат. В размерных координатах в зависимости от соотношения параметров a , b и c зерно может принимать формы, похожие на эллипсоиды, диски или “сигары”. При больших значениях параметра Тиле степень использования зерна несферической и сферической форм описываются одной зависимостью, равной $3/\psi$.

Ключевые слова: несферическое зерно катализатора, реакция первого порядка, эквивалентный размер зерна, степень использования катализатора

DOI: 10.31857/S0453881121040158

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании влияния внутридиффузионного сопротивления на химический процесс в зерне катализатора, как правило, рассматривают следующую задачу.

Список обозначений и сокращений: C – концентрация реагента; C_0 – концентрация реагента на внешней поверхности зерна; \bar{c} – безразмерная концентрация реагента; x , y , z – декартовы координаты; \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} – безразмерные декартовы координаты; x_0 – полуширина плоского зерна; r_0 – радиус цилиндрического зерна; R_0 – радиус сферического зерна; \bar{r} – безразмерный радиус в цилиндрической системе координат; \bar{R} – безразмерный радиус в сферической системе координат; Δ – оператор Лапласа; k – константа скорости реакции; D – эффективный коэффициент диффузии; ψ – параметр Тиле; η – степень использования зерна; ch , sh , th – гиперболические косинус, синус, тангенс; I_0 , I_1 – модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядков; V – объем зерна; \bar{V} – объем зерна в безразмерных переменных; S – внешняя поверхность зерна; R_e – эквивалентный размер зерна; j – удельный поток реагента; X , Y , Z – вспомогательные функции; k_x , k_y , k_z , B – константы; L – характерный размер несферического зерна.

Снаружи на поверхности зерна поддерживается постоянная концентрация C_0 . Внутри зерна реагент участвует в двух процессах – химической реакции и массопереносе, который подчиняется закону Фика. Для необратимой реакции первого порядка $A \rightarrow B$ процесс в зерне в рамках квазигомогенной модели описывается следующим уравнением [1]:

$$D\Delta C = kC, \quad (1)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии; Δ – оператор Лапласа; C – концентрация реагента внутри зерна; k – константа скорости реакции. Граничное условие записывается в виде

$$C|_{\Gamma} = C_0,$$

где Γ – внешняя граница зерна.

Для данной задачи аналитическое решение получено только для нескольких случаев, обладающих одним из видов симметрии. Это плоское, цилиндрическое и сферическое зерна. Для них

выражение для концентрации реагента внутри зерна в безразмерных координатах имеют вид [2]

$$\bar{c} = \frac{\text{ch}(\psi\bar{x})}{\text{ch}(\psi)} \quad (\text{плоское зерно}),$$

$$\bar{c} = \frac{I_0(\psi\bar{r})}{I_0(\psi)} \quad (\text{цилиндрическое зерно}),$$

$$\bar{c} = \frac{\text{sh}(\psi\bar{R})}{R\text{sh}(\psi)} \quad (\text{сферическое зерно}),$$

где \bar{c} – безразмерная концентрация, $\bar{c} = C/C_0$; \bar{x} – безразмерная декартова координата, $\bar{x} = x/x_0$; x_0 – полуширина плоского зерна; \bar{r} – безразмерный радиус в цилиндрической системе координат, $\bar{r} = r/r_0$; r_0 – радиус цилиндрического зерна; \bar{R} – безразмерный радиус в сферической системе координат, $\bar{R} = R/R_0$; R_0 – радиус сферического зерна; ch и sh – гиперболические косинус и синус; I_0 – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка; ψ – параметр Тиле, $\psi = x_0\sqrt{\frac{k}{D}} = r_0\sqrt{\frac{k}{D}} = R_0\sqrt{\frac{k}{D}}$.

Степень использования зерна η рассчитывается по следующим зависимостям [2]:

$$\eta = \frac{\text{th}(\psi)}{\psi} \quad (\text{плоское зерно}),$$

$$\eta = \frac{2 I_1(\psi)}{\psi I_0(\psi)} \quad (\text{цилиндрическое зерно}),$$

$$\eta = \frac{3}{\psi} \left(\frac{1}{\text{th}(\psi)} - \frac{1}{\psi} \right) \quad (\text{сферическое зерно}),$$

где th – гиперболический тангенс, I_1 – модифицированная функция Бесселя первого порядка.

При фиксированном значении параметра Тиле наибольшим значением η характеризуется сферическое зерно, далее следует цилиндрическое, а затем плоское [2].

Чтобы описать зависимость $\eta(\psi)$ для вышеуказанных зерен некоторой универсальной формулой, Aris R. [3] предложил в расчетах использовать эквивалентный размер зерна R_e , определяемый по следующей формуле:

$$R_e = \frac{V}{S}, \quad (2)$$

где V – объем зерна, S – внешняя поверхность зерна.

Согласно (2) для сферического зерна эквивалентный размер зерна равен $R_0/3$, для цилиндрического – $r_0/2$, для плоского зерна – совпадает с его полушириной x_0 . Если рассчитывать параметр Тиле по эквивалентному размеру зерна, то зави-

симости $\eta(\psi)$ для цилиндрического и сферического зерен ложатся на кривые, близкие к кривой для плоского зерна [3]. Расположение кривых становится обратным: сверху находится кривая для плоского зерна, под ней – кривая для цилиндрического зерна и ниже – кривая для сферического зерна. Кривые совпадают в точке $\psi \rightarrow 0$ и имеют одинаковое асимптотическое поведение $\eta \rightarrow 1/\psi$ при $\psi \rightarrow \infty$, характерное для плоского зерна. Максимальное отклонение кривой для сферического зерна от кривой для плоского зерна составляет 16% в точке $\psi = 1.6$.

Зависимость (2) предлагается применять на практике и для зерен произвольной формы [2]. Действительно, если рассмотреть случай больших значений параметра Тиле, то каждый достаточно малый участок поверхности зерна эквивалентен поверхности плоского полубесконечного зерна (катализатор расположен в полупространстве $x > 0$), и удельный поток реагента на границе зерна равен

$$j = \sqrt{kDC_0}.$$

Степень использования зерна будет

$$\eta = \frac{Sj}{VkC_0} = \frac{S\sqrt{kDC_0}}{VkC_0} = \frac{1}{\frac{V}{S}\sqrt{\frac{k}{D}}} = \frac{1}{R_e\sqrt{\frac{k}{D}}} = \frac{1}{\psi}.$$

Таким образом, при определении параметра Тиле через эквивалентный размер (2) при больших значениях ψ степень использования зерна произвольной формы совпадает с зависимостью для плоского зерна.

Тем не менее расчет степени использования зерна произвольной формы на основе эквивалентного размера и зависимости $\eta(\psi)$ для плоского зерна при конечных значениях параметра Тиле является приближенным. Поэтому представляют ценность точные решения для других трехмерных зерен, отличных от сферы. На основе этих решений можно получить дополнительную информацию о точности расчетов с применением эквивалентного размера зерна.

Цель настоящей работы – на основе точного решения для зерна с тремя характерными размерами a , b и c (по x , y и z) предложить зависимости для вычисления эквивалентного размера и степени использования зерна. Особенностью данного решения является универсальность, позволяющая, меняя соотношение параметров, описывать трехмерные зерна, похожие по форме на эллипсоиды, диски или “сигары”.

ПОСТРОЕНИЕ РЕШЕНИЯ

Уравнение (1) в декартовых координатах имеет вид

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = kC. \quad (3)$$

Примем, что геометрия зерна характеризуется тремя параметрами a, b и c (по x, y и z) и крайние точки зерна имеют следующие координаты: $(\pm a, 0, 0)$, $(0, \pm b, 0)$ и $(0, 0, \pm c)$.

В крайних точках, т.к. они принадлежат границе зерна, выполняются соотношения

$$C(\pm a, 0, 0) = C(0, \pm b, 0) = C(0, 0, \pm c) = C_0. \quad (4)$$

Будем искать решение в виде

$$C(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z).$$

После подстановки в уравнение (3) получим

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = \frac{k}{D}. \quad (5)$$

Учитывая независимость переменных x, y и z , уравнение (5) распадается на три независимые уравнения

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = k_x^2, \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = k_y^2, \quad \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = k_z^2, \quad (6)$$

где k_x, k_y и k_z – константы, удовлетворяющие уравнению

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{k}{D}. \quad (7)$$

Решением каждого из уравнений (6) является суперпозиция гиперболических синуса и косинуса. Но, учитывая симметричность граничных условий, каждое решение должно быть четной функцией и представляет косинус гиперболический. В результате общее решение для $C(x, y, z)$ будет:

$$C(x, y, z) = B \operatorname{ch}(k_x x) \operatorname{ch}(k_y y) \operatorname{ch}(k_z z), \quad (8)$$

где B – неопределенная константа.

Подставляя (8) в граничные условия (4), получим

$$B \operatorname{ch}(k_x a) = B \operatorname{ch}(k_y b) = B \operatorname{ch}(k_z c) = C_0. \quad (9)$$

Из (9) следует

$$k_x a = k_y b = k_z c = \psi, \quad B = \frac{C_0}{\operatorname{ch}(\psi)}, \quad (10)$$

где ψ – пока неопределенная константа, но, как будет показано ниже, она имеет смысл параметра Тиле.

Учитывая (10), решение (8) примет вид

$$C(x, y, z) = \frac{C_0 \operatorname{ch}\left(\psi \frac{x}{a}\right) \operatorname{ch}\left(\psi \frac{y}{b}\right) \operatorname{ch}\left(\psi \frac{z}{c}\right)}{\operatorname{ch}(\psi)}. \quad (11)$$

В безразмерных переменных зависимость (11) будет

$$\bar{c}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) = \frac{\operatorname{ch}(\psi \bar{x}) \operatorname{ch}(\psi \bar{y}) \operatorname{ch}(\psi \bar{z})}{\operatorname{ch}(\psi)}, \quad (12)$$

где $\bar{x} = x/a, \bar{y} = y/b, \bar{z} = z/c$.

Можно заметить, что на осях зерна зависимость концентрации от продольной координаты совпадает с зависимостью для плоского зерна.

Из уравнения (7), используя (10), следуют зависимости

$$\frac{\psi^2}{a^2} + \frac{\psi^2}{b^2} + \frac{\psi^2}{c^2} = \frac{k}{D},$$

$$\psi = L \sqrt{\frac{k}{D}},$$

где L – характерный размер зерна, рассчитываемый по формуле

$$\frac{1}{L} = \sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}}. \quad (13)$$

Для частных случаев характерный размер зерна будет

$$a = x_0, \quad b \gg x_0, \quad c \gg x_0, \quad L = x_0,$$

$$a = b = r_0, \quad c \gg r_0, \quad L = \frac{r_0}{\sqrt{2}},$$

$$a = b = c = R_0, \quad L = \frac{R_0}{\sqrt{3}}.$$

Первый случай соответствует диску, второй – “сигаре” и третий – деформированной сфере.

Если зафиксировать параметр L , то соотношение (13) дает уравнение поверхности в координатах a, b, c , каждая точка которой соответствует зерну с характерным размером L и одним и тем же параметром Тиле. Например, зерно может быть “равносторонним” ($a = b = c$) или вытянутым по координате z , но при этом уменьшенным по координатам x и y .

Форма зерна в безразмерных переменных определяется уравнением

$$\bar{c}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) = \frac{\operatorname{ch}(\psi \bar{x}) \operatorname{ch}(\psi \bar{y}) \operatorname{ch}(\psi \bar{z})}{\operatorname{ch}(\psi)} = 1. \quad (14)$$

Следует отметить, что форма зерна зависит от параметра Тиле. Можно показать, что при $\psi \rightarrow 0$ поверхность зерна в безразмерных переменных стремится к сфере единичного радиуса ($\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2 = 1$), а при $\psi \rightarrow \infty$ принимает форму

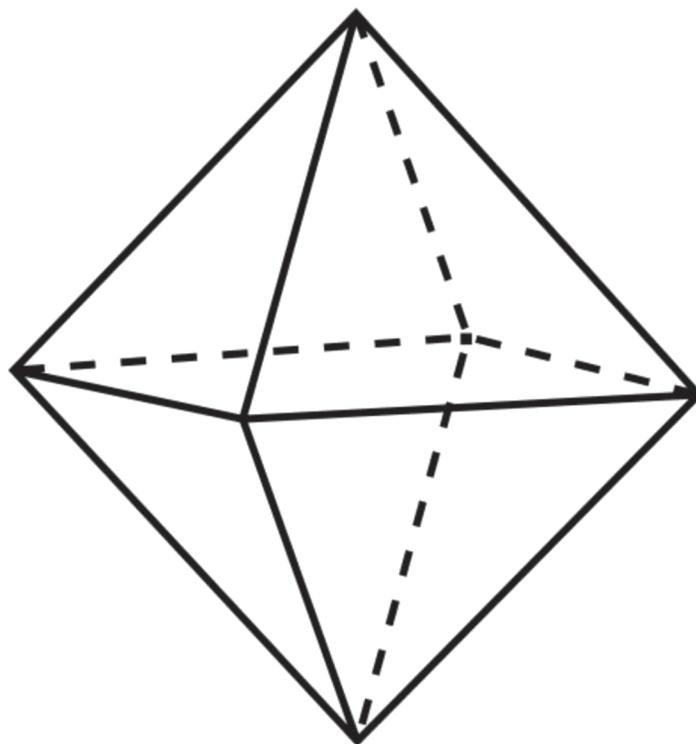


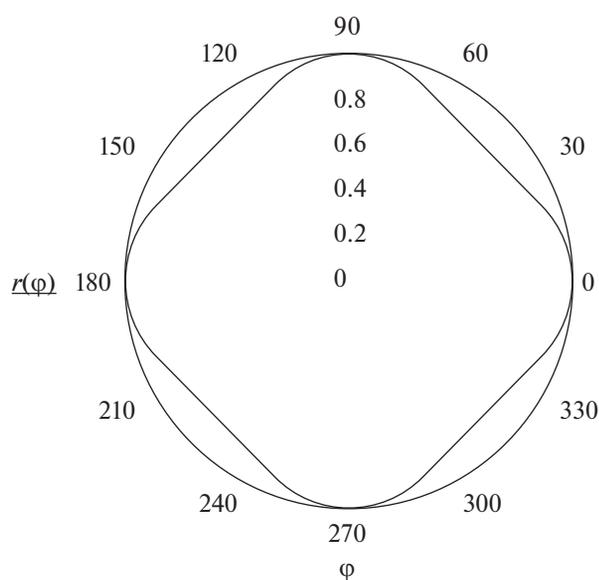
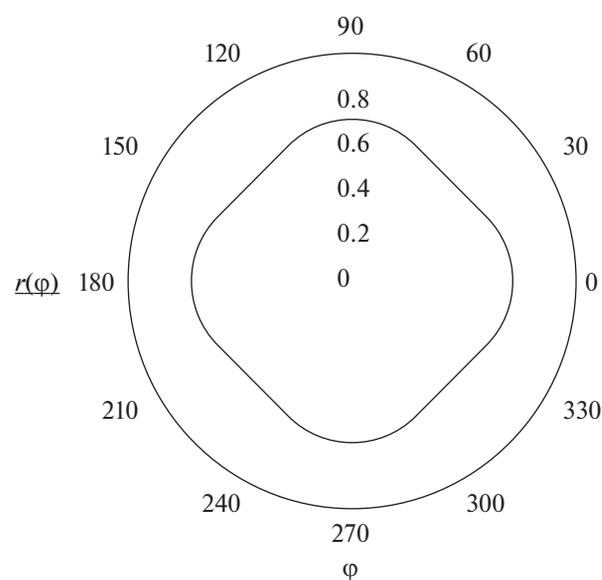
Рис. 1. Правильный октаэдр.

правильного октаэдра, вершины которого находятся на координатных осях на единичном расстоянии от начала координат ($|\bar{x}| + |\bar{y}| + |\bar{z}| = 1$). На рис. 1 изображен правильный октаэдр.

При конечных значениях параметра Тиле зерно представляет собой сферу, деформированную в направлении нормалей к граням октаэдра и пе-

ресекающую оси на единичном расстоянии от начала координат. На рис. 2 и 3 в качестве примера показаны при $\psi = 3$ сечения зерна в цилиндрических координатах при $\bar{z} = 0$ и $\bar{z} = 0.5$.

При переходе к размерным переменным форма зерна получается путем растяжения безразмерного зерна до крайних точек зерна с координ-

Рис. 2. Сечение зерна при $\psi = 3$ и $\bar{z} = 0$.Рис. 3. Сечение зерна при $\psi = 3$ и $\bar{z} = 0.5$.

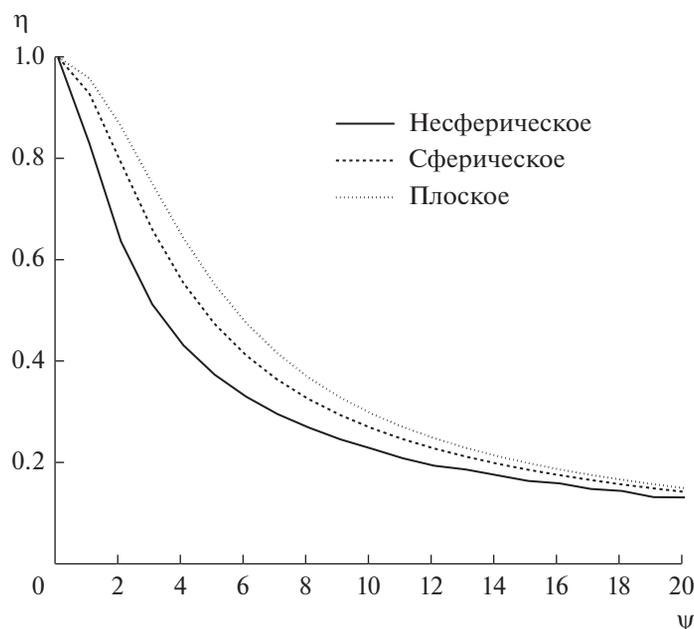


Рис. 4. Зависимость степени использования зерна от параметра Тиле для несферического, сферического и плоского зерен.

натами $(\pm a, 0, 0)$, $(0, \pm b, 0)$ и $(0, 0, \pm c)$. При этом, в зависимости от соотношения параметров a , b и c , могут получаться различные тела – деформированные шары, диски, “сигары” и фигуры, похожие на эллипсоиды.

СТЕПЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗЕРНА

Степень использования зерна в размерных переменных рассчитывается по формуле

$$\eta = \frac{1}{kC_0V} \int kCdV,$$

где интеграл берется по объему зерна. В безразмерных переменных интеграл преобразуется к виду

$$\eta = \frac{1}{\bar{V}} \int \bar{c}d\bar{V}, \quad (15)$$

где \bar{V} – объем зерна в безразмерных переменных, а интеграл вычисляется по объему зерна в этих же переменных.

Из формулы (15) следует, что степень использования зерна зависит только от параметра Тиле.

Поскольку аналитически вычислить интеграл (15) ввиду сложной поверхности зерна не представляется возможным, он был рассчитан численно с учетом выражения для $\bar{c}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ (12) и формы зерна (14). На рис. 4 сплошной линией представлена полученная зависимость $\eta(\psi)$.

Асимптотическое поведение степени использования зерна при больших ψ можно получить,

рассматривая “равностороннее” зерно с $a = b = c = R_0$. Согласно (3), $L = \frac{R_0}{\sqrt{3}}$, $\psi = \frac{R_0}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{k}{D}}$. При больших ψ зерно имеет форму правильного тетраэдра с расстоянием от начала координат до вершин R_0 . Можно показать, отношение V/S для этой фигуры составляет $\frac{R_0}{3\sqrt{3}}$. Степень использования зерна будет

$$\eta = \frac{1}{\frac{V}{S} \sqrt{\frac{k}{D}}} = \frac{1}{\frac{R_0}{3\sqrt{3}} \sqrt{\frac{k}{D}}} = \frac{3}{\psi}.$$

Таким образом, асимптотическая зависимость степени использования зерна от параметра Тиле для несферического и сферического зерен совпадают. На рис. 4 пунктирной линией показана зависимость $\eta(\psi)$ для сферического зерна.

Интересно сравнить также зависимости $\eta(\psi)$ для несферического и плоского зерен. Если выбрать для плоского зерна в качестве характерного размера $3x_0$, то зависимость $\eta(\psi)$ будет выглядеть следующим образом

$$\eta = \frac{3}{\psi} \operatorname{th} \left(\frac{\psi}{3} \right).$$

Асимптотическое поведение $\eta(\psi)$ при $\psi \rightarrow \infty$ в этом случае для плоского зерна будет такое же, как для сферического. На рис. 4 верхняя штриховая линия соответствует плоскому зерну.

Кривые на рис. 4 дают представление о погрешностях определения степени использования несферического зерна, если ее рассчитывать на основе зависимостей для сферического или плоского зерен. В первом случае максимальное отклонение составляет 29% при $\psi = 3.1$, во втором — 49% при $\psi = 4.1$. Причем эти зависимости дают завышенное значение η .

Применение эквивалентного размера (2) для несферического зерна, исследованного в данной работе, не упрощает задачу, т.к. форма зерна и, соответственно, эквивалентный размер зависят от параметра Тиле. С практической точки зрения формы реальных зерен могут быть близкими к формам несферического зерна и поэтому полученные зависимости могут быть полезны для расчета степени их использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрена задача о трехмерном зерне катализатора с тремя характерными размерами a , b и c при наличии внутридиффузионного сопротивления и реакции первого порядка. На основе точного решения в декартовой системе координат предложены зависимости для расчета характерного размера зерна и степени его использования от параметра Тиле ψ . Особенностью решения является зависимость формы зерна от параметра Тиле. В безразмерных координатах при $\psi \rightarrow 0$ поверхность зерна стремится к сфере единичного радиуса, а при $\psi \rightarrow \infty$ принимает форму правильного октаэдра, вершины которого находятся на координатных осях на единичном расстоянии от начала координат. При конечных

значениях параметра Тиле зерно представляет собой деформированную сферу, пересекающую оси на единичном расстоянии от начала координат. В размерных координатах в зависимости от соотношения параметров a , b и c зерно может принимать формы, похожие на эллипсоиды, диски или “сигары”. При больших значениях параметра Тиле зависимости $\eta(\psi)$ для несферического и сферического зерен описываются одной зависимостью, равной $3/\psi$. Найдена максимальная погрешность определения степени использования несферического зерна, если ее рассчитывать на основе зависимостей $\eta(\psi)$ для сферического и плоского зерен.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 0239-2021-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малиновская О.А., Бесков И.С., Слинко М.Г.* Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975. 266 с.
2. *Арис Р.* Анализ процессов в химических реакторах. Ленинград, Химия, Ленингр. отд-ние, 1967. 328 с. (*Aris R.* Introduction to the Analysis of Chemical Reactors, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1965. 337 p.)
3. *Aris R.* // Chem. Eng. Sci. 1957. V. 6. P. 262.

Effect of Intradiffusion Resistance on the Chemical Process in a Non-Spherical Catalyst Grain

S. G. Zavarukhin^{1,2,*} and V. O. Rodina¹

¹*Borsov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, pr. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State Technical University, Pirogov Street 1, Novosibirsk, 630073 Russia*

*e-mail: zsg@catalysis.ru

The problem of a three-dimensional catalyst grain with three characteristic dimensions (a , b and c) in the presence of intradiffusion resistance and a first-order reaction is considered. Based on the exact solution in the Cartesian coordinate system, the dependences for calculating the equivalent grain size and grain performance on the Thiele parameter are proposed. A special feature of the solution is the dependence of the grain shape on the Thiele parameter. In dimensionless coordinates, at $\psi \rightarrow 0$, the grain surface tends to a sphere of unit radius, and at $\psi \rightarrow \infty$ takes the form of a regular octahedron, whose vertices are on the coordinate axes at a unit distance from the origin. In dimensional coordinates, depending on the ratio of the parameters a , b and c , the grain can take shapes similar to ellipsoids, disks or “cigars.” For large values of the Thiele parameter, the degree of grain performance for non-spherical and spherical grains is described by a single dependence equal to $3/\psi$.

Keywords: non-spherical catalyst grain, first-order reaction, equivalent grain size, grain performance