

ISSN 0044—4618

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ

ТОМ 97

ВЫПУСК 11–12

НОЯБРЬ–ДЕКАБРЬ

2024



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Макеева Д. А., Ненашева М. В., Баженова М. А., Куликов Л. А.

Контроль активности и селективности Pd-катализаторов гидрирования алкинов путем модификации структуры носителей различной природы гетероатомами N, S и P (обзор) 680

Крючков М. Д., Куликов Л. А., Максимов А. Л.

Углекислотная конверсия метана: основы низкоуглеродной стратегии получения синтез-газа и водорода (обзор) 724

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Нуриев В. Н., Агаева М. У., Манкаев Б. Н., Тимофеев С. В., Тарасевич Б. Н., Беркович А. К., Карлов С. С.

Новые сополимеры N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана и диэтилентриаминов: синтез и исследование свойств 752

Композиционные материалы

Борисов С. В., Ярославцев Н. А., Кобелев А. А., Буравов Б. А., Ваниев М. А., Соколов П. Э., Акчурин Т. К., Новаков И. А.

Стеклокомпозиты на основе эпоксизоцианатных связующих с повышенными тепло-, термостойкостью и физико-механическими характеристиками 764

Сорбционные и ионообменные процессы

Кузнецова К. Я., Якурнова О. Д., Казанцев Д. А., Петрова Ю. С., Пестов А. В., Неудачина Л. К.

Синтез полимерного материала на основе поли(*n*-винилимидазола) и оценка его сорбционных свойств по отношению к палладию(II) и золоту(III) 776

Короткова Т. Г., Заколюкина А. М., Бушумов С. А.

Применение адсорбента на основе золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики для удаления ионов аммония 783

Особые технологические процессы

Маркелов А. В., Осадчий Ю. П.

Применение модели последовательных сопротивлений для описания процесса ультрафильтрационной очистки отработанного моторного масла 795

Авторский указатель 803

Годовое содержание 807

КОНТРОЛЬ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОВ ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОАТОМАМИ N, S И P (обзор)

© Д. А. Макеева, М. В. Ненашева, М. А. Баженова, Л. А. Куликов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: daria.makeeva@chemistry.msu.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 27 декабря 2024 г.

Принята к публикации 27 декабря 2024 г.

В обзоре рассмотрены актуальные достижения в области создания модифицированных гетероатомами N, S и P носителей для палладиевых катализаторов селективного гидрирования алкинов до олефинов. Описан механизм процесса, рассмотрены основные факторы, определяющие активность и селективность Pd-катализаторов, особое внимание уделено морфологическим характеристикам наночастиц и модификаторам активной фазы. Проведен сравнительный анализ активности и селективности Pd-катализаторов на основе ряда материалов (силикатных, углеродных, металл-органических каркасов и органических полимеров), модифицированных гетероатомами N, S и P либо в процессе синтеза (премодификация), либо путем функционализации уже готового материала (постмодификация), либо комбинацией двух стратегий. Рассмотрена связь строения носителя со свойствами наночастиц палладия, внедренных в его структуру, а также активностью, стабильностью и селективностью катализаторов. Внедрение гетероатомов N, P и S является эффективным инструментом, способствующим стабилизации частиц активной фазы. Использование модифицированных материалов в качестве носителей, как правило, снижает активность Pd-катализаторов на их основе, однако в то же время способствует значительному росту селективности по целевым олефинам. В случае силикатных и углеродных материалов наиболее оптимальными и используемыми являются подходы постмодификации, в то время как в случае металл-органических каркасов и органических полимеров — премодификации.

Ключевые слова: катализ; наночастицы палладия; селективное гидрирование; непредельные соединения; модификация носителя

DOI: 10.31857/S004446182411001X; EDN: EJVGWU

Введение

Жидкофазное селективное гидрирование углеводородов ацетиленового и диенового ряда является критически значимым для очистки олефинов — ценного сырья полимерной промышленности, поскольку

данные вещества, образующиеся в качестве побочных продуктов, являются каталитическими ядами процесса полимеризации [1, 2]. Ацетиленовые и диеновые углеводороды C₅–C₈ также входят в состав пироконденсата — фракции 36–204°C, образующейся в процессах термического, парового или каталитического

кrekинга нафты [3, 4]. Пироконденсат может быть использован для получения светлых нефтеполимерных смол, как растворитель для лакокрасочных материалов, в качестве добавки к моторным топливам либо как источник олефинов. Ацетиленовые и диено- вые углеводороды отличаются высокой реакционной способностью, поэтому для хранения и дальнейшего использования пироконденсат необходимо стабилизировать, причем экономически более выгодным представляется не выделение данных углеводородов, а их селективное гидрирование.

Известно, что ряд переходных металлов, включая Pt [5], Ni [6, 7], Cu [8] и Ag [9], демонстрируют высокую каталитическую активность в гидрировании ненасыщенных C—C-связей, однако наивысшей активностью в гидрировании алкинов и диенов в ряду переходных металлов характеризуется Pd [10]. Следует отметить, что образующиеся в результате полного превращения субстратов моноены, как правило, довольно легко гидрируются до соответствующих алканов, особенно в условиях высоких давлений и температур [11, 12]. Для достижения наиболее высокой активности катализатора и его селективности по целевым олефинам необходимо учитывать ряд факторов, которые помимо температуры, давления и времени проведения реакции включают дисперсность металла, концентрацию реагентов и продуктов, диффузионные ограничения в системе. Еще одним фактором, определяющим каталитическую активность, является агрегация частиц активной фазы [13].

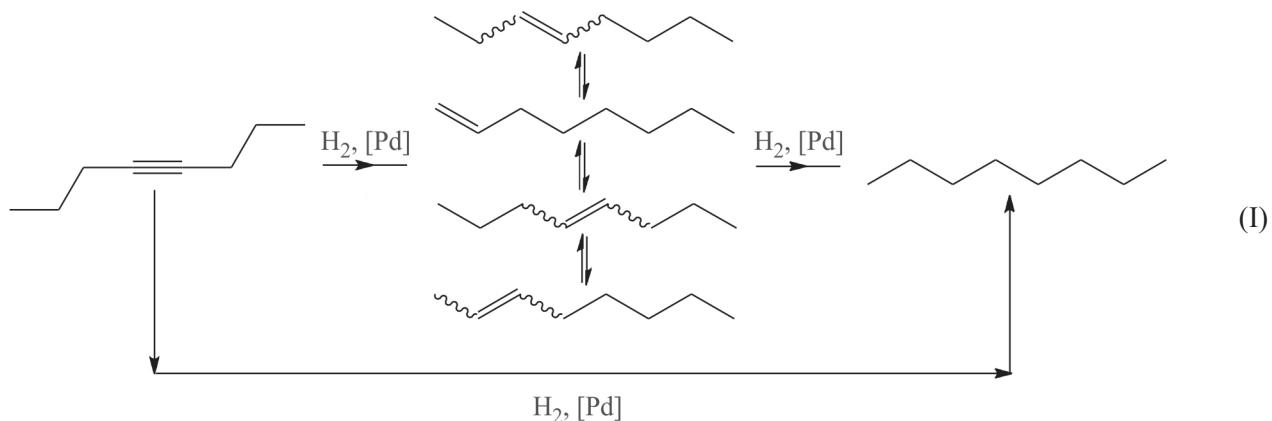
Для стабилизации активной фазы и получения максимального выхода олефинов возможно исполь-

зование промоторов (Cu [14], Ag [15], Zn [16], Ni [17] и др.) или модификаторов — монооксида углерода либо соединений, содержащих атомы азота или серы [18, 19]. Однако подобного им действия можно добиться также путем выбора носителя активной фазы оптимальной структуры и состава [20]. Вклад носителя в активность и селективность катализатора может быть обусловлен как его текстурными характеристиками (удельная площадь поверхности, размер и геометрия пор), влияющими на морфологию наночастиц металла, так и его составом, в частности, содержанием в структуре гетероатомов N, S или P, определяющим электронные и геометрические параметры поверхности активной фазы [20, 21]. Следует отметить, что взаимодействие гетероатомов с активной фазой может также зависеть от того, на какой стадии синтеза носителя они были введены в его структуру [22].

Цель обзора — систематизация описанных в литературе подходов к модификации носителей разных классов гетероатомами N, S и P, а также выявление связи между строением носителей, свойствами наночастиц палладия, внедренных в их структуру, и каталитической активностью полученных систем в селективном гидрировании непредельных соединений.

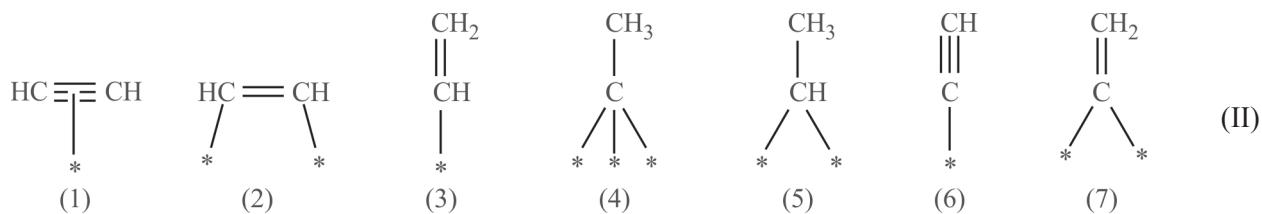
Механизм реакции и способы контроля активности и селективности Pd-катализаторов

При гидрировании алкинов возможно образование смеси изомерных алkenов и соответствующих алканов (I).



Образование алкана может происходить как последовательным путем, так и параллельным [23]. Путь протекания реакции зависит от состояния реакционной поверхности и наличия реакционных центров различной природы. При исследовании поверхности

Pd различными физико-химическими методами анализа в ходе процесса гидрирования ацетилена были установлены возможные адсорбированные частицы, участвующие в реакции (II) [23].



π -Адсорбированный ацетилен (1) переходит в ассоциативно адсорбированный плосколежащий ди- σ -связанный фрагмент (2), а затем в винил (3), являющийся предшественником этилена. Также возможно формирование трех- и двукратно связанных поверхностных интермедиатов, например этилидина (4) и этилидена (5), которые впоследствии гидрируются до этана. Диссоциативно адсорбированный ацетилен (6) и винилиден (7) участвуют в образовании олигомеров и бензола. Следует отметить, что наличие заместителей при тройной связи существенно влияет на способность замещенных соединений ацетиленовой группы адсорбироваться на поверхности: прежде всего невозможным становится образование некоторых промежуточных состояний (например, алкилидинов и алкилиденов в случае дизамещенных алкинов), а также возможно ослабление взаимодействия алкина с поверхностью из-за стерических ограничений. В случае гидрирования замещенных алкинов важную роль также играет изомеризация $C=C$ -связи, которая происходит путем миграции водорода внутри молекулы субстрата через образование π -аллильных промежуточных комплексов.

Наивысшая селективность палладия среди прочих переходных металлов в гидрировании ацетиленов и диенов до соответствующих алкенов обусловлена специфическими взаимодействиями активных центров с различными ненасыщенными $C=C$ -связями. Благодаря более высокой энталпии адсорбции алкинов в течение реакции почти вся поверхность металла покрыта ими вплоть до практически полного их исчезновения. Это означает, что алкин либо вытесняет алкен с поверхности, либо блокирует его реадсорбцию [24, 25].

Между тем активность и селективность катализаторов в гидрировании непредельных соединений определяет и множество иных факторов. Прежде всего это морфологические характеристики наночастиц — их размер и форма. Установлено, что уменьшение дисперсности активной фазы может способствовать снижению удельной активности, поскольку кристаллографические плоскости с высокими координационными числами, характерные для более крупных частиц (более 4 нм), обычно менее активны в гидрировании [26]. В то же время в этом случае

часто отмечают более высокую селективность по целевым олефинам.

Увеличение дисперсности наночастиц также может приводить к снижению активности ввиду образования стабильных комплексов богатых электронами алкинов с атомами низкой координации, наличие которых характерно для металлических частиц малых размеров (≤ 2 нм) [27–29]. В системах, содержащих такие частицы, зачастую отмечается снижение селективности, так как для активации связи $C=C$ необходимо присутствие многоатомного активного центра, а вероятность его образования значительно уменьшается по мере уменьшения размера наночастиц металла (так называемый геометрический эффект [30]). Между тем высокая активность катализаторов с высокой дисперсностью палладия была подтверждена в ряде экспериментальных работ [26, 31].

Изменение формы частиц в свою очередь ведет к изменению соотношения кристаллографических плоскостей: кубы содержат только атомы плоскости (100), октаэдры — (111), в то время как кубоктаэдры (сферы) свойственно сочетание обоих типов [20]. Получение частиц заданной формы стало возможным лишь недавно благодаря развитию методов коллоидной химии, из-за чего количество работ, посвященных экспериментальному изучению влияния формы частиц на их катализическую активность, ограничено, особенно по теме гидрирования непредельных соединений. При этом результаты исследований могут противоречить друг другу: так, авторы работы [32] наблюдали зависимость активности катализатора от формы частиц (кубической или сферической) в гидрировании 2-бутиндиола-1,4, в то время как в работе [33] подобную закономерность в гидрировании 2-метилбутин-3-ола-2 не отмечали.

По данным теоретического анализа адсорбции ацетилена и этилена [34], а также фенилацетилена и стирола [35] на гранях Pd (111) и (100) и ребрах Pd (211), полученным с использованием теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT), активность различных центров на поверхности палладия изменяется в ряду $Pd (211) > Pd (111) >> Pd (100)$ и определяется таким образом не только координационной насыщенностью атомов. Так, низкую активность поверхности Pd (100) связыва-

ли с сильной адсорбцией ацетиленов на поверхности. Наиболее селективной поверхностью является Pd (111), однако в присутствии приповерхностных атомов углерода/водорода или отличных от Pd переходных металлов активность и селективность различных поверхностей может варьироваться. Таким образом, важной задачей представляется контроль морфологии наночастиц с целью получения наиболее оптимальных каталитических параметров.

Взаимодействие наночастиц металлов с их ближайшим окружением также определяет особенности протекания реакции. Так, контроль каталитических параметров активной фазы может быть осуществлен путем ввода в реакционную смесь различных добавок (например, хинолина или пиридина) [18, 36], модификации наночастиц палладия стабилизирующими агентами (поверхностно-активными веществами, полимерами и макромолекулярными лигандами, ионными жидкостями) [37–40] или другими металлами-промоторами (Pt, Sn, Au, Ag и др.) [41–43]. Отличие промоторов от модификаторов состоит в их принадлежности к каталитической системе или к реакционной массе соответственно. Их действие на каталитические параметры активной фазы сводится в основном к двум эффектам:

— «лигандному», при котором модификатор изменяет электронную плотность на поверхности палладия, что в свою очередь ведет к изменению относительной силы связывания с ней алкина/алкена;

— блокировке активных центров (частичному «отравлению» катализатора): необратимо адсорбированные молекулы модификаторов/промоторы блокируют наименее селективные активные центры.

Синтез промышленного катализатора селективного гидрирования алкинов — промодифицированного свинцом палладия на CaCO_3 с добавлением хинолина (катализатора Линдлара) — сочетает обе эти стратегии [44, 45]. К минусам данной системы можно отнести обусловленную присутствием свинца токсичность, отсутствие возможности контроля морфологии активной фазы и значительный расход хинолина.

Избавиться от перечисленных выше недостатков, но при этом добиться получения активной фазы с заданными характеристиками можно подбором носителя оптимального состава и строения. Текстурные характеристики носителя определяют морфологию наночастиц и их распределение, в то время как взаимодействия носителя и активной фазы — электронные и геометрические параметры активных центров [46]. Именно поэтому в последние годы помимо катализатора Линдлара и традиционных систем на основе оксидных материалов, алюмосиликатов и ак-

тивированного угля интерес ученых также привлекают носители различных классов, содержащие в структуре азот, серу или фосфор. Введение данных гетероатомов в структуру носителя также позволяет отказаться от использования модификаторов и исключить стадию их выделения из реакционной смеси. Оно может осуществляться как на стадии синтеза носителя при использовании содержащих гетероатомы исходных соединений (премодификация), так и при обработке синтезированного ранее материала соответствующими реагентами (постмодификация).

Стратегия премодификации представляет собой мощный инструмент получения функционализированных материалов различных классов [47–50]. Используемые мономеры изначально синтезируют с гетероатомами в заданных положениях, в результате чего и их расположение в структуре носителя также оказывается определено. Данный подход позволяет с высокой точностью регулировать текстурные характеристики носителя, а следовательно, морфологию и плотность распределения формирующихся в его структуре наночастиц. Между тем синтез носителя зачастую становится более трудоемким, кроме того, функциональные группы в структуре мономеров могут претерпевать деструкцию.

Стратегия постфункционализации также находит применение в синтезе широкого спектра материалов [51, 52]. Данный метод зачастую оказывается менее сложен с точки зрения синтеза, однако расположение содержащих гетероатомы функциональных групп в материале оказывается случайным [53, 54]. Возможна также комбинация двух подходов, что позволяет варьировать содержание и положение гетероатомов в носителе и, следовательно, влиять на доступность наночастиц, их стабильность и каталитические свойства [55].

Pd-Катализаторы на основе силикатных материалов

Первоначально исследования в области селективного гидрирования были сосредоточены на очистке потоков этилена и пропилена, получаемых в результате пиролиза жидких нефтяных дистиллятов или низкомолекулярных углеводородов и используемых в дальнейшем для получения полиэтилена и полипропилена соответственно. Наиболее широко в данных процессах применялись в качестве носителей оксиды, например Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 и др., отличающиеся высокими температурами разложения и плавления [56, 57]. Однако для данных материалов характерна также высокая скорость коксования,

приводящего к дезактивации катализатора, в связи с чем внимание исследователей привлекли носители с относительно инертной поверхностью, в частности SiO_2 [58–60].

Оксид кремния является одним из наиболее часто используемых в промышленности материалов для иммобилизации наночастиц палладия ввиду его коммерческой доступности. Между тем каталитическим системам на его основе присущи быстрая потеря активности при повторном использовании и снижение селективности по олефинам. Хотя SiO_2 более инертен по сравнению с TiO_2 или CeO_2 , известно, что в определенных условиях, в частности, при высокотемпературной обработке материала в присутствии водорода могут возникать специфические взаимодействия Pd–SiO_2 . В работе [61] исследовали влияние фазы силицида палладия, образующейся в результате высокотемпературной обработки Pd/SiO_2 , на каталитические свойства данной системы в жидкофазном гидрировании фенилацетилена до стирола. Наиболее активно формирование силицида палладия происходило в случае оксида кремния, синтезированного золь-гель методом, и при нанесении палладия путем ионного обмена. Данную закономерность объясняли высоким содержанием дефектов в структуре полученного материала, поскольку кислородные вакансии способствуют взаимной диффузии атомов палладия и кремния. Было показано, что формирование данной фазы способствует значительному повышению селективности: синтезированный в работе катализатор при полной конверсии фенилацетилена характеризовался селективностью по стиролу на уровне 60% (1 атм H_2 , 30°C, субстрат/Pd = 1 моль/моль), в то время как аналогичный коммерческий катализатор в тех же условиях обеспечивал полное превращение субстрата в этилбензол.

Однако следует отметить, что добиться воспроизводимого получения фазы силицида палладия довольно затруднительно. Более надежным способом контроля свойств каталитических систем представляется получение носителей с заданными структурными параметрами с целью обеспечения оптимальных режимов диффузии реагентов к активным центрам. В качестве носителей для палладия при получении ценных химических продуктов были успешно применены цеолиты и столбчатые глины [62, 63]. Замечено, что они ограниченно пригодны для превращений больших молекул в жидкофазных процессах из-за диффузионных ограничений, связанных с малыми размерами пор. В связи с этим особый интерес исследователей привлекают мезоструктурные силикаты с размером пор в диапазоне 2–5 нм [64–66].

В работе [64] исследовали гидрирование фенилацетилена и его производных с использованием палладиевых катализаторов на основе мезоструктурных материалов: 1%Pd/MCM-41, характеризующегося гексагональной одномерной структурой пор, а также 1%Pd/MSU-X и 1%Pd/HMS, содержащих в своей структуре каналы взаимосвязанных мезопор. Наивысшую активность демонстрировал катализатор 1%Pd/HMS (25°C, 1 атм H_2 , субстрат/Pd = 2500 моль/моль), в случае которого данные мезоструктурированные каналы способствовали равномерному распределению малых частиц палладия и не ограничивали массоперенос субстрата. Таким образом, было показано, что активность катализаторов напрямую зависит от диффузионных ограничений, определяемых размером и взаимным расположением каналов в материале. К подобному заключению пришли и авторы статьи [65], которые сравнивали каталитические системы на основе материалов SBA-15, MCM-48 и MSU- γ - Al_2O_3 , содержащие 1% Pd, в гидрировании гексина-3 (25°C, 3 атм H_2 , субстрат/Pd = 1000 моль/моль). По сравнению с коммерческим 1%Pd/ Al_2O_3 и среди других синтезированных в работе систем наиболее активным катализатором оказался 1%Pd/SBA-15, что объясняли меньшей дисперсностью металла и влиянием мезопористой структуры, обеспечивающей как свободный доступ субстрата к частицам палладия, так и диффузию образовавшегося олефина от активных центров катализатора.

Хотя настройка структуры кремнийсодержащих материалов позволяет регулировать активность каталитических систем, размер наночастиц и селективность процесса по отношению к определенным продуктам за счет изменения геометрии пор, этого не всегда оказывается достаточно для равномерного распределения и стабилизации частиц металла на их поверхности. В таком случае прибегают к модификации структуры носителя содержащими гетероатомы азота/серы функциональными группами, полимерами либо углеродными оболочками, которые обеспечивают закрепление наночастиц на поверхности материала и способствуют повышению селективности по олефинам.

Так, существует возможность модификации уже готовых материалов. При реализации данного подхода следует учитывать создаваемые привитыми фрагментами диффузионные ограничения. Например, авторы исследования [66] иммобилизовали в структуру модифицированных (3-хлоропропил)-триметокси-силаном материалов SBA-15 и MCF полиэтиленмин известного строения и массы ($M_w \sim 25\ 000$) (рис. 1). Аминосодержащий полимер должен был отвечать

ряду условий: во-первых, его размер должен был соответствовать размеру пор силикатных материалов; во-вторых, он должен был обеспечивать стабилизацию наночастиц Pd, не создавая при этом ограничений массопереноса. Было показано, что катализатор Pd/MCF-gt-PEI, синтезированный на основе материала MCF, характеризующегося трехмерными взаимосвязанными цилиндрическими окнами, обеспечивал высокую селективность по стильтену (92%) в гидрировании дифенилацетилена даже при достижении практически полной конверсии (атм. давление H_2 , комнатная температура, 0.1 мол% Pd); носитель при этом способствовал эффективной стабилизации наночастиц палладия. Следует отметить, что результаты, полученные для Pd/MCF-gt-PEI, превосходили таковые для катализатора 5% Pd(0)-PEI в тех же условиях [67, 68]. В случае катализатора на основе ненанесенного полимера полная конверсия субстрата при 95% селективности по целевому олефину при комнатной температуре и атмосферном давлении H_2 (0.01 мол% Pd) была достигнута за 24 ч, также данная система не была испытана на возможность повторного использования.

Чтобы избежать ограничений массопереноса субстратов и продуктов, но сохранить обеспечиваемый дендронами контроль морфологии наночастиц и повышенную селективность, макромолекулы и полимеры можно прививать на внешнюю поверхность материалов. Например, в работе [69] синтез модифицированного аминогруппами сферического мезопористого SiO_2 осуществляли путем обработки материала (3-аминопропил)-триметоксисиланом. Изготовленный на основе данного материала катализатор 5%Pd/ SiO_2 - C_3H_6 -(30%)NH₂ характеризовался более равномерным распределением частиц по размерам по сравнению с коммерческими катализаторами 5%Pd/ γ -Al₂O₃, 5%Pd/ SiO_2 и 5%Pd/C, средний размер частиц изменялся в ряду 5%Pd/ γ -Al₂O₃ ≈ 5%Pd/C > > 5%Pd/ SiO_2 > 5%Pd/ SiO_2 - C_3H_6 -(30%)NH₂. В случае

синтезированного в работе катализатора отмечали повышение активности почти в 2 раза относительно коммерческих образцов, что объясняли сильным электронным взаимодействием аминогрупп и активной фазы (25°C, 1 атм H_2 , субстрат/Pd = 30 моль/моль). Другим способом закрепления разветвленных аминов на поверхности оксида кремния является использование азиридина [66]. С одной стороны, использование данного реагента позволяет сократить количество стадий в синтезе носителя, с другой — следует отметить высокую канцерогенность данного реагента, затрудняющую его применение.

В работах [70, 71] покрытые оксидом кремния магнитные наночастицы (FFSi) функционализировали (3-аминопропил)-триэтоксисиланом, [3-(2-аминоэтил)аминопропил]-триметоксисиланом и 2-[2-(3-триметоксисилилпропиламино)-этиламино]-этиламином с получением модифицированных аминогруппами (FFSi-NH₂), этилендиамином (FFSi-en) и диэтилентриамином (FFSi-den) материалов соответственно (рис. 2, a). В случае [70] для нанесения наночастиц Pd проводили пропитку материалов FFSi-NH₂ и FFSi-en раствором соли металла с дальнейшим восстановлением в водороде. Было показано, что средний размер образующихся частиц зависел от размера модификатора: в случае FFSi-NH₂Pd он составил 6.4 ± 1.4 нм, а для FFSi-enPd — 1.3 ± 0.3 нм. Катализатор FFSi-NH₂Pd проявил активность в гидрировании циклогексена в ~5 раз выше, чем FFSi-enPd (75°C, 6 атм H_2 , субстрат/Pd = 2500 моль/моль); была также продемонстрирована возможность его повторного использования на протяжении 20 циклов, в то время как FFSi-enPd терял активность после 4-го цикла. Таким образом, хотя модификация FFSi этилендиамином способствовала контролю размера и равномерного распределения наночастиц по поверхности материала, активность полученного катализатора была ограничена ввиду более сильного взаимодействия малых частиц с лигандом, приводящего к отравлению Pd.

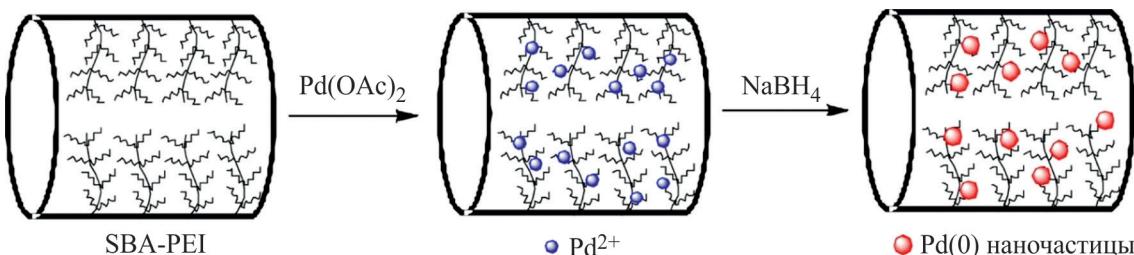


Рис. 1. Синтез Pd-катализатора на основе материала SBA-PEI [66].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, ©2013 American Chemical Society.

В случае [71] использовали другой подход к синтезу подобных катализаторов — на материалы наносили заранее приготовленный коллоидный раствор палладия. Таким образом, размер частиц во всех катализаторах был приблизительно одинаков и составлял 3.0 ± 1.1 нм (рис. 2, б, в). Наличие лигандов в структуре материала способствовало более высоким загрузкам палладия и повышению стабильности при повторном использовании по сравнению с немодифицированным FFSiPd. Все полученные катализаторы были испытаны в селективном гидрировании дифенилацетилена (75°C , 6 атм H_2 , субстрат/Pd = 1000 моль/моль). Их активность изменялась в ряду FFSi-NH₂Pd >> FFSi-enPd > FFSi-denPd, наиболее высокую селективность отмечали в случае катализатора FFSi-denPd. Таким образом, была показана возможность настройки катализической активности и селективности путем регулирования размера лиганды и содержания азота.

Модификация SiO_2 аминосодержащими фрагментами открывает путь к дальнейшей функционализации материала более сложными лигандами, например полиамидами или полиэтилениминными раз-

ветвленными дендронами. Так, авторы [72] синтезировали гибридный материал на основе модифицированного полиаллиламином аморфного силикагеля, на поверхность которого прививали полипропилениминные дендримеры 3-го поколения, в структуру которых далее инкапсулировали наночастицы палладия. Распределение частиц в полученном катализаторе было близко к нормальному с максимумом при 2 нм. Полученный в работе гибридный катализатор демонстрировал высокую активность в селективном гидрировании фенилацетилена, изопрена и 2,5-диметилгексадиена-2,4 (70°C , 10–30 атм H_2). Удельная активность системы в гидрировании изопрена составляла около 100 000 ч⁻¹ даже при соотношениях субстрат/металл > 20 000, в условиях которых может происходить ингибирование активной фазы реагентом. Селективность по целевым алкенам достигала 95–99%; также была продемонстрирована возможность повторного использования на протяжении как минимум четырех циклов.

В работе [73] вместо довольно дорогостоящих дендримеров на поверхность волокнистого нано-

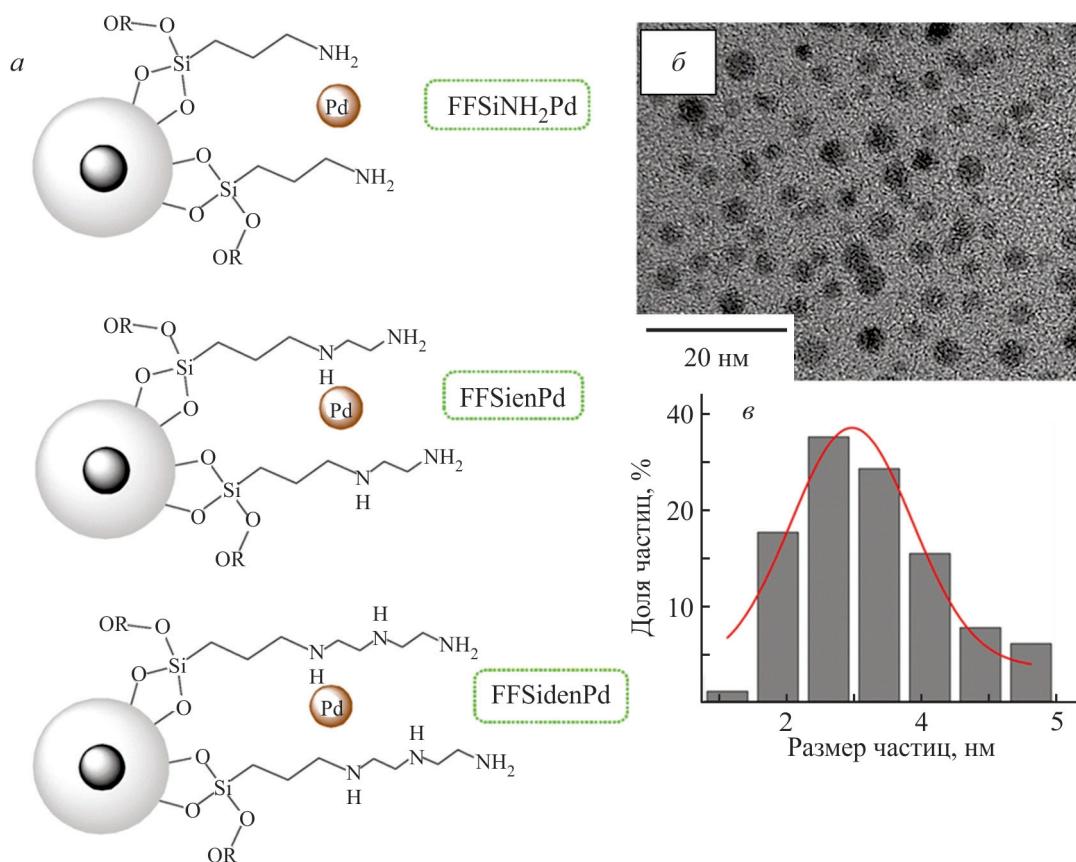
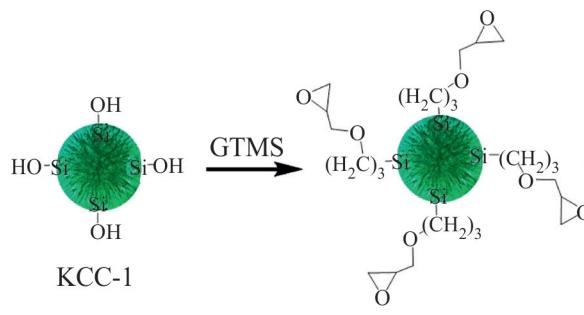


Рис. 2. Схематичное изображение катализаторов FFSiLPd (L = -NH₂, -en, -den) (а), микрофотография коллоидного палладия (б), распределение наночастиц палладия по размерам (в) [70].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, ©2009 American Chemical Society.

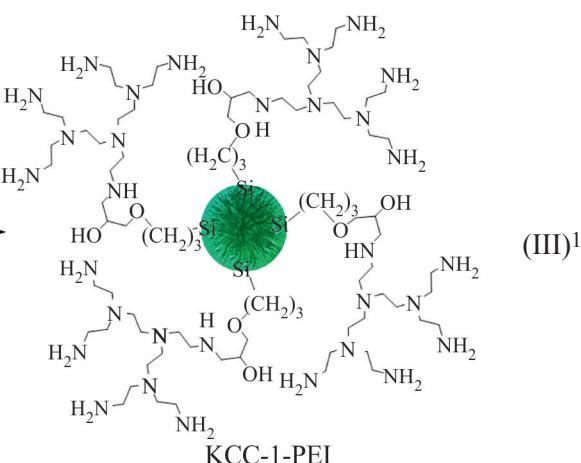
силиката KCC-1 через промежуточную функционализацию (3-глицидилоксипропил)-триметоксисиланом наносили полиэтиленимин ($M_w \sim 800$) (III). Синтезированный таким образом материал пропитывали раствором Na_2PdCl_4 с последующим восстановлением NaBH_4 и получением катализатора KCC-1-PEI/Pd, который был испытан в жидкофазном гидрировании фенилацетилена. Данная система



Существует также возможность модификации мезопористых силикатных носителей атомами азота путем создания на поверхности материалов слоев упорядоченного азотсодержащего углерода. Было показано, что создание углеродной пленки на поверхности силикатного носителя способствует значительному росту его стабильности [74]. Между тем палладиевые катализаторы на основе подобных материалов, углеродный слой которых не был допирован какими-либо гетероатомами, быстро теряли активность вследствие агрегации наночастиц, обусловленной слабым взаимодействием между ними и углеродной пленкой носителя [75]. Создание на поверхности силиката N-допированного углеродного покрытия способствовало более эффективной инкапсуляции наночастиц палладия, их дополнительной стабилизации и контролю характеристик поверхности.

Подобные материалы также представляют собой перспективную платформу для создания катализаторов сmonoатомными центрами (Single-Atom Catalysts, SAC) [76]. Катализатор Pd₁/SBA-15@N-C был синтезирован путем пропитки SBA-15 водным раствором Na_2PdCl_4 с дальнейшим прокаливанием, после чего полученный материал обрабатывали раствором гидрохлорида допамина и нагревали в печи до 900°C в атмосфере аргона. Полученный катализатор был

характеризовалась равномерным распределением частиц палладия со средним размером ~2.5 нм, содержание металла в системе составило 11%. Вероятно, этим была обусловлена низкая селективность катализатора: полное превращение стирола в этилбензол наблюдали уже спустя 60 мин (25°C, 1 атм H_2 , субстрат/Pd = 65 моль/моль).



испытан в селективном гидрировании фенилацетилена в среде этанола; практическая полная конверсия субстрата (96%) была достигнута за 10 мин с селективностью по стиролу 93% (50°C, 1 атм H_2 , субстрат/Pd = 1000 моль/моль). Кроме того, катализатор Pd₁/SBA-15@N-C сохранял стабильность на протяжении 6 циклов повторного использования с небольшими потерями селективности (<5%).

Внедрение содержащих атомы азота фрагментов в структуру силикатного материала может быть осуществлено и на стадии синтеза материала. Данный подход позволяет обеспечить более точный контроль доступности активных центров и массопереноса реагентов и продуктов за счет настройки структуры уже на стадии получения носителя.

Для исключения диффузионных ограничений при модификации мезоструктурных силикатов полиэтиленимином необходимо подбирать фрагменты полимера определенной массы. Данная проблема была решена в работе [77] путем использования систем типа ядро-оболочка, где в роли «оболочки» выступал мезопористый оксид кремния, а «ядром» являлись наночастицы палладия, координированные линейным или разветвленным полиэтиленимином для Pd + PEI(L)@HSS и Pd + PEI(B)@HSS соответственно. Синтез катализатора проводили последовательно в одной колбе без выделения промежуточных продуктов (рис. 3). Содержание металла в обоих катализаторах было одинаковым (1.1% Pd), в то время как средний размер

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, ©2015 American Chemical Society.

частиц и толщина силикатной оболочки составляли 9.0 и 49 нм для $\text{Pd} + \text{PEI(L)}@\text{HSS}$ и 6.0 и 36 нм для $\text{Pd} + \text{PEI(B)}@\text{HSS}$, что связывали с меньшей среднемассовой молекулярной массой полиэтиленимина в случае последнего. Полученные в работе катализаторы были испытаны в селективном гидрировании дифенилацетилена и фенилацетилена (50°C , 1 атм H_2 , субстрат/ $\text{Pd} = 200$ моль/моль). В случае обоих субстратов большей активностью характеризовался $\text{Pd} + \text{PEI(B)}@\text{HSS}$, что связано с меньшей толщиной силикатной оболочки. Между тем $\text{Pd} + \text{PEI(L)}@\text{HSS}$ отличался большей селективностью в гидрировании фенилацетилена, что связывали с более эффективной координацией наночастиц палладия линейным полиэтиленимином, характеризующимся наличием в структуре почти исключительно вторичных атомов азота и, как следствие, меньшими стерическими затруднениями. Также была доказана возможность повторного использования катализатора $\text{Pd} + \text{PEI(L)}@\text{HSS}$ на протяжении как минимум пяти циклов без потери активности и селективности.

Подобный подход к синтезу катализаторов был реализован в работе [78], однако в качестве «ядра» были совместно использованы полиэтиленимин и поликарболовая кислота. Катализатор PAA/PEI-Pd@HSNs (0.53 мас% Pd) характеризовался наличием в структуре тонких силикатных оболочек (~11.5 нм) и больших полостей (~90 нм), а также демонстрировал высокую активность в гидрировании ряда непредельных субстратов: 3-метил-1-пентин-3-ола, 3-метил-3-бутил-2-ола, дифенилацетилена и др. При 30°C, атмосферном давлении H_2 и соотношении субстрат/

Pd = 1000 (моль/моль) в среде этанола была достигнута практически исчерпывающая конверсия указанных выше субстратов с сохранением селективности по соответствующим алкенам на уровне ~90%.

Существует также возможность синтеза гибридных органо-силикатных материалов с использованием на стадии формирования кремниевых структур фрагментов не полиэтиленамина, а дендримеров. Она заключается в совместном гидролизе $\text{Si}(\text{OEt})_4$ с полипропиленимиинными (PPI) или полиамидоаминными (PAMAM) дендримерами, модифицированными по периферии (3-глицидокси)пропилтриметоксисиланом [79]. Формирование оболочки из оксида кремния вокруг дендримерных темплатов осуществляли золь-гель методом, в результате чего получали микропористый материал со средним размером пор 1–2 нм (G3-dendr- SiO_2) (рис. 4, а). Совместный гидролиз в присутствии дополнительных полимерных темплатов, например Pluronic P123, способствовал получению мезопористых материалов типа SBA-15 с заданным размером пор 5.5–7.5 нм (G2-dendr-meso- SiO_2) [80] (рис. 4, б).

Синтезированные органо-силикатные матрицы были использованы в качестве носителей для наночастиц палладия, чья морфология значительно зависела от структуры материала и поколения дендримера [80]. Полученные катализаторы характеризовались равномерным распределением частиц со средним размером 2.81 ± 0.71 и 3.29 ± 0.34 нм для катализаторов G3-dendr-SiO₂-Pd и G2-dendr-*meso*-SiO₂-Pd соответственно. Более того, форма кривой распределения частиц по размеру для микропористого катализатора

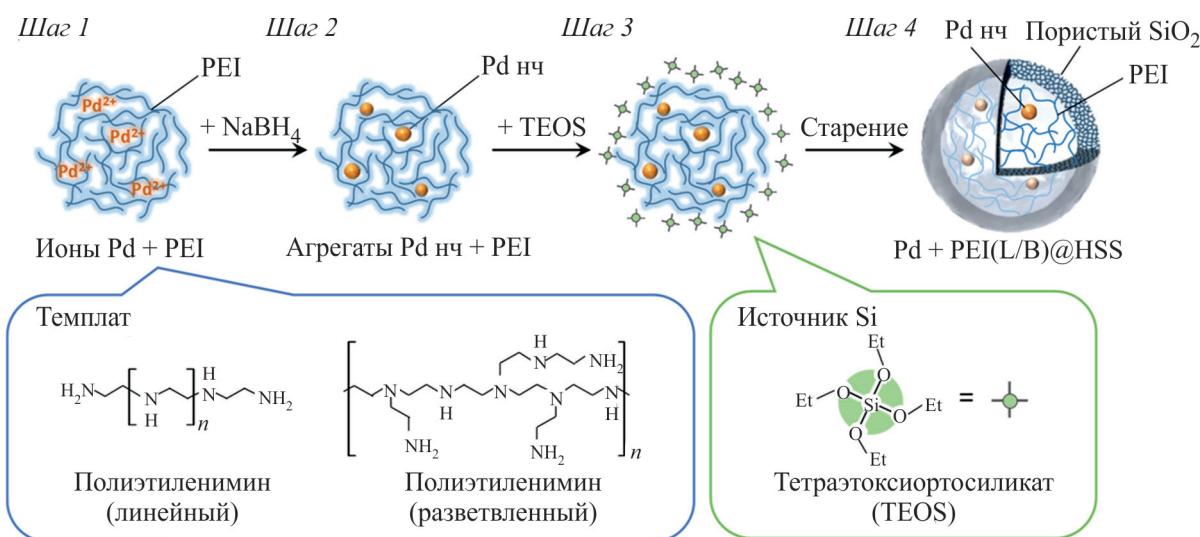


Рис. 3. Синтез Pd-катализаторов в системе ядро–оболочка [77].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, ©2019 American Chemical Society.

G3-dendr-SiO₂-Pd соответствовала распределению пор по размеру в носителе.

Полученные Pd-содержащие катализаторы были испытаны в гидрировании различных алкинов и диенов (80°C, 10–30 атм H₂, 15–60 мин, субстрат/Pd = 7000–30 000 моль/моль) [80]. Тщательный подбор условий реакции (времени, давления водорода,

отношения субстрат/Pd) позволил достичь высокой селективности по моноенам (83–98%) в случае всех исследованных в работе катализаторов. Катализатор G3-dendr-SiO₂-Pd демонстрировал наибольшую активность в гидрировании терминальных алкинов и сопряженных диенов с селективностью по моноенам вплоть до 99%. Данный факт объясняли наличием

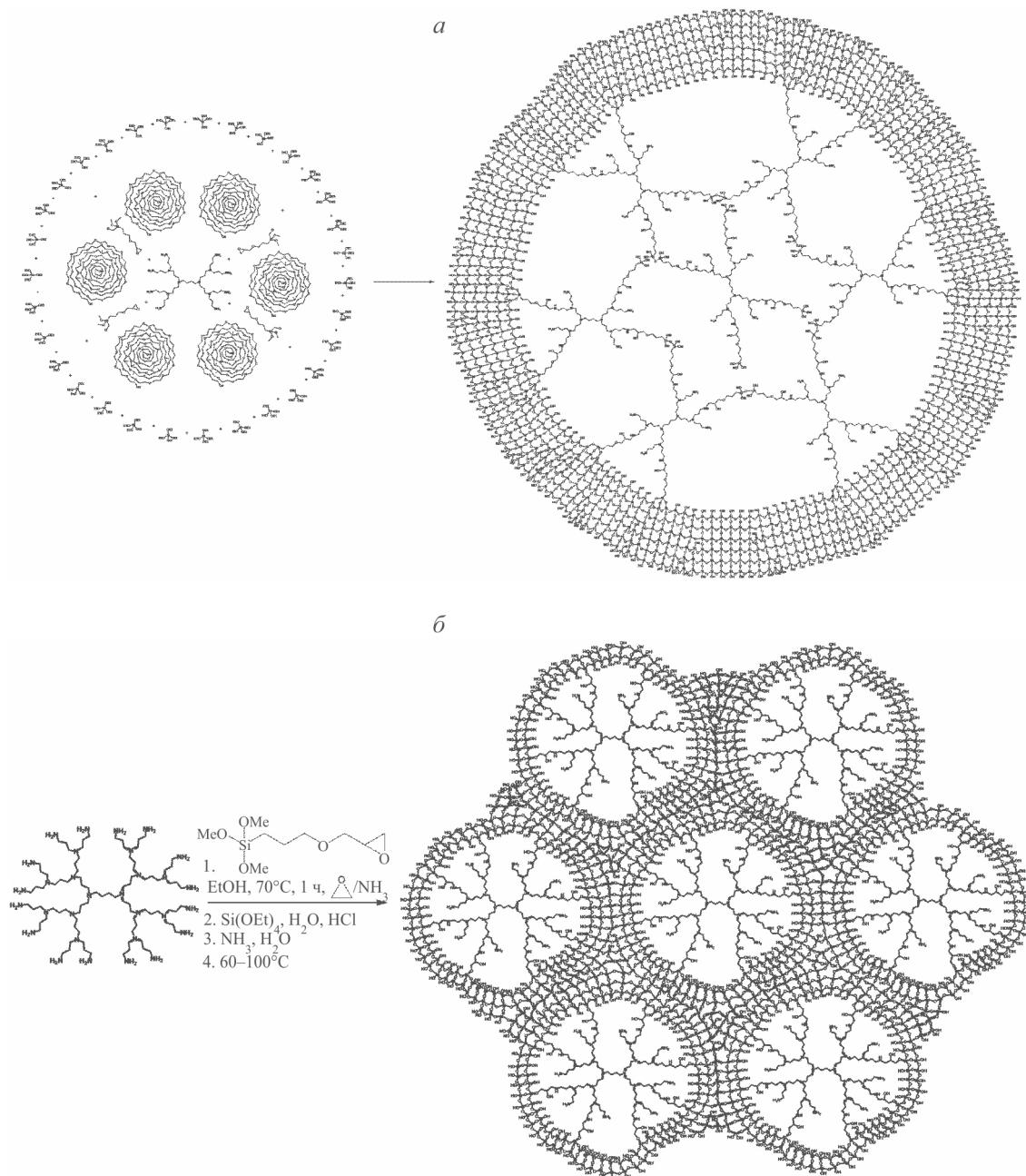


Рис. 4. Схема синтеза дендримерсодержащих гибридных органо-силикатных материалов: G3-dendr-SiO₂ (a), G2-dendr-meso-SiO₂ (b) [80].¹

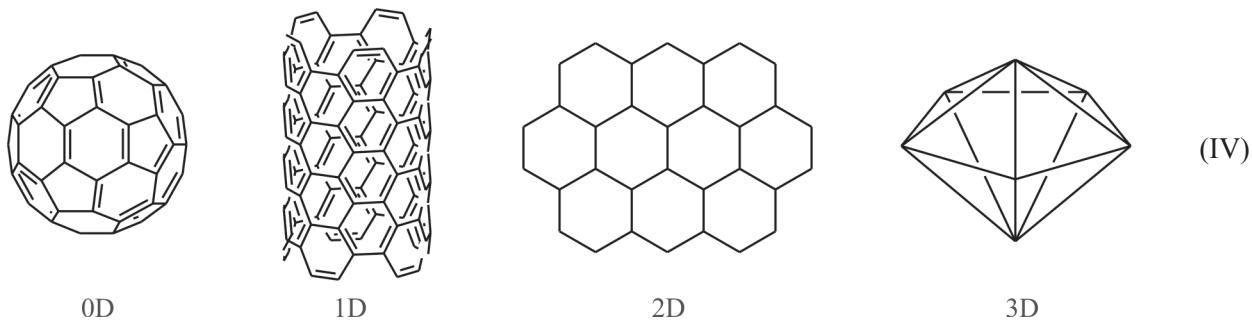
¹ Информация находится в открытом доступе. Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Mamadli A., Vutolkina A., Ivanov A. Dendrimer-stabilized Ru nanoparticles immobilized in organo-silica materials for hydrogenation of phenols // Catalysts. 2017. V. 7. N 3. P. 86. <https://doi.org/10.3390/catal7030086>

в структуре РПИ дендримеров третьего поколения большего числа аминогрупп и, как следствие, усиление их электронодонорного действия на палладий, способствующего упрощенной десорбции образующегося алкена [72, 80–82]. Несмотря на наличие в структуре мезопор, способствующих свободному массопереносу субстратов и продуктов реакции, катализатор G2-dendr-*meso*-SiO₂-Pd уступал по активности G3-dendr-SiO₂-Pd, что подтверждает определяющую роль поколения дендримерного лиганда.

Pd-Катализаторы на основе углеродных материалов

Углеродные материалы рассматриваются как перспективные носители для наночастиц палладия благодаря ряду отличительных свойств: химической инерт-

ности и высокой стабильности, высоким значениям удельной площади поверхности, развитой пористости, высокой тепло- и электропроводности [83]. Они также характеризуются низкой стоимостью производства. Углеродные материалы могут быть представлены в различных аллотропных модификациях (алмаз, графен, фуллерены, активированный уголь, углеродные нанотрубки и волокна), разнообразных формах (от порошков до волокон), а также во всех пространственных размерностях (от нульмерных фуллеренов и одномерных нанотрубок до двумерного графена и трехмерного алмаза) (IV). Их синтез может быть осуществлен различными методами, причем некоторые методики масштабированы до уровня производств, что способствует промышленному использованию углеродных материалов, в том числе в качестве носителей для катализаторов [84].



Графен — это тонкая слоистая структура из атомов углерода, расположенных наподобие «пчелиных сот», составляющая такие углеродные материалы, как фуллерены (0D), нанотрубки (1D) и графит (3D) [84, 85]. Несмотря на то что данные материалы относительно инертны, закрепление на их поверхности наночастиц может осуществляться за счет электронных взаимодействий. Так, в работе [86] синтезировали катализическую систему на основе наночастиц палладия, нанесенных на фуллерен C₆₀, которую затем изучали в гидрировании ряда непредельных соединений — дифенилацетилена, фенилацетилена, циклогексена и гексена-1. Авторы статьи связывали равномерное распределение частиц палладия по поверхности носителя с переносом электронной плотности с палладия на электронодефицитный фуллерен. Ею же объясняли высокую активность Pd–C₆₀ в гидрировании непредельных субстратов, полная конверсия которых была достигнута за 20 мин (1 атм H₂, комн. темп., 0,01 мол% Pd). Между тем следует отметить низкую селективность по целевым олефинам в гидрировании дифенилацетилена и фенилацетилена, что может быть связано с недостатком электронной плотности на поверхности наночастиц металла. Таким образом,

хотя π -электронная система углеродных материалов способствовала равномерному распределению частиц палладия, селективность катализатора снижалась ввиду переноса электронной плотности с металла на носитель [86].

Подобные результаты были получены при использовании в качестве носителей для наночастиц палладия детонационных наноалмазов (DND), синтезированных путем детонации смеси тринитротолуол/гексоген (60/40) с дальнейшей обработкой 50% HNO₃ в автоклаве при температуре 200°C и давлении 100 атм. Катализатор Pd(2%)/DND был получен путем пропитки материала раствором комплекса Pd₂(dba)₃, средний размер частиц палладия составил 6 нм. Синтезированный катализатор был испытан в гидрировании дифенилацетилена при 20 атм H₂ и 50°C. Хотя полная конверсия субстрата была достигнута уже за 2 ч, основным продуктом реакции был 1,2-дифенилэтан, добиться значительного выхода дифенилэтилена удалось лишь при увеличении соотношения субстрат/Pd с 5000 до 50 000. Эффективную стабилизацию наночастиц авторы связывали с сохранением на поверхности ядер детонационных наноалмазов оболочки, образованной фуллерено-

графитоподобными конгломератами, между тем ее электронного действия не было достаточно для обеспечения селективности по целевому олефину, как и было показано ранее.

Немодифицированные углеродные носители находят также применение в исследовании другого класса активных фаз — одноатомных катализаторов. Они представляют собой диспергированные по поверхности носителя атомы металлов, благодаря чему достигается исчерпывающее использование активной фазы, что особенно важно в случае довольно дорогих благородных металлов [87]. Изолированные атомы металлов демонстрируют высокую селективность во многих реакциях, включая гидрирование, однако ввиду их высокой (даже по сравнению с наночастицами) склонности к агрегации важен выбор носителя, эффективно препятствующего данному процессу.

В работе [88] в гидрировании пропина были изучены одноатомные и кластерные палладиевые катализаторы на основе ND@G — наноалмазов с графеновой оболочкой, образующейся в результате прокаливания материалов при температурах $>800^{\circ}\text{C}$. Дисперсность металла контролировали путем варьирования его загрузки. Одноатомный катализатор Pd₁/ND@G характеризовался сохранением селективности по пропену вплоть до 100% даже при высоких конверсиях субстрата (74–88% при 260–280°C). Хотя катализатор на основе кластерного палладия Pd_n/ND@G демонстрировал высокие значения конверсии (95–98%) уже при 70°C, его селективность была значительно ниже по сравнению с Pd₁/ND@G (85%). Высокую селективность одноатомного катализатора авторы связывали с усилением взаимодействий Pd–C и отсутствием возможности формирования β -гидридной фазы палладия.

Подобные катализитические системы были исследованы в жидкофазном гидрировании фенилацетилена [89]. Было показано, что более высокая температура прокаливания (1300 вместо 900°C) способствует возникновению большего числа дефектов, которые в свою очередь обеспечивают равномерное распределение и надежное закрепление атомов Pd. 1% Pd/ND@G демонстрировал довольно высокую активность (полная конверсия фенилацетилена была достигнута за 70 мин в мягких условиях — 1 атм H₂, 30°C, субстрат/Pd = 4000 моль/моль) и наивысшую селективность в ряду 1% Pd/ND@G (1300°C) $>$ 1% Pd/OLC (900°C) $>$ 1% Pd/CNT. Данную закономерность авторы связывали с усилением взаимодействий металл–носитель, обусловленным диффузией углерода в решетку Pd, которые препятствовали образованию активных во-

дородных частиц и, таким образом, способствовали повышению селективности.

Поскольку было показано, что π -сопряжения на поверхности графеновых структур недостаточно для закрепления наночастиц, их равномерного распределения и обеспечения селективности по олефинам в процессе гидрирования, более эффективной стратегией становится модификация поверхности углеродного материала функциональными группами.

Наиболее коммерчески доступным модифицированным углеродным материалом можно считать активированный уголь — твердый микропористый материал с высокой площадью поверхности, которая зачастую достигает 600–1000 м²·г⁻¹ [84]. Метод синтеза материала значительно влияет на его пористость, размер и форму частиц. В зависимости от условий получения размер пор активированного угля может варьироваться от 1 до 10 нм, однако в структуре могут присутствовать поры диаметром и более 10 нм, которые служат каналами для диффундирующих реагентов. Обычно активированный уголь синтезируют пиролизом органических веществ — нефтяного кокса, каменного угля, биомассы, отходов переработки — при высоких температурах (около 1000°C), отделяя затем летучие вещества. Твердый остаток подвергают активации в газовой (воздух, водяной пар или CO₂) или жидкой (HNO₃, HCl, H₂O₂) фазе, что позволяет получать на поверхности угля некоторое количество содержащих кислород функциональных групп [—COOH, —C(O)H, —OH и пр.], способствующих равномерному распределению и контролю размера наночастиц [84, 90].

Несмотря на все вышеперечисленные достоинства, синтез Pd-катализаторов на основе активированных углей сопряжен с рядом сложностей. Во-первых, поскольку данные материалы в основном микропористые, значительную роль как при синтезе катализаторов, так и при осуществлении реакции гидрирования приобретает диффузионный контроль. Ограничение доступа пропиточного раствора соли палладия вглубь структуры носителя становится причиной того, что значительная доля металла остается на поверхности материала. Как следствие, структура пор не контролирует рост наночастиц в процессе восстановления, что приводит к их широкому распределению по размерам и быстрой потере стабильности катализатора ввиду вымывания частиц с поверхности. Высокое содержание микропор также может способствовать снижению активности катализатора из-за замедления массопереноса субстратов и продуктов.

Во-вторых, дисперсность и распределение наночастиц в структуре материалов зависят от количества

функциональных групп и их природы, которые в свою очередь определяются типом и концентрацией окислительного агента, а также условиями проведения процесса. Окисление в HNO_3 и $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ обычно приводит к появлению на поверхности хинонов, карбонильных и карбоксильных групп, а в воздухе — к образованию гидроксильных групп. Распределение функциональных групп при этом оказывается случайным, потому распределение частиц на поверхности угля может также быть неравномерным. Природа кислородсодержащих групп также определяет кислотно-основные свойства материала и соответственно электронные параметры наночастиц палладия и их стабильность. В ряде работ было показано, что хотя палладиевым катализаторам на основе активированного угля свойственна высокая активность в гидрировании ацетиленов и диенов, они склонны к ее потере за счет вымывания/спекания наночастиц, а также не проявляют высокую селективность по отношению к целевым олефинам [91, 92].

Структурированные углеродные носители — нанотрубки и нановолокна — могут быть использованы для устранения недостатков, присущих активированному углю [83]. Их поверхность также подвергают активации кислородсодержащими группами, однако важное значение в этом случае приобретают форма слоев графена и их положение относительно друг друга. Нанотрубки представляют собой цилиндрически расположенные углеродные гексагоны, при этом орбитальная структура углерода изменяется в результате изгиба графеновой плоскости и соответственно изменения длины связи и углов между атомами углерода [93]. Из-за этого угол между σ - и π -орбиталями перестает быть перпендикулярным, причем вклад их перераспределения на внешней стороне трубок оказывается выше, чем на внутренней. Образуется смесь sp^2 и sp^3 -состояний, при этом одна гибридизованная орбиталь остается свободной, что играет ключевую роль в дополнительной стабилизации наночастиц. Углеродные нановолокна — это цилиндрические nanoструктуры из сложенных стопкой слоев графена, представленных в виде пластин, конусов или «чашек» [94]. От углеродных нанотрубок нановолокна отличает отсутствие полости, а разные виды нановолокон друг от друга — угол между графеновой плоскостью и осью волокна, а также соотношение атомов на плоскости и на краях.

В работе [95] было проведено сравнение катализаторов на основе углеродных нанотрубок (Pd/NT) и активированного угля (Pd/AC), синтезированных путем нанесения коллоидного палладия на их поверхность. Было показано, что частицы, нанесенные на активи-

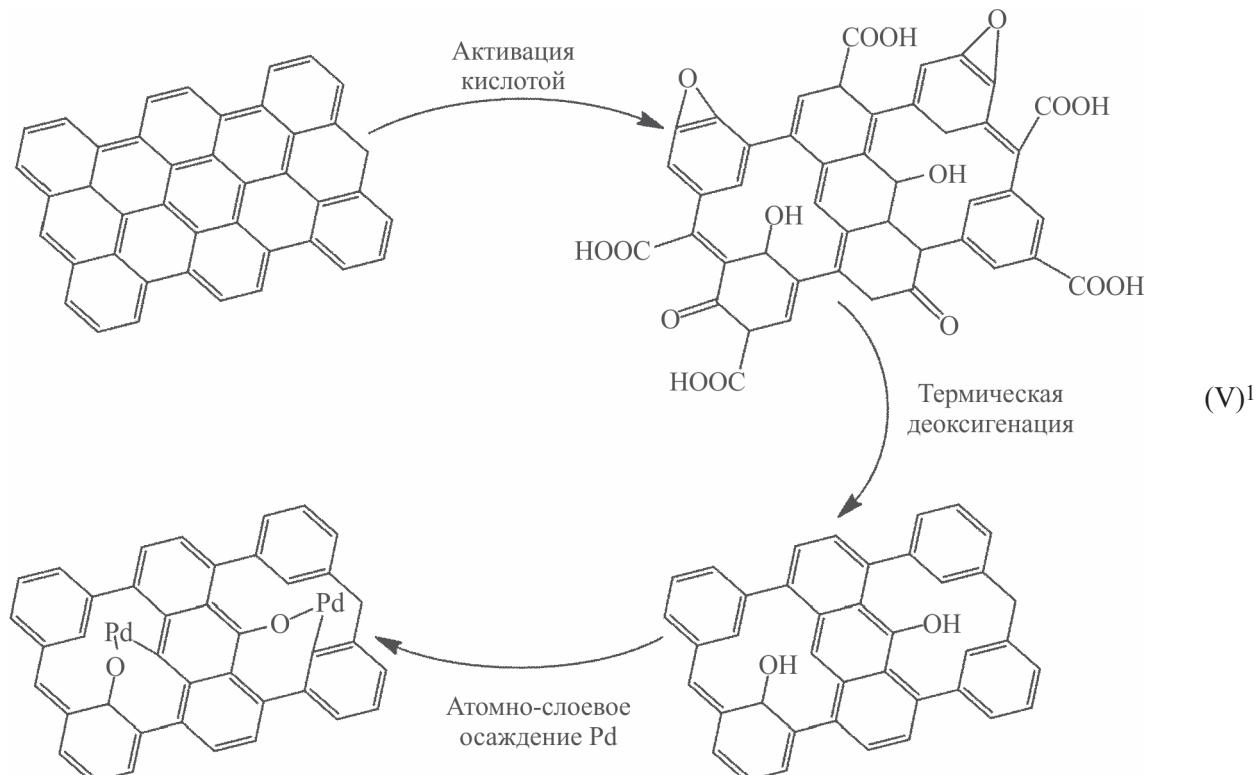
рованный уголь, агрегируют в процессе синтеза катализатора, поскольку металл ограниченно проникает в микропористую структуру носителя и по большей части концентрируется на его поверхности. Средний размер частиц составил 2.5 ± 0.6 и 5.6 ± 1.6 нм для Pd/NT и Pd/AC соответственно. Катализатор Pd/NT демонстрировал более высокую активность в гидрировании фенилацетилена по сравнению с Pd/AC (1 атм H_2 , 50°C , субстрат/Pd = 10 моль/моль), что авторы исследования связывали с меньшим размером частиц и отсутствием диффузионных ограничений. Также была показана возможность повторного использования катализатора Pd/NT на протяжении 5 циклов с сохранением активности и селективности на уровне 97%, при этом не происходило вымывания палладия в раствор, что подтверждало взаимодействие наночастиц металла с носителем.

Авторами работы [96] в гидрировании октена-1 были использованы палладиевые катализаторы на основе карбоната кальция (катализатор Линдлара) и нановолокон, состоящих из пластин (Pd/PL-CNF) и конусов (Pd/HB-CNF). Катализаторы на основе различных типов нановолокон демонстрировали приблизительно одинаковые активности, однако катализатор Pd/PL-CNF был более селективен по октену-1 (82% против 69% у Pd/HB-CNF) и по этому показателю приблизился к катализатору Линдлара (89%) (1 атм H_2 , 20°C , субстрат/Pd = 500 моль/моль). Однако исходя из результатов физико-химических исследований катализаторов, полученных в работе, нельзя однозначно установить, в чем заключается причина различий в их катализитической активности. Следует также отметить, что дезактивация Pd/PL-CNF была значительно медленнее, чем для катализатора Линдлара, что связывали с отравлением последнего солями свинца, используемыми для повышения селективности.

Контроль содержания и природы полученных на поверхности углеродных материалов в результате активации кислородсодержащих функциональных групп может осуществляться путем термической деоксигенации в инертной атмосфере. Так, в работах [97, 98] было показано, что при 1050°C уже спустя 2 мин на поверхности графенового слоя остается преимущественно фенольный кислород. На основе полученного материала методом атомно-слоевого осаждения был синтезирован катализатор Pd₁-O/graphene с моноатомными центрами палладия (V). Содержание металла составило 0.25 мас%; он был равномерно распределен на поверхности носителя в форме изолированных атомов, при этом авторы отмечали наличие незначительного количе-

ства кластеров Pd. Pd существовал на поверхности носителя преимущественно в форме Pd(+2) и был координирован с фенольным кислородом и одним атомом углерода графена. Катализатор Pd₁-O/graphene был испытан в селективном гидрировании 1,3-бутадиена, где демонстрировал 100%-ную селективность

по бутенам вплоть до 95% конверсии субстрата, при этом селективность по бутену-1, целевому продукту гидрирования, сохранялась почти постоянной на уровне 71%. Кроме того, катализатор Pd₁-O/graphene демонстрировал устойчивость к дезактивации на протяжении 100 ч реакции.



Следует отметить, что углеродные нанотрубки могут быть модифицированы не только кислородсодержащими, но также сульфо- и аминогруппами [99]. Однако использование подобных систем в качестве носителей для палладиевых катализаторов в селективном гидрировании ацетиленов и диенов в литературе не описано.

Метод постмодификации нашел широкое применение и для упорядоченных мезопористых углеродных материалов, в частности фенол-формальдегидных полимеров. Данные материалы обладают преимуществами органических полимеров (высокой гидрофобностью, термической и химической стабильностью) и текстурными характеристиками, схожими с таковыми для неорганических мезопористых материалов (упорядоченной и регулируемой пористой структурой, высокими значениями удельной площади поверхности) [100]. Структурирование полимера осуществляется за счет использования в синтезе темплатов (чаще

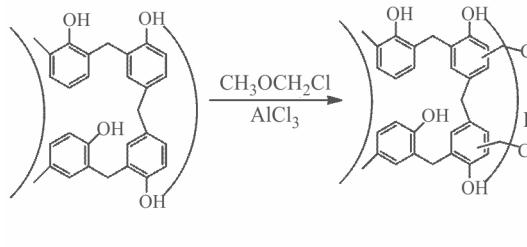
всего Pluronic F127), которые затем удаляют отжигом [101]. Хотя фенол-формальдегидные носители содержат в своей структуре кислородсодержащие группы, следует отметить, что их действия оказывается недостаточно для получения равномерного распределения частиц по размерам и в структуре материалов при нанесении палладия [102]. Варианты премодификации для данных материалов ограниченно доступны из-за высокотемпературной стадии отжига темплата, при которой многие заместители могут претерпевать деструкцию.

Между тем, данные материалы за счет наличия в их структуре ароматических фрагментов могут быть довольно легко модифицированы различными функциональными группами, например амино- [102] и сульфогруппами [103], а также дифенилфосфинами и дендримерами [104]. Постмодификация фенол-формальдегидных смол не только способствует равномерному закреплению наночастиц палладия, но и позволяет регулировать их катализитическую производительность.

В ряде работ [105, 106] в селективном гидрировании непредельных соединений были исследованы

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, © 2015 American Chemical Society.

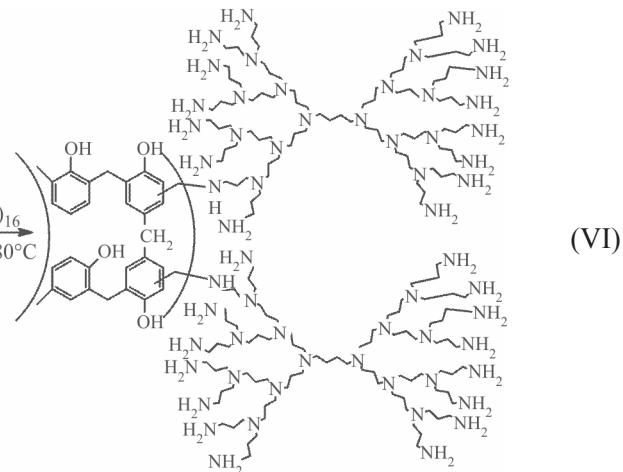
палладиевые катализаторы на основе мезопористых фенол-формальдегидных смол, модифицированных сульфогруппами (MPF-SO₃H) и дендримерами (MPF-PPI-G3). Внедрение в структуру сульфогрупп осуществляли напрямую путем обработки материала хлорсульфоновой кислотой; для иммобилизации дендримеров предварительно проводили модифи-



При инкапсулировании наночастиц палладия в случае обоих материалов удавалось добиться равномерного распределения частиц по размерам в структуре материалов, их средний размер составил 3.7 ± 0.4 и 3.3 ± 0.8 нм для катализаторов MPF-PPI-G3-Pd и MPF-SO₃H-Pd соответственно. Катализатор на основе сульфированного носителя был значительно активнее: конверсия в 98% для него была достигнута за 15 мин, в то время как для дендримерсодержащего — за 2 ч (80°C, 10 атм H₂, субстрат/Pd = 9000 моль/моль). Однако катализатор MPF-PPI-G3-Pd проявил несколько большую селективность по стиролу — 92% против 88% для MPF-SO₃H-Pd. Данную закономерность связывали с донорным эффектом азотсодержащих полидентатных лигандов, способствующим увеличению электронной плотности на поверхности Pd, что препятствует повторной адсорбции алкена. В случае же сульфогрупп наблюдали обратный эффект — перенос электронов с металла на кислород, в результате чего образующийся стирол легче реадсорбировался на поверхности палладия с дальнейшим превращением в этилбензол.

Помимо модификации различными функциональными группами уже готового носителя существует также возможность допирования — ввода гетероатомов (чаще всего азота) в структуру углеродных материалов на стадии синтеза за счет использования содержащих их исходных веществ. При использовании данного подхода частичная замена атомов углерода гетероатомами приводит к нарушению упорядочен-

кацию материала хлорметильными группами (VI). Постмодификация носителей сопровождалась значительным снижением значений удельной площади поверхности, что связывали как с введением объемных функциональных групп в поры материалов, так и с частичным разрушением структуры каркаса под действием хлорсульфоновой кислоты в случае MPF-SO₃H.



ности структуры и изменению электронных свойств поверхности ввиду разницы электроотрицательностей элементов. Допиравание углеродных материалов способствует увеличению их сорбционной емкости по отношению к металлу и его дополнительной стабилизации. Изменение электронных свойств поверхности носителя в свою очередь влияет на активность и селективность палладия в реакции селективного гидрирования.

Впервые Pd-катализатор на основе допированного азотом углеродного материала mpg-C₃N₄ был изучен в гидрировании фенилацетилена и его замещенных аналогов в работе [107]. Мезопористый нитрид углерода был получен путем термоиндуцированной самоконденсации цианамида с использованием Ludox HS40 в качестве темплата. Катализатор Pd@mpg-C₃N₄ синтезировали путем осаждения, средний размер частиц металла составил 3.3 нм. Несмотря на малый размер частиц, преобладающей фазой металла (~70%) был Pd⁰. Малую склонность активной фазы катализатора к окислению авторы связывали с высоким содержанием в материале азота (60 мас%), представленного в виде π-связанных планарных слоев C—N—C и не полностью сконденсированных аминогрупп. Катализатор 6% Pd@mpg-C₃N₄ демонстрировал высокую активность в гидрировании фенилацетилена (полная конверсия была достигнута за 85 мин при 30°C, атмосферном давлении H₂ и отношении субстрат/Pd = 1000 моль/моль с сохранением селективности по стиролу на уровне 94%), что

связывали с передачей электронной плотности от поверхности материала на металл. Следует, однако, отметить, что активность катализатора постепенно снижалась при повторном использовании в связи с вымыванием частиц металла с поверхности носителя.

В работе [108] катализатор 0.3%Pd@N-C синтезировали на основе комплекса палладия и хитозана с последующей карбонизацией; при таком подходе в структуре углеродного материала были получены наночастицы металла с достаточно широким распределением по размеру в диапазоне 2–6 нм. Полученный катализатор демонстрировал высокую активность в гидрировании ряда непредельных соединений с двойными и тройными C—C-связями. Полное превращение фенилацетилена в стирол было достигнуто за 40 мин с сохранением 100% селективности (5 атм H₂, 30°C, субстрат/Pd = 4000 моль/моль). Катализатор также сохранял активность и селективность на протяжении как минимум 5 циклов повторного использования, в то же время отмечали незначительное вымывание палладия. Подобная стратегия синтеза катализатора была реализована в работе [109], но в качестве исходных веществ для углеродного материала использовали лимонную кислоту и меламин. При использовании нитрата палладия в качестве источника металла образующиеся наночастицы оказывались покрыты ≤5 графеновыми слоями, допированными азотом. Полученный катализатор демонстрировал высокую активность в гидрировании фенилацетилена и ряда его производных независимо от природы заместителей (комн. темп., 2 атм H₂, субстрат/Pd = 125 моль/моль), а также сохранял стабильный режим работы на протяжении как минимум пяти циклов повторного использования.

N-Допированные углеродные материалы также могут быть представлены в структурированной форме наносфер, нанотрубок, нановолокон, наноклеток, упорядоченных мезопористых систем. Варьирование структуры материалов является еще одним способом контроля диффузии субстратов и продуктов, электронных свойств поверхности материалов и катализических параметров активной фазы [110].

В работе [111] было проведено изучение зависимости дисперсности наночастиц палладия и их катализитической активности в гидрировании 2-метил-6-метилен-1,7-октадиена от допирования углеродных нанотрубок атомами N и S. Было показано, что наличие гетероатомов в структуре нанотрубок способствует увеличению содержания палладия и дисперсности частиц, однако авторам работы не удалось выявить четкой зависимости между концен-

трацией гетероатомов и электронным состоянием металла. По сравнению с катализаторами на основе немодифицированных и окисленных нанотрубок катализаторы Pd/N-CNT и Pd/S-CNT в целом демонстрировали меньшую активность.

Перспективным представляется использование в качестве носителей полых мезопористых углеродных наносфер. В работе [112] синтезировали ряд палладиевых катализаторов, носителями которых выступали полые наносферы, полученные путем полимеризации допамина с использованием сфер SiO₂ в качестве темплата, который затем удаляли обработкой 3 М раствором KOH. Нанесение металла осуществляли пропиткой носителя раствором ацетата палладия с последующим восстановлением NaBH₄. Увеличение содержания металла способствует снижению дисперсности частиц, при этом их распределение как на поверхности, так и внутри сфер остается равномерным, что авторы связывали с наличием азота в структуре носителя. Наивысшую активность катализатор 3%Pd-HNS демонстрировал в гидрировании фенилацетилена в этаноле — полная конверсия субстрата была достигнута за 80 мин с сохранением селективности по стиролу на уровне 96% (25°C, 1 атм H₂, субстрат/Pd = 500 моль/моль). Катализатор сохранял активность в течение 4 последовательных циклов повторного использования.

Наносферические углеродные материалы могут быть получены в форме не только полых сфер, но также клубков из углеродных нановолокон. Такой подход был реализован в работе [113], где углеродный носитель синтезировали на основе хитозана в системе NaOH/мочевина/вода–изооктан. Полученные углеродные микросфера характеризовались средним размером 47.6 ± 12.6 нм и иерархической структурой мезо-/макропор. В качестве активной фазы выступали синтезированные заранее нанокубики палладия (Pd NCs, средний размер 8.8 нм), нанесение которых проводили путем смешения с носителем в водном растворе. Под действием электростатических сил наночастицы Pd осаждались на нановолокнах. Катализатор Pd NCs@NCM позволял достигать 99% конверсии фенилацетилена при селективности по стиролу 95% за 5 ч (20°C, атм H₂, субстрат/катализатор = 20 моль/моль) и демонстрировал подобные результаты на протяжении 4 циклов повторного использования. Хотя по активности полученный в работе катализатор уступал ненанесенной фазе Pd NCs приблизительно вдвое, он значительно превосходил ее по стабильности (ненанесенные нанокубики палладия агрегировали в процессе реакции) и по селективности. Данную закономерность авторы

связывали с эффектом Мотта–Шотки, т. е. снижением электронной плотности на поверхности нанокубиков палладия, индуцированным атомами азота в структуре углеродного носителя, которое приводило к уменьшению покрытия водорода на гранях Pd (100), в результате чего связывание промежуточного олефина также оказывалось ослаблено (рис. 5).

Структурированные N-допированные углеродные материалы также представляют собой перспективную платформу для создания каталитических систем сmonoатомными центрами. Носители для подобных активных фаз в основном представлены микроскопическими формами нульмерных (углеродные наносфера, MOF) и двумерных (графен, MoS_2) систем, характеризующихся высокими удельными площадями поверхности и большим количеством активных центров. Однако малый размер частиц данных материалов также становится причиной их агрегации, сложности выделения и потерь при повторном использовании. По сравнению с наноразмерными 0D и 2D материалами одномерные нановолокна сочетают достоинства как микроскопических (по диаметру), так и макроскопических (по длине) структур. Однако при стабилизации monoатомных центров в структуре нановолокон большая их часть обычно оказывается на внутренней поверхности волокна, что приводит к снижению активности катализатора.

Для устранения вышеуказанных недостатков авторами [114] был предложен новый метод синтеза палладиевого катализатора с monoатомными центрами 5.6% $\text{Pd}_1@\text{NC-PHF}$ на основе полого углеродного нановолокна со структурой «бамбука». Синтез волокна осуществляли методом коаксиального эмульсионного электроформования из двух растворов: 1) микроЭмульсии из дицианамида, полиакрилонитрила, поли-

стирола, диметилформамида и растворенного ацетата палладия и 2) системы полистирол/диметилформамид. Готовое волокно подвергали окислению, что способствовало, во-первых, удалению полистирола, в результате чего происходило образование внутренней полости волокна и системы пор в его оболочке, а во-вторых, циклизации и спшивке дицианамида и полиакрилонитрила, что приводило к стабилизации ионов Pd. На финальном этапе волокно карбонизовали в атмосфере CO_2 . Атомы Pd^{2+} были равномерно распределены в структуре углеродного материала и скоординированы по четырем атомам азота, что препятствовало их агрегации в процессе карбонизации. Полученный катализатор был испытан в гидрировании фенилацетилена и демонстрировал не только высокую активность — конверсия субстрата 93% при селективности по стиролу 94% была достигнута при 60°C , 5 атм H_2 и отношении субстрат/Pd = 200 моль/моль за 2 ч, но и сохранение стабильности на протяжении 7 циклов повторного использования. Высокую активность и селективность $\text{Pd}_1@\text{NC-PHF}$ связывали с особым механизмом протекания селективного гидрирования для одноатомных катализаторов. Молекулы H_2 в этом случае склонны к гетеролитической диссоциации ввиду поляризации связей Pd—N с образованием $\text{Pd}-\text{H}^+$ и $\text{N}-\text{H}^-$, которые и участвуют в гидрировании связи $\text{C}\equiv\text{C}$. Образующийся в результате стирол в основном связывается с металлом за счет образования π -связей, более склонных к десорбции, чем к дальнейшему гидрированию.

Еще один метод получения дипированных структурированных углеродных носителей заключается в прямой карбонизации синтезированных ранее пористых материалов, например металл-органических каркасов [115, 116]. Благодаря такому подходу



Рис. 5. Схема гидрирования алкинов на поверхности нанесенных и ненанесенных Pd NCs [113].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, ©2019 American Chemical Society.

удается, во-первых, сохранить пористую структуру исходного каркаса с заданным расположением гетероатомов, а во-вторых, исключить стадию удаления темплаты в синтезе углеродного материала.

Так, в исследовании [117] был синтезирован ряд палладиевых катализаторов с разным содержанием металла на основе материала MDPC, полученного путем карбонизации металл-органического каркаса ZIF-67 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2]$. Pd-Катализаторы с содержанием металла 0.86, 2.39 и 3.97 мас% были испытаны в селективном гидрировании фенилацетилена в мягких условиях (25°C , 1 атм H_2). Оптимальное соотношение конверсии субстрата и селективности по стиролу (98 и 88% соответственно) было достигнуто для катализатора Pd-MDPC (2.39) за 70 мин (субстрат/Pd = 500 моль/моль), наиболее эффективно реакция протекала в среде метанола. Следует также отметить, что наличие в структуре материала ферромагнитного кобальта позволяет эффективно выделять катализатор из реакционной смеси; Pd-MDPC (2.39) демонстрировал сохранение активности и селективности на протяжении 4 циклов повторного использования.

Допированные азотом углеродные материалы также могут быть модифицированы функциональными группами. Сочетание двух подходов дает возможность увеличить содержание гетероатомов в составе носителя. Кроме того, сочетание внедренных в структуру углерода атомов азота и привитых функциональных групп различной природы способствует более эффективному закреплению и распределению металла на поверхности материала.

Так, в работе [118] на основе α -целлюлозы, NaHCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ синтезировали допированный азотом иерархический пористый углеродный носитель NHPC, который затем обрабатывали ди-этilentриамином (DETA), в результате чего осуществлялось нуклеофильное замещение эпоксидных и гидроксильных групп носителя на аминогруппы. Синтез палладиевого катализатора Pd/NHPC-DETA на основе полученного материала осуществляли путем его пропитки водным раствором PdCl_2 с дальнейшим восстановлением в токе водорода; содержание металла составило 0.78%. Наночастицы палладия были равномерно распределены по поверхности носителя со средним размером 1.4 нм. Полученный катализатор был испытан в селективном гидрировании ряда алифатических и ароматических алкинов (35°C , 1 атм H_2 , 0.04 мол% Pd), где показал наибольшую активность в гидрировании алкинов с тройной связью внутри углеродной цепи ввиду, вероятно, их относительно слабой адсорбции на поверхности металла, обусловленной стерическими факторами. Для

всех субстратов селективность по целевым моноенам сохранялась на уровне 93–99% даже при практически полной конверсии субстрата. Pd/NHPC-DETA сохранил активность на протяжении 20 циклов повторного использования, отмечали крайне малое вымывание металла с поверхности. Эксперименты по термо-программируемой десорбции ацетилена и этилена показали, что энергия адсорбции изменяется в ряду алкин < DETA < алкен, благодаря чему лиганд не препятствует доступу ацетиленового субстрата к активным центрам, но в то же время ограничивает реадсорбцию образующегося олефина.

Pd-Катализаторы на основе металл-органических каркасов

Металл-органические каркасы (Metal-Organic Frameworks, MOFs), называемые также пористыми координационными полимерами, — это двух- или трехмерные пористые кристаллические материалы, состоящие из металлических катионов либо оксидных кластеров (вторичных строительных блоков) и полидентатных органических лигандов [119, 120]. Они обладают дышащими структурами, т. е. могут претерпевать обратимые структурные переходы. Настройку состава и пористости каркаса можно осуществлять варьированием природы катиона металла, линкера (так называемая премодификация), а также постмодификацией, когда уже готовый материал обрабатывают специальными реагентами с целью введения необходимых функциональных групп. Металл-органические каркасы находятся на границе микро- и мезопористости и характеризуются ультравысокими удельными площадями поверхности вплоть до $10\ 000\ \text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ [121].

Использование металл-органических каркасов в гетерогенном катализе весьма перспективно благодаря их упорядоченным пористым структурам и высоким значениям удельной площади поверхности, разнообразию топологий, равномерному распределению пор по размерам, наличию металлических центров и органических линкеров. Настройка размера и формы пор металл-органических каркасов не только открывает путь к субстратно-селективному катализу при минимальных ограничениях массопереноса, но также способствует получению ультрамалых частиц и препятствует их вымыванию.

Хотя узлы металл-органических каркасов зачастую содержат атомы кислорода, в терминологии исследователей данной темы узловые атомы не считаются модификацией, поскольку нет прямых подтверждений их влияния на катализическую актив-

ность инкапсулированных наночастиц, в частности, в селективном гидрировании ацетиленов и диенов. То же самое касается расположенных в узлах материалов катионов переходных металлов (Cr, Mn, Cu), которые способны проявлять синергическое действие, активируя молекулы субстрата, однако не влияют напрямую на геометрию и электронные свойства поверхности наночастиц. Не модифицированные функциональными группами металл-органические каркасы классов MOF, HKUST, MIL и UiO были использованы в качестве носителей для наночастиц палладия в гидрировании непредельных соединений. Следует отметить, что важную роль в синтезе катализаторов подобного рода играет метод инкапсуляции наночастиц.

Метод химического осаждения из газовой фазы использовали в работе [122] для внедрения ионов Pd^{2+} из прекурсора $Pd(\eta^3-C_3H_5)(\eta^5-C_5H_5)$ в структуру каркаса MIL-101(Cr) с последующим восстановлением металла в токе водорода. Содержание металла составило 0.6 мас%, средний размер частиц — 6.5 нм. Следует отметить, что средний размер частиц был значительно больше размера пор MIL-101(Cr) (1.2 нм), что авторы связывали с формированием одной частицы в нескольких соседних порах сразу. Катализатор $Pd@MIL-101(Cr)$ был испытан в гидрировании 2-бутин-1,4-диола при 50°C и 5 атм H_2 в водной среде. Конверсии субстрата в 93% удалось достигнуть за 5 ч (субстрат/Pd = 65 моль/моль), однако селективность по целевому продукту — 2-бутен-1,4-диолу — значительно снижалась после 3 ч реакции ввиду активного образования продукта полного гидрирования. Повышения селективности до 93% при полной конверсии субстрата удалось добиться при повышении температуры реакции до 70°C. Также катализатор демонстрировал стабильность в течение 5 циклов повторного использования.

Авторы [123] сначала синтезировали наночастицы палладия путем восстановления $Pd(NO_3)_2$ боргидридом натрия, причем для предотвращения агрегации образующихся наночастиц раствор $NaBH_4$ подавали в виде аэрозоля. Затем в получившийся раствор добавляли металл-органический каркас Zn-MOF-74. Частицы металла были равномерно распределены по поверхности носителя, их средний размер составил 2.5 нм при содержании металла 1.8 мас%. Полученный катализатор $Pd@Zn-MOF-74$ был испытан в гидрировании фенилацетилена (1 атм H_2 , 40°C, гексан, субстрат/Pd = 1100 моль/моль) и демонстрировал селективность по стиролу на уровне 92% даже после достижения полной конверсии субстрата (12 ч). Столь высокую селективность по целевому продукту

объясняли эффектом ионов цинка в узлах каркаса, способствующих адсорбции $C\equiv C$ -связи фенилацетилена. Высокой селективности по моноенам также удалось добиться в гидрировании 2-бутин-1,4-диола при использовании палладиевого катализатора на основе цинкодержащего каркаса MOF-5 в работе [124]. Однако авторы объясняли данную закономерность усилением адсорбции на координационных центрах каркаса не ацетиленового субстрата, а образующегося моноена, в результате чего замедлялась его изомеризация и полное гидрирование.

Также в качестве носителей для наночастиц палладия были испытаны металл-органические каркасы класса UiO с Hf и Zr в узлах материалов [125, 126] (рис. 6, *a, б*). Способ нанесения активной фазы определял ее морфологию и каталитические свойства в селективном гидрировании. Традиционный подход предполагает пропитку металл-органического каркаса раствором прекурсора палладия с его дальнейшим восстановлением. Морфология частиц в таком случае зависит главным образом от природы восстановителя: при использовании PEG-1500, менее активного агента, получали довольно крупные частицы в диапазоне 8–12 нм [125], а при использовании боргидрида натрия — размером 3.5 нм [126]; в обоих случаях частицы располагались на поверхности материала. Крупные частицы способствовали быстрому достижению полного превращения фенилацетилена (17 мин, 40°C, 1 атм H_2 , субстрат/Pd = 10 моль/моль), однако селективность по стиролу падала с ростом конверсии субстрата. Кроме того, активность катализатора снижалась с каждым новым циклом повторного использования. Стабилизация наночастиц на поверхности материала может быть обеспечена путем наращивания оболочки из такого же каркаса [126], не ограничивающей массопереноса молекул. Синтезированный таким образом катализатор $UiO-67@Pd@UiO-67$ демонстрировал высокую активность и селективность (100%-ная конверсия фенилацетилена была достигнута за 28 мин с сохранением селективности по стиролу на уровне 93% при 10°C, 5 атм H_2 , субстрат/Pd = 6500 моль/моль), которые сохранялись на протяжении 5 циклов повторного использования.

Наночастицы палладия могут быть синтезированы отдельно и затем внедрены в структуру материала. Достоинством данного подхода является получение частиц желаемой морфологии путем использования определенных реагентов и условий реакции. Так, в работе [127] коллоидные наночастицы палладия были получены путем восстановления в водной среде с использованием поливинилпирролидона как ста-

билизатора, их средний размер составлял 7.6 нм. Инкапсуляцию наночастиц осуществляли двумя способами. В случае Pd@UiO-66(Hf) их наносили на поверхность путем пропитки каркаса, таким образом, частицы оказывались закрепленными на поверхности материала (рис. 6, *в*). В другом случае каркас синтезировали сольвотермальным методом вокруг наночастиц (подход «бутылка вокруг корабля»), в результате получали катализатор Pd@UiO-66(Hf), у которого частицы располагались в структуре материала (рис. 6, *г*). Оба катализатора были испытаны в гидрировании фенилацетилена (80°C, NH₃·BH₃, диоксан, 1.48 мол% Pd). Pd@UiO-66(Hf) проявил большую активность [274.1 ч⁻¹ против 143.2 ч⁻¹ для Pd@UiO-66(Hf)], что обусловлено большей доступностью частиц. В то же время Pd@UiO-66(Hf) характеризовался более высокой селективностью по стиролу (93% против 84% при почти количественной конверсии), что может быть связано как с синергическим эффектом каркаса, так и с субстратной селективностью

[размер молекулы фенилацетилена — 6.7 Å — близок к размеру окна UiO-66(Hf) — 7 Å].

Металл-органические каркасы представляют собой класс материалов, настройку структуры и свойств которых можно осуществлять путем использования на стадии синтеза содержащих гетероатомы органических линкеров различного строения (стратегия премодификации). Таким образом можно не только регулировать размер пор, дополнительно стабилизировать активную фазу и проводить настройку ее электронных и геометрических параметров, но также повышать устойчивость самих каркасов в условиях повышенной температуры и влажности.

В качестве премодифицированных носителей для палладия в селективном гидрировании были использованы материалы различных типов, содержащие в структуре аминогруппы, фрагменты бипиридила, пироксида, пиразина или 2-метилимидазола. Для гибридных катализаторов подобного рода можно выделить следующие закономерности.

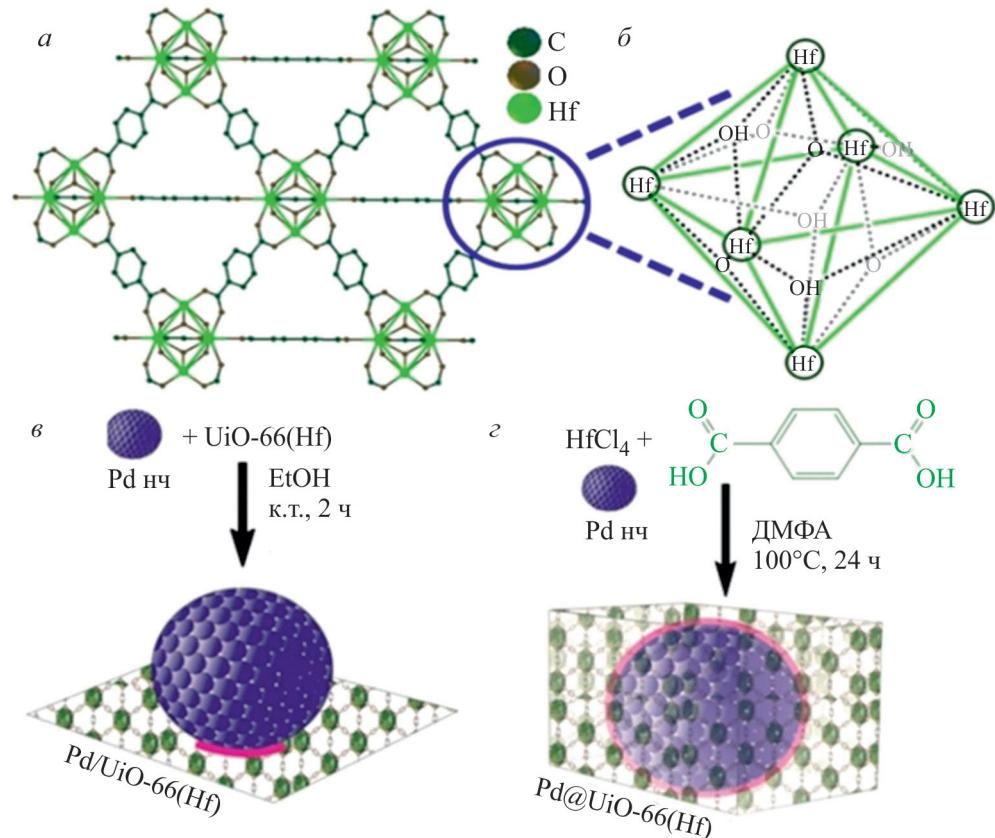


Рис. 6. Схематическое изображение каркаса UiO-66(Hf) (*а*), его вторичного строительного блока (*б*); синтеза катализаторов Pd@UiO-66(Hf) (*в*) и Pd@UiO-66(Hf) (*г*) [127].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 21.11.2024, © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

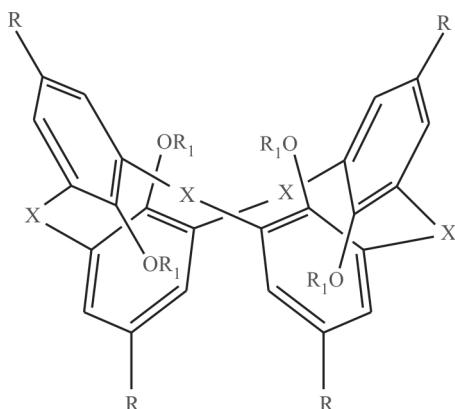
— Наличие азотсодержащих фрагментов в структуре способствует получению наночастиц палладия, равномерно распределенных по размерам и структуре материала, как в случае восстановления ионов металла в порах металл-органического каркаса [125, 128], так и при нанесении на поверхность материала синтезированных ранее частиц [126, 129].

— Функциональные группы в структуре каркасов способствуют снижению скорости гидрирования как ввиду их координации с частицами палладия, в результате чего блокируется часть активных центров на поверхности металла, так и из-за дополнительных ограничений массопереноса [125]. Заметную роль в данном случае играет топология металл-органического каркаса: из двух модифицированных аминогруппами катализаторов — 1%Pd/NH₂-MIL-101(Al) и 1%Pd/IRMOF-3 — более активным оказался последний, характеризующийся кубической топологией, способствующей свободной диффузии в его пористой структуре как прекурсора, так и реагентов [124].

— Повышению селективности по целевому мономеру способствуют материалы, в которых атомы азота функциональных групп содержат неподеленную пару электронов и за счет этого способны вступать в координационные взаимодействия с наночастицами палладия [124, 125]. В то же время металл-органические каркасы на основе пиридин-2,5-дикарбоксилатных и 2-метилимидазольных линкеров, гетероатом азота которых координирован с неорганическими строитель-

ными блоками, не отличаются высокой селективностью, поскольку такое взаимодействие препятствует их координации с наночастицами Pd [124, 128, 129].

Еще одной стратегией премодификации металл-органических каркасов является внедрение в их структуру на стадии синтеза «гостевых» молекул — каликс[4]аренов, ионных жидкостей и т. д. Молекулы каликс[4]аренов двух типов (К-I и К-II) были внедрены в структуру металл-органического каркаса MOF-5 (VII) [124]. Было показано, что в структуре композитного носителя K-I/MOF-5 по крайней мере 60% пространства пор оказалось занято «гостевыми» молекулами, что способствовало локализации наночастиц палладия на поверхности или в приповерхностном слое носителя и повышению активности 1%Pd/K-I/MOF-5 в гидрировании 2-бутил-1,4-диола относительно немодифицированного Pd/MOF-5 в мягких условиях (20°C, 1 атм H₂, субстрат/Pd = 3500 моль/моль). Для первого конверсия субстрата в 95% была достигнута за 17 мин с селективностью 95% по целевому олефину, а для второго — за 40 мин с селективностью 92%. В свою очередь 1%Pd/K-II/MOF-5 характеризовался еще более низкой активностью (конверсия 95% была достигнута за 54 мин с селективностью 97% по олефину), поскольку пространственно-затрудненный каликс[4]арен K-II локализовался в основном на поверхности каркаса, снижая доступность нанесенных наночастиц, а серосодержащие и нитрильные заместители в его структуре способствовали «отравлению» активных центров.



K-I: R₁ = CH₂COOH, X = CH₂
K-II: R = *t*-Bu, R₁ = CH₂CN, X = S

(VII)

В работе [130] синтезировали катализаторы Pd/MOF и Pd/MOF/IL на основе как немодифицированного металл-органического каркаса HKUST-1 [Cu₃(BTC)₂, BTC = бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота], так и его аналога, модифицированного в процессе синтеза трифторацетатом 1,1,3,3-тетраметилгуанидина (IL). Полученные системы были испытаны в гидрировании фенилацетилена в мягких условиях (атм. давление H₂, 30°C, субстрат/Pd = 1500 моль/

моль). Селективность по стиролу в случае Pd/MOF составила 99%, однако реакция протекала медленно: 83%-ная конверсия субстрата была достигнута за 12 ч. Столь малую активность связывали с агрегацией наночастиц палладия на поверхности материала, что может быть обусловлено как недостаточной стабилизацией металла структурой каркаса, так и крайне низкой скоростью его восстановления аскорбиновой кислотой.

В то же время конверсии фенилацетилена в 99% для Pd/MOF/IL удалось достичь за 40 мин (TOF = 2287 ч⁻¹), а селективность по отношению к стиролу составила 99%, что связывали как с лигандным эффектом азотсодержащей ионной жидкости, так и с высокой дисперсностью частиц палладия. Ионная жидкость взаимодействовала как с наночастицами Pd, так и с ионами Cu²⁺ в структуре MOF, с чем авторы связывали также улучшение стабильности катализатора, который сохранял активность и селективность на протяжении 5 циклов повторного использования.

Следует отметить, что на стадии синтеза металл-органических каркасов в их структуру может быть введен лишь ограниченный ряд функциональных групп, способных выдержать относительно жесткие условия сольвотермального синтеза (80–120°C), присутствие N,N-диметилформамида и N,N-диэтилформамида [131]. Использование стратегии постмодификации позволяет расширить круг фрагментов, которыми могут быть функционализированы MOF, и, таким образом, получать пористые материалы с богатым набором свойств и характеристик. Между тем примеров их использования в качестве носителей для наночастиц палладия в селективном гидрировании ацетиленов и диенов найдено не было.

Pd-Катализаторы на основе пористых органических полимеров

Еще одним перспективным классом носителей для наночастиц палладия являются пористые органические полимеры — материалы, синтезируемые исключительно из органических мономеров в ходе различных реакций полимеризации/кросс-сочетания и потому преимущественно состоящие из легких элементов: C, H, N, O, S [132, 133]. Их отличают высокие значения удельной площади поверхности, регулируемые геометрия и объем пор и высокая гидротермальная стабильность, обусловленная сильными ковалентными взаимодействиями частиц каркаса [134]. В зависимости от синтетических подходов, состава и строения пористые органические полимеры могут быть разделены на подклассы, включающие сверхсшитые полимеры, фенол-формальдегидные смолы, дендримерные матрицы, сопряженные микропористые полимеры, а также пористые ароматические каркасы, ковалентные органические каркасы и пористые органические клетки.

Сверхсшитые полимеры. Одними из первых среди пористых органических полимерных носителей были получены сверхсшитые полистиролы [135]. Для синтеза данного типа полимеров прекурсоры (линейные

или с низкой степенью сшивки) смешивают в термодинамически совместимом («хорошем») растворителе (чаще всего 1,2-дихлорэтане) до набухания, благодаря чему между полимерными цепями образуется свободный объем. Затем для образования сшивок к смеси добавляют катализаторы (кислоты Льюиса — SnCl₄, FeCl₃, AlCl₃) и (или) дополнительные сивающие агенты, причем полимерные цепи должны оставаться в набухшем состоянии. После вакуумирования материала из пространства, которое было занято растворителем, формируются микропоры. В результате образуются крайне жесткие полимерные системы, характеризующиеся высокими удельными площадями поверхности (600–2000 м²·г⁻¹).

Наиболее быстрым способом получения сверхсшитого полистирола остается реакция Фриделя–Крафтса, при использовании которой расположение сшивок оказывается случайным [136]. Широкое разнообразие доступных для синтеза мономеров ароматического ряда дает возможность контроля размера пор и площади поверхности материалов. В качестве сивающих агентов могут быть использованы дихлорэтан, диметоксиметан, тетрахлорметан, дихлорксилолы. В ходе синтеза может быть достигнута крайне высокая плотность сшивки (даже превышающая 100%), в связи с чем выбор исходных веществ и условий проведения реакции играет решающую роль, поскольку при осуществлении синтеза в неверно оптимизированной системе возможно образование плотного непористого материала. Сверхсшитые полистиролы привлекают внимание исследователей в качестве носителей для наночастиц переходных металлов ввиду их высокой химической, термической и механической стабильности, развитой пористости и коммерческой доступности. Поскольку сверхсшитые полистиролы содержат в структуре одновременно микро-, мезо- и макропоры, существует возможность контроля размера наночастиц, формирующихся в порах, массопереноса реагентов и субстратной селективности.

В литературе описаны системы на основе наночастиц палладия [137], иммобилизованных в поры коммерчески доступного сверхсшитого полистирола MN270, которые были испытаны в реакции селективного гидрирования ацетиленовых спиртов — дегидролиналоола, дегидроизофитола и диметилэтинилкарбинола. Был синтезирован ряд катализаторов с содержанием металла 5, 3, 1, 0.3 и 0.1 мас%. Показано, что распределение наночастиц палладия по размеру зависит от содержания металла. Катализатор MN270/Pd-5% содержал как малые частицы со средним размером 8.4 ± 0.8 нм, так и более

крупные диаметром до 25 нм. Размер наночастиц в образцах MN270/Pd-3% и MN270/Pd-1% составил 34.9 ± 3.7 и 31.9 ± 3.4 нм соответственно. Снижение содержание палладия до 0.3 и 0.1 мас% способствовало уменьшению среднего размера наночастиц до 22.2 ± 1.5 и 6.9 ± 1.0 нм соответственно. Наличие во всех образцах наночастиц большого размера авторы связывали с высокой гидрофильностью прекурсора Na_2PdCl_4 , равномерное распределение которого в структуре гидрофобного MN270 было затруднено. Из всех изученных в работе катализаторов наивысшую активность проявил MN270/Pd-0.1%, что авторы объясняли наличием в его структуре малых частиц, характеризующихся высоким содержанием активных центров. Кроме того, наблюдали зависимость активности катализатора от размера субстрата: с уменьшением размера молекулы активность возрастила. При этом для всех катализаторов и субстратов селективность по целевым олефинам сохранялась на уровне 95–98%, а активность была в 2–4 раза выше, чем для промышленных катализаторов на основе Al_2O_3 и CaCO_3 .

В дальнейших исследованиях авторы также установили зависимость активности Pd-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола от природы растворителя [138] и пористости носителя [139]. Активность катализаторов зависела от размера наночастиц, который в свою очередь определялся распределением пор по размерам. Наличие в структуре носителя открытых макропор способствовало интенсивной миграции наночастиц к поверхности носителя и их агрегации. Растворитель в свою очередь оказывал значительное влияние на производительность катализатора. Так, в случае полярных растворителей активность катализатора 0.2%Pd/MN270 (60°C , 3 атм H_2) в гидрировании 2-метил-3-бутен-2-ола изменялась в ряду $i\text{-PrOH} > \text{EtOH} > \text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$, а для неполярных — циклогексан $> >$ октан \geq гексан $>$ гептан, при этом последовательность по селективности относительно 2-метил-3-бутен-2-ола была практически противоположной: гексан $>$ гептан $>$ октан $>$ циклогексан. Был сделан вывод, что активность катализатора зависела преимущественно от взаимодействий растворитель–палладий: с уменьшением силы адсорбции растворителя на металле активность возрастила. Наивысшей селективности по 2-метил-3-бутен-2-олу (99.6%) удалось достичь при использовании толуола.

В ряде работ [140–143] палладиевые катализаторы на основе модифицированных сульфо- и аминогруппами сверхсшитых полистиролов MN500 и MN100 использовали в селективном гидрировании различ-

ных непредельных соединений, включая фенилацетилен и 2-метил-3-бутен-2-ол. Функционализация исходного немодифицированного материала MN270 ведет к снижению значения его удельной площади с 1373 до 539 и $724 \text{ m}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для MN500 и MN100 соответственно. Между тем, поскольку сверхсшитые полистиролы характеризуются широким распределением пор по размерам, авторы работ не отмечали значительного вклада в протекание реакций диффузионных ограничений, создаваемых группами $-\text{NH}_2$ и $-\text{SO}_3\text{H}$. Также было показано, что введение функциональных групп в отличие от природы восстановителя не оказывало влияния на размер частиц (для подобных материалов составляющий обычно 1.5–5 нм), что связано с формированием частиц преимущественно в мезопорах.

Сравнение активности катализаторов 0.5%Pd/MN270, 0.5%Pd/MN100 и 0.5%Pd/MN500 осуществляли в реакции гидрирования 2-метил-3-бутен-2-ола. Активность катализаторов изменялась в ряду $0.5\% \text{Pd/MN270} > 0.5\% \text{Pd/MN100} > 0.5\% \text{Pd/MN500}$. Системы 0.5%Pd/MN100 и 0.5%Pd/MN500 характеризовались индукционным периодом на начальных временах реакции, который авторы связывали с постепенным восстановлением в ходе реакции палладия, образовавшего комплексы с функциональными группами носителя. В случае 0.5%Pd/MN500 авторы в качестве причины также указывали частичное отравление палладия образующейся *in situ* в ходе восстановления сульфогрупп серой. Катализатор 0.5%Pd/MN100 проявил наивысшую селективность по 2-метил-3-бутен-2-олу (99%) и сохранял ее на уровне 96–98% даже при высоких значениях конверсии исходного субстрата на протяжении 3 циклов повторного использования (1 атм H_2 , 90°C). Катализатор 1%Pd/HPS-NR₂ на основе материала, аналогичного MN100, также проявил высокую активность в гидрировании фенилацетиlena: полная конверсия субстрата в толуоле была достигнута за 20 мин, селективность по стиролу составила 88% (1 атм H_2 , 90°C , субстрат/Pd = 5000 моль/моль). Было показано, что повышение температуры соответствует более высокому выходу целевого олефина.

Создание трехмерной структуры в случае сверхсшитых полимеров возможно также за счет использования в реакции Фриделя–Крафтса мономеров с тетраэдрической структурой, например производных тетрафенилметана. Так, в работе [144] на основе 4-тритиланилина и диметоксиметана в присутствии FeCl_3 был синтезирован микро-мезопористый сшитый полимер PP-3, структурно напоминающий полые трубы.

Таким образом, функционализация носителя осуществлялась уже на стадии синтеза носителя. Наличие в его структуре микропор и аминогрупп способствовало формированию и стабилизации равномерно распределенных наночастиц палладия со средним размером 3.7 нм, в то время как мезопоры обеспечивали свободный массоперенос молекул. Полученный катализатор Pd@PP-3 был испытан в селективном гидрировании различных α,β -непредельных соединений в диапазоне температур 25–100°C и давлений 10–20 атм H₂ и демонстрировал высокую активность и селективность по продуктам гидрирования связей C=C. Например, в гидрировании коричного альдегида полная конверсия субстрата была достигнута за 25 мин, селективность по β -фенилпропионовому альдегиду составила 94%. Также катализатор демонстрировал сохранение активности на протяжении 5 циклов повторного использования с падением селективности всего лишь на 5%.

В качестве префункционализированных мономеров для синтеза сверхсшитых полимеров также могут быть использованы ионные жидкости, в частности содержащие имидазол [145, 146]. Данные молекулы известны своей способностью к сильному комплексообразованию с атомами переходных металлов, что делает полимерные ионные жидкости на их основе эффективными носителями и стабилизаторами наночастиц. Между тем данные материалы характеризуются низкими удельными площадями поверхности, неупорядоченными структурами и ограниченной термической стабильностью, в связи с чем сшивка полимерных цепей представляется перспективным способом решения данных проблем. Так, в работе [145] был синтезирован материал на основе имидазолий тетрахлорпалладата, диметоксиметана и толуола, который помещали в реакционную смесь без предварительного восстановления. Полученный катализатор использовали в жидкофазном гидрировании фенилацетилена до стирола (35°C, атм. давление H₂, 10 мл этанола, субстрат/Pd = 420 моль/моль), где он демонстрировал селективность на уровне 95% даже при практически полном превращении субстрата, а также сохранение активности на протяжении 5 циклов повторного использования. Подобный подход был также использован в работе [146], однако в качестве мономера авторами был выбран дивинилимидазолий бромид, а полимеризацию осуществляли не по реакции Фриделя–Крафтса, а путем свободнорадикальной полимеризации, индуцированной азобisisизобутиронитрилом. Нанесение палладия осуществляли комбинацией методов ионного обмена и испарения аммиака с последующим восстановлени-

ем NaBH₄. Наивысшую активность в жидкофазном гидрировании фенилацетилена (комн. температура, атм. давление H₂, 1 ммоль суб., 0.5 мол% Pd, 4 мл CH₃CN) демонстрировал катализатор Pd/IPP-AE-3, содержащий 3 мас% Pd: конверсия субстрата 98% была достигнута за 5 ч с сохранением селективности по стиролу на уровне 99%. Данный катализатор также сохранял активность на протяжении 5 циклов повторного использования.

Дендримерные матрицы. В отдельный класс полимерных носителей можно выделить материалы на основе дендримеров — симметричных макромолекул, обладающих регулярной разветвленной структурой, содержащей ядро, повторяющиеся фрагменты-ветви и периферийные группы [147–149]. Дендримеры нулевого поколения (G0) имеют одну точку ветвления в каждом фрагменте, первого поколения (G1) — две точки ветвления и так далее; внешний слой дендримера образован поверхностными функциональными группами. Наиболее известными системами являются полипропилиминные (PPI) [150, 151] и полиамиодаминные (PAMAM) дендримеры [152].

Катализаторы на основе наночастиц палладия и дендримеров получают путем обработки последних солями металла с последующим восстановлением избытком боргидрида натрия в воде или спирте [148, 153]. Главными достоинствами использования дендримеров в качестве носителей для наночастиц являются [147]:

- возможность сорбции определенного количества металла за счет его координации гетероатомами в узловых и терминальных положениях;
- контроль размера наночастиц и их стабилизация за счет координации по внутренним функциональным группам дендримера;
- контроль субстратной селективности путем выбора поколения дендримера и (или) модификации концевых групп, определяющих растворимость дендримера и сродство к субстрату.

Известно, что природа дендримера оказывает существенное влияние на селективность Pd-содержащих катализаторов в селективном гидрировании алкинов и диенов. Например, при использовании в качестве носителей для наночастиц палладия полиарилэфирных или полиарилсложноЭфирных дендримеров тройные и сопряженные двойные связи претерпевают исчертывающее гидрирование [154, 155]. Между тем алкины и диены можно селективно гидрировать в соответствующие моноены в присутствии Pd-катализаторов на основе триазолсодержащих, PAMAM и PPI дендримеров. При этом селективность реакции возрастает с ростом поколения дендримера,

что связано с усилением влияния донорных третичных аминогрупп в узлах, определяющих электронные и геометрические параметры активных центров и, как следствие, адсорбцию субстратов и промежуточных продуктов реакции [81, 156, 157]. Но следует отметить, что распределение продуктов селективного гидрирования алкинов и в большей степени диенов зависит также от структуры субстрата (включая доступность непредельных связей) и его электронных свойств (присутствие донорных или акцепторных групп). В случае стерически затрудненных субстратов с ростом поколения дендримера может наблюдаться снижение конверсии (отрицательный дендритный эффект) [72, 158].

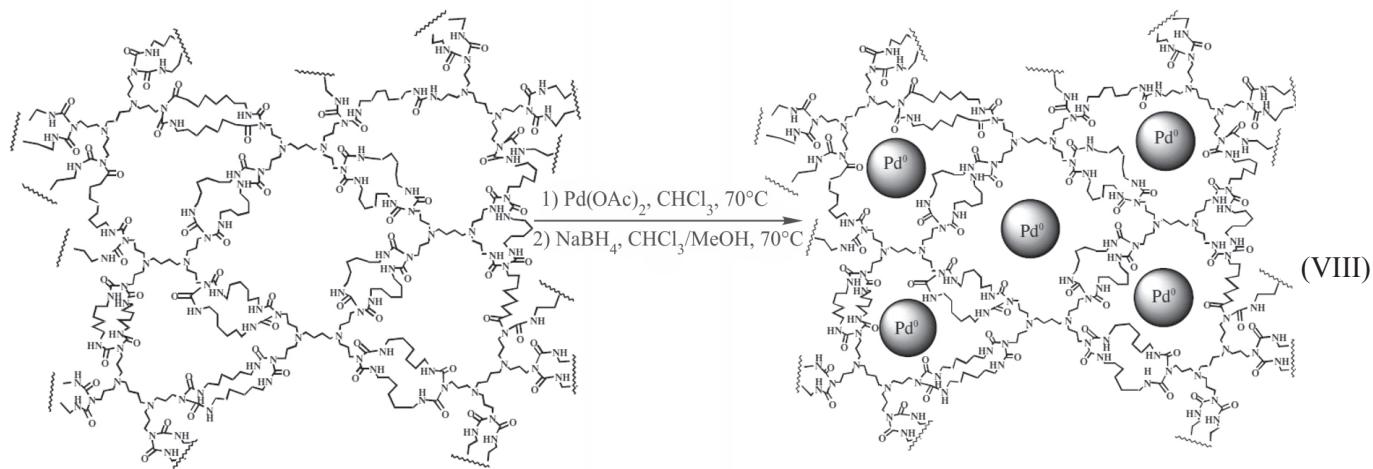
Хотя гомогенные катализаторы на основе дендримеров проявляют необыкновенно высокую активность и селективность, следует отметить, что их хранят и используют преимущественно в качестве коллоидных растворов, которые претерпевают постепенную дезактивацию в результате вымывания либо высаживания металла из матрицы дендримера [159, 160]. Следует также принять во внимание

трудоемкость процесса выделения гомогенных катализаторов на основе дендримеров из реакционной смеси, потому для решения данных проблем прибегают к гетерогенизации дендримеров. Существует два подхода к реализации данной стратегии:

— иммобилизация дендритных катализаторов на поверхности гетерогенных носителей — силикатов, полимеров, углеродных материалов;

— сшивка дендримеров с использованием ионов металлов, би- и трифункциональных агентов, полимеров и т. д. (VIII).

Для стабилизации наночастиц палладия в селективном гидрировании наибольшее распространение получили носители, синтезированные путем ковалентной сшивки дендримеров с использованием диэпоксидов, диизоцианатов, полиангидридов карбоновых кислот либо политиофенов [161]. Поскольку в результате сшивки формируется трехмерная структура, определяющая как массоперенос субстратов и реагентов, так и морфологию наночастиц палладия, важную роль наряду с поколением дендримера играют размер и жесткость линкера.



Впервые данный подход был реализован в работах [31, 81, 162, 163], где был предложен синтез сшитых дендримерных материалов на основе PPI и РАМАМ дендримеров и диизоцианатов различного размера и жесткости. В подобных системах амино-, амино- и (или) гидроксильные группы способствуют эффективному связыванию ионов металлов и, как следствие, иммобилизации наночастиц металлов в трехмерную полимерную матрицу, состоящую из фрагментов дендримеров в узлах, связанных ребрами диуретана или аминоэтанола. Свойства полученных катализаторов: средний размер частиц, каталитическая активность и селективность — сильно зависели не только от природы и поколения дендримера, но

и от размера, жесткости и полярности сшивающих агентов, а также от условий нанесения металла.

Полученные гибридные материалы были испытаны в гидрировании непредельных соединений ($50\text{--}90^\circ\text{C}$, $10\text{--}30$ атм H_2) и обеспечивали селективное превращение алкинов и диенов в соответствующие моноены. Активность катализатора зависела от природы дендримера: так, катализатор на основе наночастиц палладия, иммобилизованных в структуру PPI дендримеров, сшитых посредством 4,4'-(3,3'-диметокси)дифенилизоцианата (DMDPDI), проявил более высокую активность и селективность в гидрировании фенилацетилена и сопряженных диенов по сравнению с подобной системой на основе

РАММ дендримеров (80°C, 30 атм H₂, субстрат/Pd = 6000 моль/моль) [81, 162].

Для катализаторов на основе сшитых дендримеров следует отметить заметную конкуренцию между стерическими и электронными факторами. Чаще всего каталитическая активность снижается с ростом размера субстрата и поколения дендримера или при использовании линкера меньшего размера для сшивки, например, толуол-2,4-диизоцианата (TDI) вместо метилен-бис(*n*-фенилендиизоцианата) (MPDI). В то же время наличие сильных +I- или +M-заместителей в структуре субстрата или его соответствие размеру пор полимерной матрицы усиливает каталитическую активность. Положительный дендритный эффект, проявляющийся в повышении скорости реакции и селективности с увеличением поколения дендримера, наблюдался в гидрировании фенилацетилена в присутствии Pd-катализаторов, инкапсулированных в матрице на основе PPI дендримеров, сшитых относительно длинными и гибкими линкерами, например гексаметилендиизоцианатом или триглицидиловым эфиром глицерина, что скорее всего связано с усилением стабилизации и более эффективным электронным насыщением наночастиц палладия большим количеством аминогрупп в случае PPI дендримеров третьего поколения [31, 162].

Использование полимерных темплатов на стадии синтеза сшитой дендримерной матрицы наряду с использованием объемного диметоксибифенилдиизоцианата (DMDPDI) с жесткой структурой способствует получению материалов с большим объемом пор. Это в свою очередь ведет к формированию наночастиц палладия с диаметром около 5 нм, обладающих иными электронными характеристиками [31, 81]. Таким образом, на основе PPI дендримеров был получен катализатор гидрирования фенилацетилена *meso*-G3-DMDPDI-Pd, для которого выход стирола оставался на уровне 95–96% даже при полной конверсии субстрата (субстрат/Pd = 13 000 моль/моль, 30 атм H₂, 1 ч). Кроме того, данная система демонстрировала сохранение активности на протяжении 8 циклов повторного использования [31].

Ковалентные органические каркасы и пористые органические клетки. Ковалентные органические каркасы (Covalent Organic Frameworks, COFs) представляют собой класс пористых органических полимеров, синтез которых осуществляется за счет реакций конденсации [164]. Основное их отличие заключается в кристаллических структурах, получаемых в ходе обратимой конденсации молекул-мономеров и связывающих их линкеров, при которой в отличие от необратимых реакций происходит устранение дефек-

тов и образование высокоупорядоченной структуры. Если неорганические цеолиты можно считать первым поколением пористых кристаллических материалов, а металл-органические каркасы с их контролируемой в соответствии с принципом ретикулярной химии пористостью — вторым, то представленные в 2005 г. группой проф. Яги ковалентные органические каркасы, состоящие из органических мономеров определенного строения, организованных в 2D или 3D структуры, — это третье поколение кристаллических носителей [165, 166].

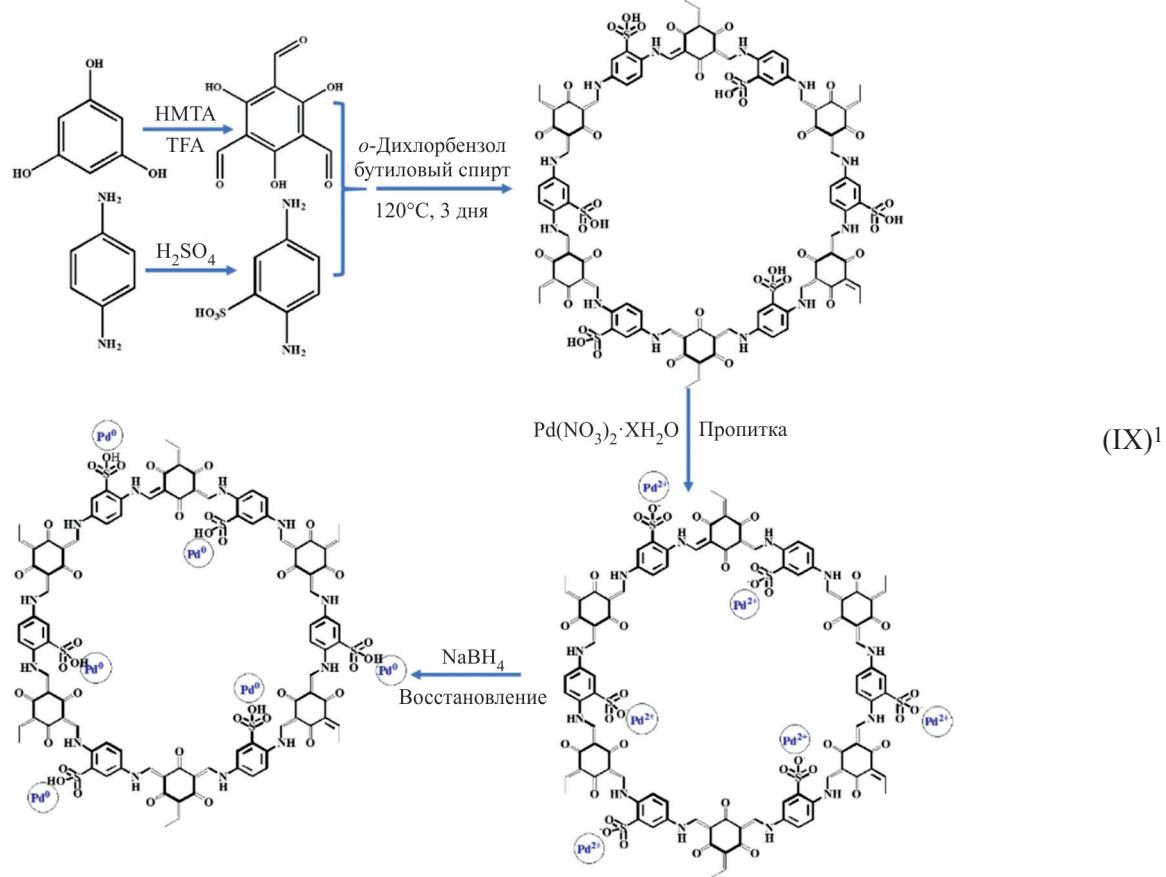
Ковалентные органические каркасы характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности и степени кристалличности, развитой контролируемой пористостью, а также химической и термической стабильностью [167]. Широкий выбор доступных мономеров различного размера и строения позволяет получать каркасы с топологией, размером пор, физико-химическими характеристиками поверхности и структурными модификациями, специально подобранными для определенной области применения — сорбции/разделения газов, сенсоров, гетерогенного катализа.

Использование ковалентных органических каркасов в качестве носителей для наночастиц металлов открывает путь к созданию гибридных катализаторов гидрирования непредельных соединений, отличающихся высокой селективностью. Она может достигаться, с одной стороны, благодаря настройке молекулярно-ситовых свойств каркаса, а с другой — путем контроля содержания и расположения в его структуре функциональных групп, обеспечивающих необходимые электронные и геометрические характеристики поверхности активной фазы и ее стабилизацию. Функциональные группы (сульфо-, тиоэфирные, карбонильные и др.) могут быть введены в структуру используемых в синтезе материалов мономеров (премодификация) либо путем функционализации уже сформированной структуры (постмодификация).

Так, были разработаны [168, 169] палладиевые катализаторы на основе ковалентного органического каркаса COF-SO₃H (IX). Исследуемый материал был синтезирован из префункционализированных мономеров 2,4,6-тригидроксибензол-1,3,5-трикарбальдегида и 2,5-диаминобензолсульфокислоты и характеризовался кристаллической структурой с упаковкой слоев типа АВ и расстоянием между ними 3,4 Å. Нанесение металла осуществляли путем пропитки носителя нитратом палладия с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия, в результате чего получали равномерно распределенные по поверхности

носителя наночастицы со средним размером 2.6 нм при ультрамалом содержании металла 0.4 мас%. Полученный катализатор Pd/COF-SO₃H был испытан в селективном гидрировании ряда непредельных соединений — фенилацетилена, октина-1 и октина-4, гексина-1, пентина-2 — в мягких условиях (1 атм H₂, 25°C). Для всех субстратов практически полная конверсия была достигнута за довольно короткое время (15–90 мин) с сохранением селективности на уровне

92–98% (субстрат/Pd = 1800 моль/моль). Интересно отметить, что гидрирование внутренних алкинов и фенилацетилена проходило быстрее, несмотря на большие стерические ограничения, обусловленные их структурой. Катализатор Pd/COF-SO₃H также демонстрировал стабильность в гидрировании фенилацетилена на протяжении 5 циклов повторного использования с сохранением селективности на уровне 93%.



Важное значение имеет также природа ковалентных связей — имино, амидо-, тиоэфирных и других, образуемых между мономерами в процессе синтеза ковалентного органического каркаса, поскольку они также способствуют контролю морфологии и катализитических параметров активной фазы катализатора [164]. Так, в работе [170] одновременное введение в структуру материала COP гетероатомов N и S достигалось за счет использования цианурхлорида — производного 1,3,5-триазина — и 4,4'-тиобисфенилмеркаптана с образованием сульфидных связей между ними. Pd-Катализатор Pd/COP был получен путем пропитки полимера раствором Pd(acac)₂ в те-

трагидрофуране с дальнейшим восстановлением в токе водорода, средний размер частиц составил 2.0 нм. Атомы Pd были преимущественно координированы атомами серы, а не азотом триазиновых колец. Также интересно отметить, что Pd/COP не сорбировал водород на поверхности частиц Pd (H/Pd << 0.01), что подтверждает отравление поверхности палладия атомами серы. Несмотря на это, Pd/COP демонстрировал высокую конверсию и селективность (95 и 91% соответственно) в жидкофазном гидрировании фенилацетилена (30°C, 10 атм H₂, субстрат/Pd = 3500 моль/моль), а также сохранял данные показатели на протяжении 5 циклов повторного использования. Авторы отмечали, что адсорбция алкина на поверхности палладия способствовала «кооперативной» адсорбции водорода, что и обеспечивало протекание реакции. В то же

¹ Разрешение на публикацию получено 20.11.2024, © 2015 American Chemical Society.

время селективность катализатора была обусловлена разницей между силой адсорбции серосодержащих фрагментов, алкинов и алkenов, которая изменялась в ряду алкин > сульфид > алкен.

Несмотря на преимущества метода премодификации, включающие в себя сохранение удельной площади поверхности материала и меньший вклад функциональных групп в диффузионные ограничения структуры каркаса ввиду их более упорядоченного расположения, у него есть и ряд ограничений [54]. Так, префункционализированные мономеры сложнее синтезировать, введение крупных заместителей может нарушить кристаллическую структуру, а многие функциональные группы требуют защиты на время синтеза. Исходя из этого, постсинтетическая обработка COF представляет собой платформу для введения в структуру носителей более широкого круга функциональных групп. Хотя в настоящее время изучается возможность использования постмодифицированных COF в сорбции и разделении газов [171], различных областях катализа [52] и сорбции ионов тяжелых металлов [172, 173], примеров их применения в качестве носителей для наночастиц Pd в реакции гидрирования ацетиленов и диенов найдено не было.

Среди кристаллических носителей внимание исследователей в последние годы привлекли также пористые органические клетки — материалы с высокими значениями удельной площади поверхности (вплоть до $5000 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$) и регулируемыми полостями (обычно до 2 нм). Данные характеристики делают их перспективными для стабилизации ультрамалых наночастиц (размером до 1 нм). Как и для других пористых органических материалов, для них существует возможность пре-, постмодификации и совмещения двух данных подходов.

Так, в работе [174] путем конденсации 1,3,5-бензолтрикарбоксилата и (1R, 2R)-диаминциклогексана в среде трифтормукусной кислоты с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия были синтезированы пористые органические клетки RCC3, которые затем обрабатывали ацетоном либо формальдегидом с получением молекул-клеток AT-RCC3 и FT-RCC3 соответственно. Результаты ^{13}C ЯМР показали, что в молекуле RCC3, содержащей шесть фрагментов диамина, с ацетоном реагировал один из них, в то время как с формальдегидом — все шесть. Полученные материалы отличались эффективным диаметром «окна» кристаллической структуры и объемом тетраэдра, которые составляли 7 \AA и 66.2 \AA^3 для RCC3, 6.7 \AA и 60.1 \AA^3 для AT-RCC3 и 4.0 \AA и 50.5 \AA^3 для FT-RCC3. На основе синтезированных носителей методом

влажной пропитки с последующим восстановлением были получены палладиевые катализаторы селективного гидрирования соединений ацетиленового ряда.

Структурные характеристики материалов определяли средний размер формирующихся при синтезе катализатора частиц: в случае Pd@RCC3 он составил 0.73 нм, для Pd@AT-RCC3 — 0.68 нм, а для Pd@FT-RCC3 — 0.43 нм. Для всех катализаторов содержание Pd составило ~ 1.75 мас%. Полученные системы были испытаны в селективном гидрировании фенилацетиlena (1 атм H_2 , 25°C , этанол, субстрат/Pd ~ 3000 моль/моль). Хотя для всех систем полная конверсия субстрата была достигнута за 20 мин, авторы работы отмечали влияние размерного эффекта на их селективность по стиролу. Для катализатора на основе исходного материала Pd@RCC3 она составила 93%, для модифицированного ацетоном Pd@AT-RCC3 — 96%, а для содержащего формальдегид Pd@FT-RCC3 — 98%. Данную закономерность авторы связывали с более слабой адсорбцией фенилацетиlena на поверхности частиц меньшего размера.

Сопряженные микропористые и пористые ароматические каркасы. Помимо реакции Фриделя–Крафтса и различных вариантов поликонденсации пористые органические каркасы могут быть также получены путем необратимых реакций кросс-сочетания: Соногаширы–Хагихары, Ямamoto, Сузуки–Мияуры. Образующиеся в результате материалы характеризуются аморфными структурами, высокими значениями удельной площади поверхности, термической и механической стабильностью.

Одним из примеров подобных материалов являются сопряженные микропористые поли(арилен-этиниловые) сетчатые полимеры, иначе известные как сопряженные микропористые полимеры (Conjugated Microporous Polymers, CMPs) [175, 176]. Их синтез чаще всего осуществляют по реакции кросс-сочетания Соногаширы–Хагихары с использованием в качестве узловых мономеров молекул с тремя и более заместителями, например 1,3,5-замещенных бензолов, которые связывают между собой жесткими линкерами вроде 1,4-замещенных бензолов [177]. В отличие от пористых материалов, образованных упакованными полимерными цепями, пористость CMP обусловлена наличием пустот между молекулами мономеров, которые расходятся в двух или трех измерениях. Хотя использование узловых мономеров с тремя заместителями теоретически дает возможность получать 2D структуры типа «пчелиных сот», довольно распространенные для ковалентных органических и металл-органических каркасов, методы атомистического моделирования демонстрируют,

что для СМР наиболее энергетически стабильной структурой является неупорядоченный 3D каркас. Пористость материалов данного типа можно регулировать путем использования исходных молекул-монамеров определенного размера и геометрии, для 3D каркасов удельная площадь поверхности варьируется в диапазоне $500\text{--}850\text{ m}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

В работе [178] исследовали Pd-катализаторы на основе материалов СМР-1 и СМР-2, синтезированных кросс-сочетанием Соногаширы-Хагихары из 1,3,5-триэтилбензола и 1,4-дииодбензола либо 4,4'-диодобифенила соответственно. Использование линкеров различного размера не оказывало значительного влияния на средний размер формирующихся в порах материалов частиц. Однако он зависел от способа восстановления металла и после прокаливания в инертной атмосфере составил 1.6 ± 0.4 нм, а после восстановления в токе H_2 — 3.5 ± 0.8 нм. Методом EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure — протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) также установили наличие большого количества кластеров Pd_{13} . Полученные катализаторы исследовали в селективном гидрировании 4-нитrostирола и N-бензилиденанилина (5 атм H_2 , 100°C , толуол, 1 мол% Pd). Pd/СМР-1- H_2 проявлял более высокую активность и селективность в гидрировании ненасыщенных углеродных связей по сравнению с Pd/СМР-1- N_2 , что связывали с большим размером частиц Pd для первого. Катализаторы Pd/СМР-1- H_2 и Pd/СМР-2- H_2 проявили примерно одинаковую активность в указанных реакциях, что объясняли схожей для обоих образцов морфологией частиц.

Материал с трехмерной структурой на основе тетраэдрического мономера 1,3,5,7-тетракис-(4-иодофенил)адамантана и 4,4'-диэтилбифенила был синтезирован авторами [179] и использован в каче-

стве носителя для наночастиц палладия в реакции восстановления нитrostирола. Материал содержал в своей структуре как микропоры размером 0.8 нм, так и мезопоры размером 4.2 нм, в связи с чем наблюдали формирование частиц размером как менее 1 нм, так и около 4 нм. Катализатор 0.5%Pd/COF проявил высокую активность и селективность в гидрировании 4-нитrostирола до 4-этилнитробензола: полная конверсия субстрата при 90°C , 30 атм H_2 и отношении субстрат/Pd = 143 моль/моль была достигнута за 1 ч, а 100%-ная селективность сохранялась на протяжении 24 ч. Также была показана возможность повторного использования катализатора на протяжении 10 циклов.

В 2009 г. группой проф. G. Zhu был получен новый класс пористых органических материалов — пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAF) — полимеры, состоящие из ковалентно связанных бензольных колец [180]. От предшественников их отличают высокие значения площади поверхности, обусловленные использованием тетраэдрических мономеров и сравнимые с таковыми для кристаллических структур COF и MOF. Полученный исследователями по реакции кросс-сочетания Ямamoto на основе *тетракис*-(4-бромфенил)-метана материал PAF-1 характеризовался трехмерной структурой и значением S_{BET} , равным $5600\text{ m}^2\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 7, *а*). Хотя молекулярный дизайн PAF-1 был основан на модели алмаза (рис. 7, *б*), использование необратимой реакции кросс-сочетания ведет к формированию аморфного материала. Возможность тонкой настройки структурных характеристик PAF за счет подбора мономеров с определенной геометрией и гибких протоколов синтеза делает их перспективными материалами для использования в качестве носителей для гетерогенного катализа [181].

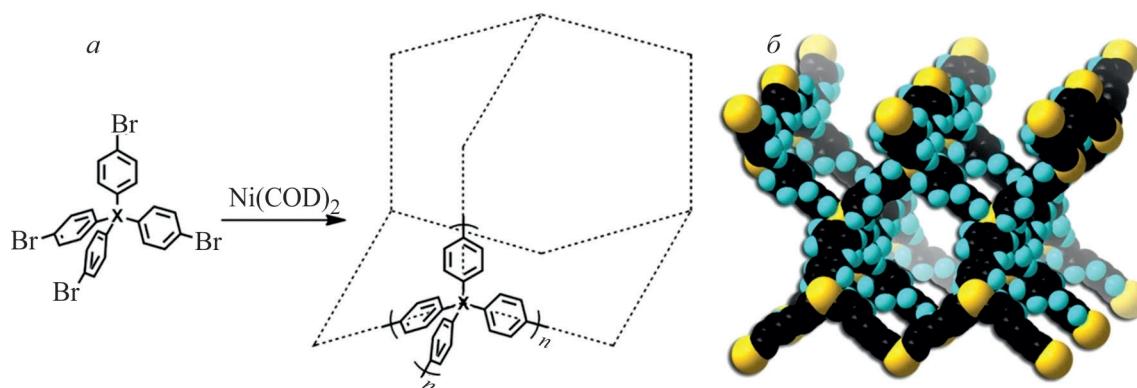
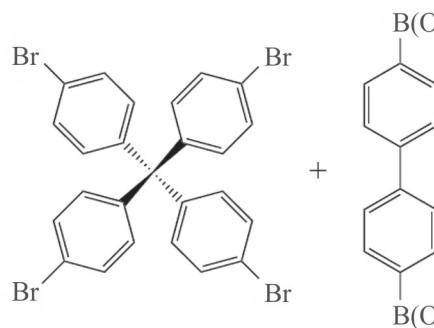


Рис. 7. Схема синтеза материала PAF-1 (*а*) и его теоретическая структура (*б*) [182].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 21.11.2024, © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

В работе [183] пористый ароматический каркас PAF-30 синтезировали по реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияуры между *тетракис*-(4-бромфенил)метаном и 1,4-фенилдигорной кислотой (X). Синтезированный на его основе палладиевый катализатор отличало равномерное распределение частиц металла на поверхности материала, их средний размер составил 3.2 ± 0.6 нм, что соотносится со средним размером пор в материале (3.5 нм) и свидетельствует об их внедрении в структуру каркаса.



Полученный катализатор 5%Pd–PAF-30 испытывали в селективном гидрировании ряда ацетиленов и диенов, где он проявил высокую активность и селективность по целевым олефинам на уровне 97–98% (10 атм H_2 , 60°C, субстрат/Pd = 27 000 моль/моль). Было показано, что активность катализатора зависит от структуры используемого субстрата — длины цепи, наличия объемных и донорно-акцепторных заместителей, возможности π – π стекинговых взаимодействий с носителем.



В дальнейшем цикле работ [22, 55, 184] теми же авторами был получен ряд аминосодержащих пористых ароматических каркасов с использованием различных подходов модификаций (рис. 8). Настройку характе-

ристик пористой структуры осуществляли прежде всего варьированием длины линкера между узловыми атомами углерода тетрафенилметановых фрагментов: PAF-20 характеризовался наличием трех колец в ребре,

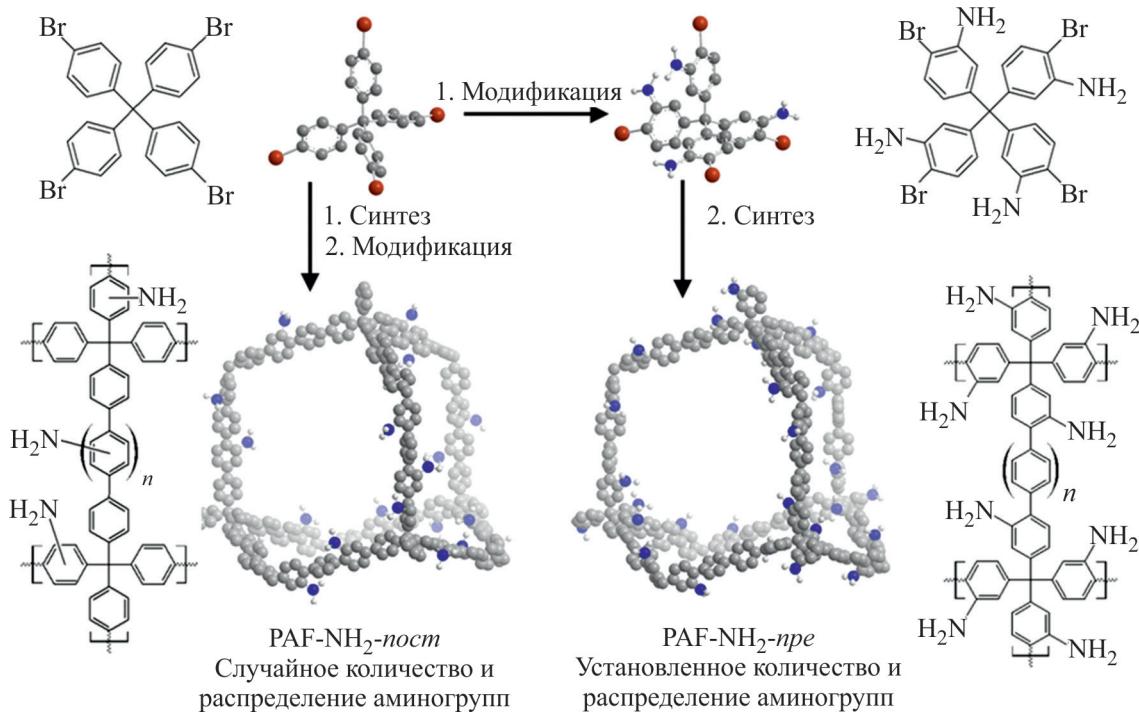


Рис. 8. Схема синтеза пористых ароматических каркасов, модифицированных аминогруппами.

n — количество бензольных колец в использованной дигорной кислоте. Для материалов серии PAF-20 $n = 1$, а для PAF-30 — $n = 2$ [22].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 21.11.2024, © 2021 Elsevier B.V.

а PAF-30 — четырех. По стратегии постмодификации, подразумевающей функционализацию исходных материалов PAF-20 или PAF-30, были получены каркасы PAF-20-NH₂-*пост* и PAF-30-NH₂-*пост*. Для синтеза материалов PAF-20-NH₂-*пре* и PAF-30-NH₂-*пре* применяли подход премодификации, при котором использовали функционализированные ранее аминогруппами тетраэдрические мономеры. Путем комбинации двух методов были получены материалы PAF-20-NH₂-*пре/пост* и PAF-30-NH₂-*пре/пост*. Первоначально с использованием функционализированных нитрогруппами мономеров были синтезированы материалы PAF-20-NO₂-*пре* и PAF-30-NO₂-*пре*, в структуру которых далее вводили дополнительные нитрогруппы, после чего осуществляли их восстановление. Подход премодификации позволил сохранять значения удельной площади поверхности на уровне исходных материалов: так, значения $S_{\text{БВТ}}$ серий материалов PAF-20 снижались в ряду PAF-20-NO₂-*пре* ($890 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) $>$ PAF-20-NO₂-*пре/пост* ($625 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) $>$ PAF-20-NH₂-*пре/пост* ($600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) $>$ PAF-20 ($579 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) $>$ PAF-20-NH₂-*пре* ($480 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) $>$ PAF-20-NH₂-*пост* ($382 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) $>$ PAF-20-NO₂-*пост* ($125 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

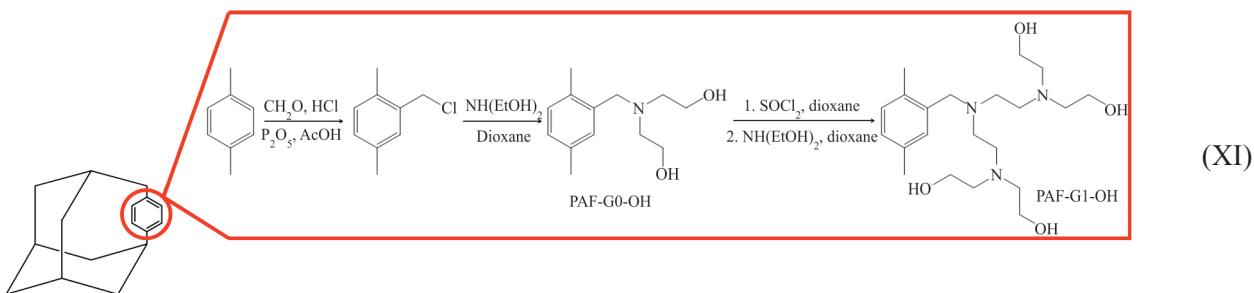
Полученные пористые ароматические каркасы далее использовали для иммобилизации наночастиц палладия. Характер распределения и средний размер образующихся частиц зависели от стратегии модификации каркаса. Так, для катализаторов Pd-PAF-20-NH₂-*пост* и Pd-PAF-30-NH₂-*пост* оно было близко к нормальному с максимумами при 2.9 и 3.5 нм, в то время как для Pd-PAF-20-NH₂-*пре* и Pd-PAF-30-NH₂-*пре* представляло собой γ -распределение с максимумами при 2.6 и 4 нм соответственно [22]. Для палладиевых катализаторов на основе материалов серии *пре-/пост*- было характерно наибольшее соотношение N/Pd (19–25 мольн.) и наибольшая доля частиц менее 2 нм [55]. На примере данных систем было установлено, что пропитка материалов более концентрированным раствором ацетата палладия ведет к росту доли как ультрамалых (менее 2 нм) частиц в порах, так и крупных (4–6 нм) частиц на поверхности носителя.

В селективном гидрировании ряда ацетиленов и диенов катализаторы Pd-PAF-20-NH₂-*пост* и Pd-PAF-30-NH₂-*пост* демонстрировали более высокую активность (TOF более 50 тыс. ч^{-1} в случае ацетиленов и более 100 тыс. ч^{-1} для диенов) по сравнению с Pd-PAF-20-NH₂-*пре* и Pd-PAF-30-NH₂-*пре* (не более 50 тыс. ч^{-1} в обоих случаях). В то же время катализаторы на основе материалов *пре*-серии были более селективны: в случае всех исследованных субстратов — октина-1, фенилацетилен, изопрена и

2,5-диметилгексадиена-2,4 — селективность по моноенам превышала 95% (60°C , 1 атм H_2 , субстрат/Pd = 20 000 моль/моль). Высокая доля частиц размером менее 2 нм и структурные ограничения каркасов в случае серии *пре-/пост*- определяли высокую активность и низкую селективность данных катализаторов в гидрировании диенов и октина-4 в тех же условиях. Для терминальных алкинов (гексин-1, октин-1, фенилацетилен) была характерна обратная закономерность — активность катализаторов была значительно ниже, но селективность по моноенам превышала 90%.

Помимо внедрения аминогрупп сотрудниками той же научной группы была проведена прививка на поверхность пористых ароматических каркасов фрагментов диэтаноламина по стратегии постмодификации [185] (XI). На первой стадии материалы PAF-20 и PAF-30 модифицировали хлорметильными группами, после чего осуществляли их замену на диэтаноламин с получением материалов PAF-20-CH₂N(EtOH)₂ и PAF-30-CH₂N(EtOH)₂ (серия G0-OH, диэтаноламинные заместители первого поколения). Для синтеза материалов серии G1-OH, содержащих диэтаноламинные заместители второго поколения, PAF-20-G0-OH и PAF-30-G0-OH последовательно обрабатывали тионилхлоридом и диэтаноламином. На основе всех полученных каркасов были синтезированы палладиевые катализаторы, причем средний размер частиц и их активность в селективном гидрировании ацетиленов и диенов определяло поколение заместителя: для Pd-PAF-20-G0-OH и Pd-PAF-30-G0-OH он составил 3 нм, для Pd-PAF-20-G1-OH и Pd-PAF-30-G1-OH — 6 и 9 нм соответственно. Катализатор Pd-PAF-20-G0-OH был наиболее активен в гидрировании гексина-1 ($\text{TOF} \approx 100$ тыс. ч^{-1} , селективность 96%), в то время как Pd-PAF-30-G0-OH был также активен в гидрировании C₈-субстратов с селективностью по моноенам более 95% (TOF более 100 тыс. ч^{-1}). Катализаторы Pd-PAF-20-G1-OH и Pd-PAF-30-G1-OH демонстрировали активность только в гидрировании гексина-1.

Следует отметить, что в результате использования тетраэдрических мономеров в реакциях конденсации, в ходе которых обычно получают COF, зачастую образуются аморфные, а не кристаллические структуры. Воспроизведенное получение ковалентных органических каркасов с трехмерными структурами и дальним порядком кристалличности остается пока сложной экспериментальной задачей [167]. Между тем синтезируемые таким образом аморфные полимерные материалы характеризуются текстурными параметрами, схожими с пористыми ароматическими каркасами, и находят применение в качестве но-

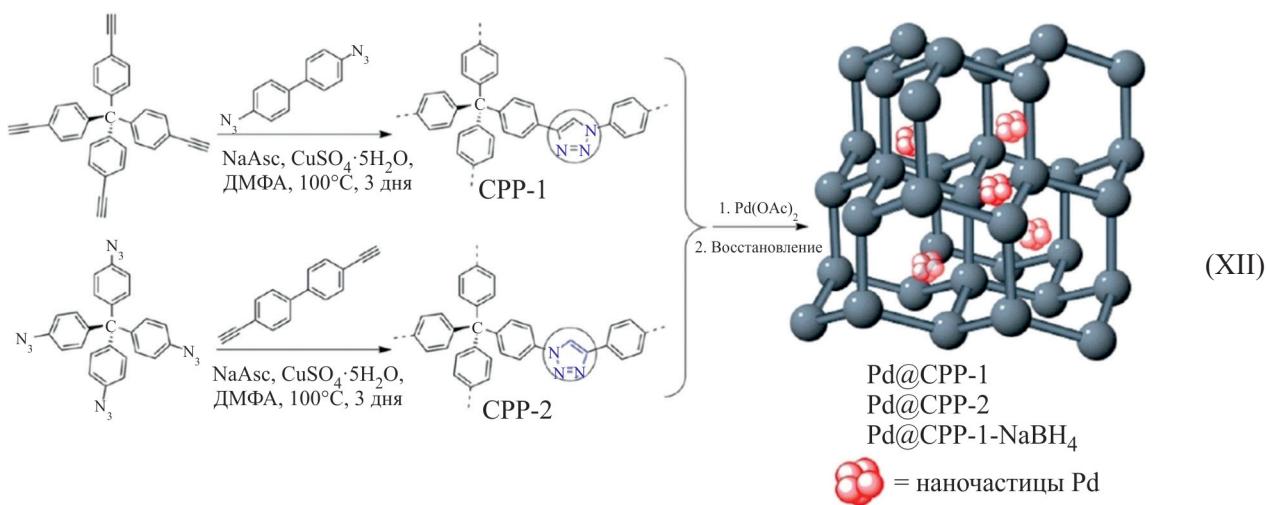


сителей для наночастиц палладия в гетерогенном катализе, в том числе в селективном гидрировании ацетиленов и диенов.

Так, высокую эффективность в стабилизации наночастиц палладия доказали материалы, содержащие триазиновые и триазольные фрагменты. Первые чаще всего являются ядром мономеров, используемых для получения материалов, в то время как вторые обычно выступают мостиками между фрагментами полимера и образуются в процессе синтеза по реакции «клик»-химии между этинил- и азидсодержащими субстратами. Однако один лишь факт наличия в структуре материалов данных фрагментов не определяет их эффективность как носителей. Важную роль также играет их расположение, наличие в структуре материалов иных гетероатомов/заместителей и способ восстановления металла.

В работе [186] была изучена зависимость структурных характеристик полимера от выбора исходных реагентов: материал CPP-1 был синтезирован на основе 4,4'-диазидобифенила и *тетракис*-(4-эти-

нилфенил)метана, в то время как CPP-2 — на основе 4,4'-диэтинилбифенила и *тетракис*-(4-азидофенил)метана (XII). На основе данных материалов были синтезированы палладиевые катализаторы Pd@CPP-1 и Pd@CPP-2 путем пропитки полимеров раствором Pd(OAc)₂ в CH₂Cl₂ с дальнейшим восстановлением в токе водорода. Хотя средний размер частиц в обоих случаях был примерно одинаков и составил 1.5 ± 0.4 и 1.4 ± 0.3 нм для Pd@CPP-1 и Pd@CPP-2 соответственно, методом анализа естественных связывающих орбиталей (Natural Bond Orbital analysis, NBO) было доказано, что в случае Pd@CPP-2 отрицательный заряд на триазольном кольце выше, что способствует более сильной координации с палладием. Данная закономерность была подтверждена методом РФЭС. Согласно полученным данным, для катализатора Pd@CPP-2 энергия связывания сигналов N1s была смещена в сторону больших значений по сравнению с Pd@CPP-1, в то время как для Pd3d — в сторону более низких, что указывает на усиление взаимодействий наночастиц палладия с атомами азота.



Эффективность координации наночастиц палладия зависит также от наличия других заместителей в структуре материалов. Так, авторами [187] были синтезированы пористые органические полимеры на основе *тетракис*-(4-азидофенил)метана и замещен-

ного в 9 положение 2,7-диэтинилфлюорена [R = H (POF-1), пропил (POF-2) либо бензил (POF-3)]. От размера заместителя зависело распределение частиц палладия по размерам: в случае Pd/POF-1 удалось добиться равномерного распределения малых ча-

стич со средним размером 1.6 ± 0.4 нм, для Pd/POF-2 распределение было бимодальным с максимумами 2.2 ± 0.5 (частицы в порах) и 3.7 ± 0.5 нм (частицы на внешней поверхности полимера), в то время как Pd/POF-3 характеризовался равномерным распределением частиц размера 3.6 ± 0.7 нм. Активность катализаторов в гидрировании стирола (25°C , 1 атм H_2 , 0.02 моль% Pd) изменялась в ряду Pd/POF-3 > Pd/POF-2 > Pd/POF-1, что авторы связывали с большей доступностью частиц, расположенных на внешней поверхности катализаторов Pd/POF-3 и Pd/POF-2. Стабильность катализаторов при этом изменялась в обратном порядке — Pd/POF-1 > Pd/POF-2 > Pd/POF-3, что обусловлено более сильной координацией частиц триазолильными фрагментами и ограничениями пористого каркаса.

Использование плоских молекул в качестве мономеров для синтеза предполагает итоговую 2D конфигурацию полимера [188], однако для дополнительного контроля структуры в реакционную смесь могут быть введены темплатирующие агенты. Образующиеся в результате структуры также имеют аморфную природу, поскольку объемный темплат препятствует формированию дальнего порядка кристалличности. В работе [189] синтез мезопористого полимера ННТРТА проводили путем полимеризации 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилена и терефталевого альдегида в присутствии темплата Pluronic F127. На основе полученного материала методом влажной пропитки с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия синтезировали Pd-катализатор ННТРТА-Pd, характеризовавшийся равномерным рас-

пределением частиц по размерам с $d_{\text{ср}} = 4.4 \pm 0.4$ нм. Авторы работы отмечали преимущественное расположение наночастиц палладия между слоями полимера и небольшое содержание крупных агломератов наночастиц на внешней поверхности носителя (не более 5%). Полученный материал был испытан в гидрировании фенилацетилена при температурах 40, 60 и 80°C и давлениях водорода 1 и 10 атм (субстрат/Pd = 9000 моль/моль). Было показано, что с ростом температуры скорость гидрирования возрастала, но контроль селективности по стиролу оказывался затруднен. В то же время при атмосферном давлении водорода и 40°C селективность по стиролу на протяжении всей реакции сохранялась на уровне 99% и незначительно снизилась лишь при достижении полной конверсии субстрата. Также катализатор сохранял активность на протяжении шести циклов повторного использования без потери селективности.

Помимо материалов, содержащих атомы N, S и O, интерес для исследователей также представляют фосфорсодержащие пористые органические полимеры, поскольку фосфиновые лиганды широко известны своей способностью к сильным координационным взаимодействиям с ионами металлов [190]. В работе [191] по реакции Хека между *tris*-(4-винилфенил)-фосфином и 1,3,5-трибромбензолом был синтезирован материал POL-1 (рис. 9). Нанесение металла осуществляли пропиткой материала раствором PdCl_2 с дальнейшим восстановлением в водороде. Следует отметить, что при этом был восстановлен не только металл, но и двойные связи в мостиках между мономерами (POL-2). Таким образом были получены ката-

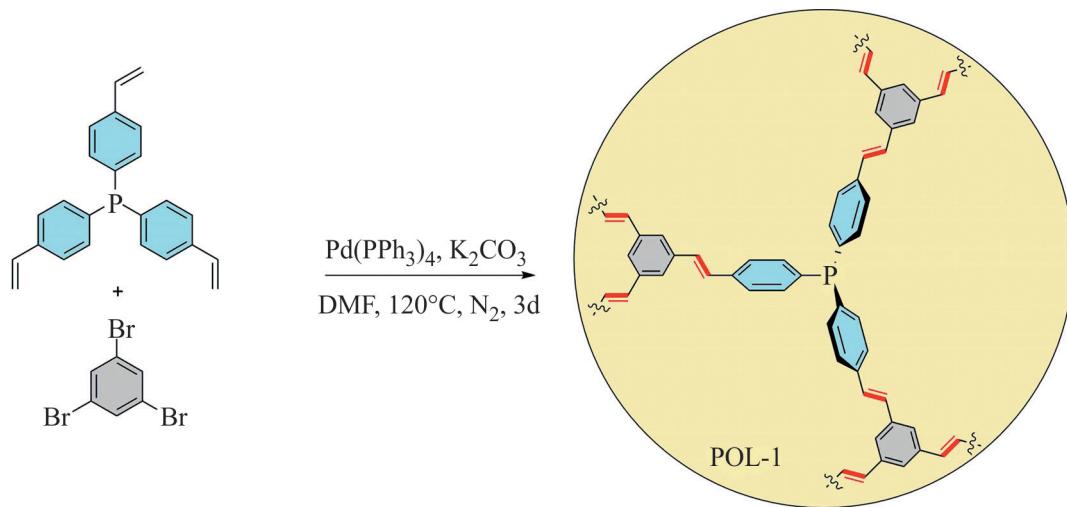


Рис. 9. Схема синтеза пористого органического полимера POL-1 [191].¹

¹ Разрешение на публикацию получено 22.11.2024, © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

лизаторы, содержащие 1, 4 и 7% палладия, из которых наиболее активным и селективным в гидрировании ряда α,β -непредельных соединений по двойной связи оказался 4% Pd-POL-2. Так, полное превращение халкона (1,3-дифенил-2-пропен-1-она) в продукт гидрирования по двойной связи было достигнуто в мягких условиях за 1 ч (1 атм H_2 , 25°C, 0.5 мол% Pd).

Заключение

Анализ литературных данных в области создания модифицированных гетероатомами N, S и P носителей для катализаторов селективного гидрирования алкинов позволил выявить взаимосвязь между различными подходами к модификации носителей и каталитическими параметрами Pd-систем на их основе. Вне зависимости от того, на какой стадии синтеза происходит внедрение гетероатомов или содержащих их функциональных групп, оно способствует эффективной стабилизации активной фазы как в форме наночастиц, так и в виде отдельных атомов. В то же время текстурные характеристики материалов и, как следствие, морфология и каталитические параметры частиц активной фазы в значительной мере зависят от того, была ли произведена модификация на стадии синтеза или постобработки носителя. Стратегия постмодификации в основном находит свое применение в случае неорганических носителей, например силикатных материалов, для которых существует ряд широко используемых и хорошо изученных методов закрепления азотсодержащих фрагментов (от аминогрупп до дендримеров и полимеров). Аналогичную закономерность можно отметить и для углеродных носителей, поскольку внедрение функциональных групп в ходе синтеза для ряда из них затруднено из-за высокотемпературной стадии отжига, при которой многие заместители могут претерпевать деструкцию. Между тем именно премодификация углеродных материалов с дальнейшим отжигом позволяет получать N- и S-допированные углеродные носители, являющиеся перспективной платформой как для катализаторов на основе наночастиц, так и для моноатомных систем. Подход премодификации развивается преимущественно в работах, посвященных синтезу катализаторов на основе металл-органических каркасов и пористых органических полимеров, условия синтеза которых позволяют использовать мономеры с достаточно сложными структурами. Следует отметить, что при синтезе катализаторов на основе носителей, модифицированных любым из подходов, важно учитывать соотношение размеров пор носителей и внедряемых заместителей, поскольку значительное

ограничение пространства пор не только затрудняет контроль морфологии частиц Pd, но и препятствует массопереносу реагентов и продуктов реакции.

В качестве перспективных направлений исследований в данной области можно отметить развитие методов синтеза каталитических систем на основе гибридных органо-силикатных материалов, дальнейшее изучение одноатомных каталитических систем на основе различных типов додированного графена, а также совмещение подходов пре- и постмодификации в синтезе катализаторов на основе металл-органических каркасов и пористых органических полимеров с заданными текстурными характеристиками.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания №121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данном обзоре.

Информация об авторах

Макеева Дарья Андреевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7750-7457>

Ненашева Мария Владимировна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0770-8277>

Баженова Мария Владимировна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2157-0227>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Список литературы

- [1] Николаев С. А., Занавескин Л. Н., Смирнова В. В., Аверьянов В. А., Занавескин К. Л. Катализическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248–265. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n03ABEH003893>
- [2] McCue A. J., Anderson J. A. Recent advances in selective acetylene hydrogenation using palladium containing catalysts // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. V. 9. N 2. P. 142–153. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1516-4>
- [3] Yang Z., Han J., Fan Q., Jia H., Zhang F. Catalytic hydrogenation of a pyrolysis gasoline model feed over supported NiRu bimetallic catalysts with Ru content

- from 0.01 wt% to 0.1 wt% // *Appl. Catal. A: General*. 2018. V. 568. P. 183–190.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.021>
- [4] *Cheng Y.M., Chang J.R., Wu J.C.* Kinetic study of pyrolysis gasoline hydrogenation over supported palladium catalyst // *Appl. Catal.* 1986. V. 24. N 1–2. P. 273–285.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81275-0](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81275-0)
- [5] *Wilhite B.A., McCready M.J., Varma A.* Kinetics of phenylacetylene hydrogenation over Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. N 14. P. 3345–3350. <https://doi.org/10.1021/ie0201112>
- [6] *Golubina E. V., Lokteva E. S., Erokhin A. V., Velygzhinin A. A., Zubavichus Y. V., Likhobolov V. A., Lunin V. V.* The role of metal–support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation // *J. Catal.* 2016. V. 344. P. 90–99.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.017>
- [7] *Zaitseva N. A., Molchanov V. V., Chesnokov V. V., Buyanov R. A., Zaikovskii V. I.* Effect of the nature of coke-forming species on the crystallographic characteristics and catalytic properties of metal-filamentous carbon catalysts in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene // *Kinet. Catal.* 2003. V. 44. N 1. P. 129–134.
<https://doi.org/10.1023/A:1022537121514>
- [8] *Shi X., Lin Y., Huang L., Sun Z., Yang Y., Zhou X., Vovk E., Liu X., Huang X., Sun M., Wei S., Lu J.* Copper catalysts in semihydrogenation of acetylene: From single atoms to nanoparticles // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 5. P. 3495–3504.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05321>
- [9] *Chanelika R., Shozu M. L., Friedrich H. B.* Synthesis and characterization of Ag/Al₂O₃ catalysts for the hydrogenation of 1-octyne and the preferential hydrogenation of 1-octyne vs 1-octene // *ACS Omega*. 2022. V. 7. N 5. P. 4026–4040.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05231>
- [10] *Zhao X., Chang Y., Chen W. J., Wu Q., Pan X., Chen K., Weng B.* Recent progress in Pd-based nanocatalysts for selective hydrogenation // *ACS Omega*. 2022. V. 7. N 1. P. 17–31.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06244>
- [11] *Carturan G., Cocco G., Facchin G., Navazio G.* Phenylacetylene hydrogenation with Pd, Pt and Pd–Pt alloy catalysts dispersed on amorphous supports: Effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and selectivity // *J. Mol. Catal.* 1984. V. 26. N 3. P. 375–384. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(84\)85111-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(84)85111-1)
- [12] *Anderson J. A., Mellor J., Wells R. P. K.* Pd catalysed hexyne hydrogenation modified by Bi and by Pb // *J. Catal.* 2009. V. 261. N 2. P. 208–216.
<https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2008.11.023>
- [13] *Zhang L., Zhou M., Wang A., Zhang T.* Selective hydrogenation over supported metal catalysts: From nanoparticles to single atoms // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 2. P. 683–733.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00230>
- [14] *Kruppe C. M., Krooswyk J. D., Trenary M.* Selective hydrogenation of acetylene to ethylene in the presence of a carbonaceous surface layer on a Pd/Cu(III) single-atom alloy // *ACS Catal.* 2017. V. 7. N 12. P. 8042–8049. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02862>
- [15] *Riyapan S., Zhang Y., Wongkaew A., Pongthawornsakun B., Monnier J. R., Panpranot J.* Preparation of improved Ag–Pd/TiO₂ catalysts using the combined strong electrostatic adsorption and electroless deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. N 14. P. 5608–5617.
<https://doi.org/10.1039/c6cy00121a>
- [16] *Yang L., Guo Y., Long J., Xia L., Li D., Xiao J., Liu H.* PdZn alloy nanoparticles encapsulated within a few layers of graphene for efficient semi-hydrogenation of acetylene // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. N 97. P. 14693–14696. <https://doi.org/10.1039/c9cc06442g>
- [17] *Insorn P., Kitiyanan B.* Selective hydrogenation of mixed C4 containing high vinyl acetylene by Mn–Pd, Ni–Pd and Ag–Pd on Al₂O₃ catalysts // *Catal. Today*. 2015. V. 256. P. 223–230.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.042>
- [18] *Huang L., Subramanian R., Wang J., Kwon Oh J., Ye Z.* Ligand screening for palladium nanocatalysts towards selective hydrogenation of alkynes // *Mol. Catal.* 2020. V. 488. P. 110923.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110923>
- [19] *Boitiaux J. P., Cosyns J., Martino G.* Additives effects in the selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1982. V. 11. P. 355–368. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)61408-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)61408-7)
- [20] *Crespo-Quesada M., Cárdenas-Lizana F., Dessimoz A.-L., Kiwi-Minsker L.* Modern trends in catalyst and process design for alkyne hydrogenations // *ACS Catal.* 2012. V. 2. N 8. P. 1773–1786. <https://doi.org/10.1021/cs300284r>
- [21] *Su J., Chen J.-S.* Synthetic porous materials applied in hydrogenation reactions // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. V. 237. P. 246–259.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.039>
- [22] *Makeeva D., Kulikov L., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E.* Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // *Mol. Catal.* 2022. V. 517. P. 112012.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112012>
- [23] *Molnár Á., Sárkány A., Varga M.* Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds: Chemo-, regio- and stereo-selectivity // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2001. V. 173. N 1–2. P. 185–221.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00150-9)

- [24] *Mei D., Sheth P. A., Neurock M., Smith C. M.* First-principles-based kinetic Monte Carlo simulation of the selective hydrogenation of acetylene over Pd(III) // *J. Catal.* 2006. V. 242. N 1. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2006.05.009>
- [25] *Guo X. C., Madix R. J.* Selective hydrogenation and H-D exchange of unsaturated hydrocarbons on Pd(100)-P(1×1)-H(D) // *J. Catal.* 1995. V. 155. N 2. P. 336–344. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1995.1215>
- [26] *Mastalir Á., Király Z., Berger F.* Comparative study of size-quantized Pd-montmorillonite catalysts in liquid-phase semihydrogenations of alkynes // *Appl. Catal. A: General.* 2004. V. 269. N 1–2. P. 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.012>
- [27] *Ryndin Y. A., Nosova L. V., Boronin A. I., Chuvilin A. L.* Effect of dispersion of supported palladium on its electronic and catalytic properties in the hydrogenation of vinylacetylene // *Appl. Catal.* 1988. V. 42. N 1. P. 131–141. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80081-0](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80081-0)
- [28] *Semagina N., Renken A., Kiwi-Minsker L.* Palladium nanoparticle size effect in 1-hexyne selective hydrogenation // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. N 37. P. 13933–13937. <https://doi.org/10.1021/JP073944K>
- [29] *Stakheev A. Y., Markov P. V., Taranenko A. S., Bragina G. O., Baeva G. N., Tkachenko O. P., Mashkovskii I. S., Kashin A. S.* Size effect of Pd nanoparticles in the selective liquid-phase hydrogenation of diphenylacetylene // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. N 6. P. 733–740. <https://doi.org/10.1134/S0023158415060130>
- [30] *Mao S., Wang Z., Luo Q., Lu B., Wang Y.* Geometric and electronic effects in hydrogenation reactions // *ACS Catal.* 2023. V. 13. N 2. P. 974–1019. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05141>
- [31] *Karakhanov E. A., Maximov A. L., Zolotukhina A. V.* Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene by Pd nanocatalysts encapsulated into dendrimer networks // *Mol. Catal.* 2019. V. 469. P. 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.03.005>
- [32] *Telkar M. M., Rode C. V., Chaudhari R. V., Joshi S. S., Nalawade A. M.* Shape-controlled preparation and catalytic activity of metal nanoparticles for hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol and styrene oxide // *Appl. Catal. A: General.* 2004. V. 273. N 1–2. P. 11–19. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2004.05.056>
- [33] *Semagina N., Kiwi-Minsker L.* Palladium nanohexagons and nanospheres in selective alkyne hydrogenation // *Catal. Lett.* 2009. V. 127. N 3–4. P. 334–338. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9684-1>
- [34] *Yang B., Burch R., Hardacre C., Headdock G., Hu P.* Influence of surface structures, subsurface carbon and hydrogen, and surface alloying on the activity and selectivity of acetylene hydrogenation on Pd surfaces: A density functional theory study // *J. Catal.* 2013. V. 305. P. 264–276. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.027>
- [35] *Shamsiev R. S., Finkelshtein E. I.* Adsorption of phenylacetylene and styrene on palladium surface: A DFT study // *J. Mol. Model.* 2018. V. 24. N 7. P. 143. <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3685-9>
- [36] *Huang L., Hu K., Ye G., Ye Z.* Highly selective semi-hydrogenation of alkynes with a Pd nanocatalyst modified with sulfide-based solid-phase ligands // *Mol. Catal.* 2021. V. 506. P. 111535. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111535>
- [37] *Crespo-Quesada M., Dykeman R. R., Laurenczy G., Dyson P. J., Kiwi-Minsker L.* Supported nitrogen-modified Pd nanoparticles for the selective hydrogenation of 1-hexyne // *J. Catal.* 2011. V. 279. N 1. P. 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.003>
- [38] *Klasovsky F., Claus P., Wolf D.* Influence of preparation parameters on the performance of colloid-derived oxidic palladium catalysts for selective hydrogenation of C-C triple bonds // *Top. Catal.* 2009. V. 52. N 4. P. 412–423. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9173-1>
- [39] *Karousis N., Tsotsou G.-E., Evangelista F., Rudolf P., Ragoussis N., Tagmatarchis N.* Carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic activity // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. N 35. P. 13463–13469. <https://doi.org/10.1021/jp802920k>
- [40] *Schwab F., Weidler N., Lucas M., Claus P.* Highly cis-selective and lead-free hydrogenation of 2-hexyne by a supported Pd catalyst with an ionic-liquid layer // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. N 72. P. 10406–10408. <https://doi.org/10.1039/C4CC04183F>
- [41] *Li R., Yue Y., Chen Z., Chen X., Wang S., Jiang Z., Wang B., Xu Q., Han D., Zhao J.* Selective hydrogenation of acetylene over Pd-Sn catalyst: Identification of Pd₂Sn intermetallic alloy and crystal plane-dependent performance // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2020. V. 279. P. 119348. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119348>
- [42] *Chung Y. M., Rhee H. K.* Pt-Pd bimetallic nanoparticles encapsulated in dendrimer nanoreactor // *Catal. Lett.* 2003. V. 85. N 3–4. P. 159–164. <https://doi.org/10.1023/A:1022181327349>
- [43] *Liu J., Uhlman M. B., Montemore M. M., Trimpalis A., Giannakakis G., Shan J., Cao S., Hannagan R. T., Sykes E. C. H., Flytzani-Stephanopoulos M.* Integrated catalysis-surface science-theory approach to understand selectivity in the hydrogenation of 1-hexyne to 1-hexene on PdAu single-atom alloy catalysts // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 9. P. 8757–8765. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00491>
- [44] *Lindlar H.* Ein neuer katalysator für selektive hydrierungen // *Helv. Chim. Acta.* 1952. V. 35. N 2. P. 446–450. <https://doi.org/10.1002/hlca.19520350205>

- [45] *García-Mota M., Gómez-Díaz J., Novell-Leruth G., Vargas-Fuentes C., Bellarosa L., Bridier B., Pérez-Ramírez J., López N.* A density functional theory study of the «mythic» Lindlar hydrogenation catalyst // *Theor. Chem. Acc.* 2011. V. 128. N 4. P. 663–673. <https://doi.org/10.1007/s00214-010-0800-0>
- [46] *Stakheev A. Y., Kustov L.* Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: Modern concepts and progress in 1990s // *Appl. Catal. A: General.* 1999. V. 188. N 1–2. P. 3–35. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00232-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00232-X)
- [47] *Verde-Sesto E., Pintado-Sierra M., Corma A., Maya E. M., de la Campa J. G., Iglesias M., Sánchez F.* First pre-functionalised polymeric aromatic framework from mononitrotetrakis(iodophenyl)methane and its applications // *Chem. — A Eur. J.* 2014. V. 20. N 17. P. 5111–5120. <https://doi.org/10.1002/chem.201304163>
- [48] *Barin G., Peterson G. W., Crocellà V., Xu J., Colwell K. A., Nandy A., Reimer J. A., Bordiga S., Long J. R.* Highly effective ammonia removal in a series of Brønsted acidic porous polymers: Investigation of chemical and structural variations // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. N 6. P. 4399–4409. <https://doi.org/10.1039/c6sc05079d>
- [49] *Xu H.-S., Ding S.-Y., An W.-K., Wu H., Wang W.* Constructing crystalline covalent organic frameworks from chiral building blocks // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. N 36. P. 11489–11492. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07516>
- [50] *Zhang Y., Riduan S. N.* Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. N 6. P. 2083–2094. <https://doi.org/10.1039/c1cs15227k>
- [51] *Kim J. H., Kang D. W., Yun H., Kang M., Singh N., Kim J. S., Hong C. S.* Post-synthetic modifications in porous organic polymers for biomedical and related applications // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. N 1. P. 43–56. <https://doi.org/10.1039/d1cs00804h>
- [52] *Segura J. L., Royuela S., Mar Ramos M.* Post-synthetic modification of covalent organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. N 14. P. 3903–3945. <https://doi.org/10.1039/c8cs00978c>
- [53] *Kalaj M., Cohen S. M.* Postsynthetic modification: An enabling technology for the advancement of metal-organic frameworks // *ACS Cent. Sci.* 2020. V. 6. N 7. P. 1046–1057. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00690>
- [54] *Yusran Y., Guan X., Li H., Fang Q., Qiu S.* Postsynthetic functionalization of covalent organic frameworks // *Natl. Sci. Rev.* 2020. V. 7. N 1. P. 170–190. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwz122>
- [55] *Макеева Д. А., Куликов Л. А., Оськина Е. Д., Уваров О. В., Максимов А. Л., Карабанов Э. А.* Палладиевые катализаторы на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов для гидрирования непредельных соединений // *Нефтехимия.* 2022. Т. 62. № 6. С. 907–920. <https://doi.org/10.31857/S0028242122060132>
- [56] *Николаев С. А., Кротова И. Н.* Парциальное гидрирование фенилацетилена на золото- и палладийсодержащих катализаторах // *Нефтехимия.* 2013. Т. 53. № 6. С. 442–448. <https://doi.org/10.7868/S0028242113050079>
- [57] *Weerachawanasak P., Mekasuwanandumrong O., Arai M., Fujita S. I., Praserthdam P., Panpranot J.* Effect of strong metal-support interaction on the catalytic performance of Pd/TiO₂ in the liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene // *J. Catal.* 2009. V. 262. N 2. P. 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.12.011>
- [58] *Jackson S. D., Hamilton C. A., Kelly G. J., De Bruin D.* The hydrogenation of C-5 alkynes over palladium catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2001. V. 73. N 1. P. 77–82. <https://doi.org/10.1023/A:1013924921651>
- [59] *Jackson S. D., Casey N. J.* Hydrogenation of propyne over palladium catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. V. 91. N 18. P. 3269–3274. <https://doi.org/10.1039/ft9959103269>
- [60] *Duca D., Frusteri F., Parmaliana A., Deganello G.* Selective hydrogenation of acetylene in ethylene feedstocks on Pd catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 1996. V. 146. N 2. P. 269–284. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00145-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00145-7)
- [61] *Panpranot J., Phandinthong K., Sirikajorn T., Arai M., Praserthdam P.* Impact of palladium silicide formation on the catalytic properties of Pd/SiO₂ catalysts in liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2007. V. 261. N 1. P. 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.07.053>
- [62] *Mastalir Á., Király Z., Szöllösi G., Bartók M.* Preparation of organophilic Pd-montmorillonite, an efficient catalyst in alkyne semihydrogenation // *J. Catal.* 2000. V. 194. N 1. P. 146–152. <https://doi.org/10.1006/JCAT.2000.2929>
- [63] *Melnikov D., Reshetina M., Novikov A., Cherednichenko K., Stavitskaya A., Stytsenko V., Vinokurov V., Huang W., Glotov A.* Strategies for palladium nanoparticles formation on halloysite nanotubes and their performance in acetylene semi-hydrogenation // *Appl. Clay Sci.* 2023. V. 232. P. 106763. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2022.106763>
- [64] *Marín-Astorga N., Pecchi G., Pinnavaia T. J., Alvez-Manoli G., Reyes P.* Mesostructured silicas as supports for palladium-catalyzed hydrogenation of phenyl acetylene and 1-phenyl-1-hexyne to alkenes // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2006. V. 247. N 1–2. P. 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.11.031>
- [65] *Alvez-Manoli G., Pinnavaia T. J., Zhang Z., Lee D. K., Marín-Astorga K., Rodriguez P., Imbert F., Reyes P., Marín-Astorga N.* Stereo-selective hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium catalysts

- supported on mesostructured materials // *Appl. Catal. A: General.* 2010. V. 387. N 1–2. P. 26–34. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2010.07.062>
- [66] *Long W., Brunelli N. A., Didas S. A., Ping E. W., Jones C. W.* Aminopolymer-silica composite-supported Pd catalysts for selective hydrogenation of alkynes // *ACS Catal.* 2013. V. 3. N 8. P. 1700–1708. <https://doi.org/10.1021/cs3007395>
- [67] *Sajiki H., Mori S., Ohkubo T., Ikawa T., Kume A., Maegawa T., Monguchi Y.* Partial hydrogenation of alkynes to cis-olefins by using a novel Pd₀-polyethyleneimine catalyst // *Chem. — A Eur. J.* 2008. V. 14. N 17. P. 5109–5111. <https://doi.org/10.1002/chem.200800535>
- [68] *Mori S., Ohkubo T., Ikawa T., Kume A., Maegawa T., Monguchi Y., Sajiki H.* Pd(0)-polyethyleneimine complex as a partial hydrogenation catalyst of alkynes to alkenes // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2009. V. 307. N 1–2. P. 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.03.013>
- [69] *Latypova A. R., Lebedev M. D., Rumyantsev E. V., Filippov D. V., Lefedova O. V., Bykov A. V., Doluda V. Y.* Amino-modified silica as effective support of the palladium catalyst for 4-nitroaniline hydrogenation // *Catalysts.* 2020. V. 10. N 4. P. 22–25. <https://doi.org/10.3390/catal10040375>
- [70] *Rossi L. M., Nangoi I. M., Costa N. J. S.* Ligand-assisted preparation of palladium supported nanoparticles: A step toward size control // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. N 11. P. 4640–4642. <https://doi.org/10.1021/ic900440p>
- [71] *Da Silva F. P., Fiorio J. L., Rossi L. M.* Tuning the catalytic activity and selectivity of Pd nanoparticles using ligand-modified supports and surfaces // *ACS Omega.* 2017. V. 2. N 9. P. 6014–6022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00836>
- [72] *Karakhanov E., Maximov A., Kardasheva Y., Semernina V., Zolotukhina A., Ivanov A., Abbott G., Rosenberg E., Vinokurov V.* Pd nanoparticles in dendrimers immobilized on silica-polyamine composites as catalysts for selective hydrogenation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. N 11. P. 8807–8816. <https://doi.org/10.1021/am501528a>
- [73] *Dhiman M., Chalke B., Polshettiwar V.* Efficient synthesis of monodisperse metal (Rh, Ru, Pd) nanoparticles supported on fibrous nanosilica (KCC-1) for catalysis // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015. V. 3. N 12. P. 3224–3230. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00812>
- [74] *Huo J., Johnson R. L., Duan P., Pham H. N., Mendivilso-Perez D., Smith E. A., Datye A. K., Schmidt-Rohr K., Shanks B. H.* Stability of Pd nanoparticles on carbon-coated supports under hydrothermal conditions // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. N 4. P. 1151–1160. <https://doi.org/10.1039/C7CY02098H>
- [75] *Oliveira R. L., Kerstien J., Schomäcker R., Thomas A.* Pd nanoparticles confined in mesoporous N-doped carbon silica supports: A synergistic effect between catalyst and support // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. N 5. P. 1385–1394. <https://doi.org/10.1039/c9cy01920k>
- [76] *Li Z., Ren Q., Wang X., Chen W., Leng L., Zhang M., Horton J. H., Liu B., Xu Q., Wu W., Wang J.* Highly active and stable palladium single-atom catalyst achieved by a thermal atomization strategy on an SBA-15 molecular sieve for semi-hydrogenation reactions // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. N 2. P. 2530–2537. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17570>
- [77] *Kuwahara Y., Kango H., Yamashita H.* Pd nanoparticles and aminopolymers confined in hollow silica spheres as efficient and reusable heterogeneous catalysts for semihydrogenation of alkynes // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 3. P. 1993–2006. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04653>
- [78] *Hu R., Wang L., Xu S., Lu Y., Zhou S.* Silica nanospheres-encapsulated polymer ligands-bound Pd nanoparticles as highly efficient and selective catalysts for semi-hydrogenations of alkynes // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2024. V. 377. June. P. 113213. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113213>
- [79] *Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Mamadli A., Vutolkina A., Ivanov A.* Dendrimer-stabilized Ru nanoparticles immobilized in organo-silica materials for hydrogenation of phenols // *Catalysts.* 2017. V. 7. N 3. P. 86. <https://doi.org/10.3390/catal7030086>
- [80] *Karakhanov E. A., Zolotukhina A. V., Ivanov A. O., Maximov A. L.* Dendrimer-encapsulated Pd nanoparticles, immobilized in silica pores, as catalysts for selective hydrogenation of unsaturated compounds // *ChemistryOpen.* 2019. V. 8. N 3. P. 358–381. <https://doi.org/10.1002/open.201800280>
- [81] *Karakhanov E. A., Maximov A. L., Zakharyan E. M., Zolotukhina A. V., Ivanov A. O.* Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // *Mol. Catal.* 2017. V. 440. N 5. P. 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.07.011>
- [82] *Boitiaux J. P., Cosyns J., Vasudevan S.* Hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbons over highly dispersed Pd catalyst // *Appl. Catal.* 1985. V. 15. N 2. P. 317–326. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81845-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81845-X)
- [83] *Zhu J., Holmen A., Chen D.* Carbon nanomaterials in catalysis: Proton affinity, chemical and electronic properties, and their catalytic consequences // *ChemCatChem.* 2013. V. 5. N 2. P. 378–401. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200471>
- [84] *Sharma P., Krishnapriya R., Sharma P. R., Sharma R. K.* Recent advances in synthesis of metal-

- carbon nanocomposites and their application in catalytic hydrogenation reactions // ACS Symp. Ser. 2020. V. 1359. P. 403–458.
<https://doi.org/10.1021/bk-2020-1359.ch014>
- [85] Georgakilas V., Tiwari J. N., Kemp K. C., Perman J. A., Bourlinos A. B., Kim K. S., Zboril R. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications // Chem. Rev. 2016. V. 116. N 9. P. 5464–5519.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00620>
- [86] Yu R., Liu Q., Tan K. L., Xu G. Q., Ng S. C., Chan H. S. O., Hor T. S. A. Preparation, characterisation and catalytic hydrogenation properties of palladium supported on C60 // J. Chem. Soc. — Faraday Trans. 1997. V. 93. N 12. P. 2207–2210.
<https://doi.org/10.1039/a700804j>
- [87] Wang A., Li J., Zhang T. Heterogeneous single-atom catalysis // Nat. Rev. Chem. 2018. V. 2. N 6. P. 65–81.
<https://doi.org/10.1038/s41570-018-0010-1>
- [88] Burueva D. B., Sviyazov S. V., Huang F., Prosvirin I. P., Bukhtiyarov A. V., Bukhtiyarov V. I., Liu H., Koptyug I. V. Pd on nanodiamond/graphene in hydrogenation of propyne with parahydrogen // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. N 49. P. 27221–27229.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08424>
- [89] Huang F., Jia Z., Diao J., Yuan H., Su D., Liu H. Palladium nanoclusters immobilized on defective nanodiamond-graphene core-shell supports for semihydrogenation of phenylacetylene // J. Energy Chem. 2019. V. 33. P. 31–36.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.08.006>
- [90] Guldí D. M., Martín N. Carbon nanotubes and related structures: Synthesis, characterization, functionalization, and applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. P. 135–198.
<https://doi.org/10.1002/9783527629930>
- [91] Dobrovolná Z., Kačer P., Červený L. Competitive hydrogenation in alkene–alkyne–diene systems with palladium and platinum catalysts // J. Mol. Catal. A: Chemical. 1998. V. 130. N 3. P. 279–284.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00219-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00219-7)
- [92] Chan C. W. A., Xie Y., Cailuo N., Yu K. M. K., Cookson J., Bishop P., Tsang S. C. New environmentally friendly catalysts containing Pd-interstitial carbon made from Pd-glucose precursors for ultraselective hydrogenations in the liquid phase // Chem. Commun. 2011. V. 47. N 28. P. 7971–7973.
<https://doi.org/10.1039/c1cc12681d>
- [93] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. N 6348. P. 56–58.
<https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [94] Rodriguez N. M., Kim M. S., Baker R. T. K. Carbon nanofibers: A unique catalyst support medium // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 50. P. 13108–13111.
<https://doi.org/10.1021/j100101a003>
- [95] Domínguez-Domínguez S., Berenguer-Murcia Á., Pradhan B. K., Linares-Solano Á., Cazorla-Amorós D. Semihydrogenation of phenylacetylene catalyzed by palladium nanoparticles supported on carbon materials // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. N 10. P. 3827–3834.
<https://doi.org/10.1021/jp710693u>
- [96] Jung A., Jess A., Schubert T., Schütz W. Performance of carbon nanomaterial (nanotubes and nanofibres) supported platinum and palladium catalysts for the hydrogenation of cinnamaldehyde and of 1-octyne // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 362. N 1–2. P. 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.026>
- [97] Yan H., Cheng H., Yi H., Lin Y., Yao T., Wang C., Li J., Wei S., Lu J. Single-atom Pd 1 /graphene catalyst achieved by atomic layer deposition: remarkable performance in selective hydrogenation of 1,3-butadiene // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. N 33. P. 10484–10487.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b06485>
- [98] Yan H., Lv H., Yi H., Liu W., Xia Y., Huang X., Huang W., Wei S., Wu X., Lu J. Understanding the underlying mechanism of improved selectivity in pd1 single-atom catalyzed hydrogenation reaction // J. Catal. 2018. V. 366. P. 70–79.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.033>
- [99] Li F., Zhang G., Song Y. Fabrication and evaluation of multi-walled carbon nanotubes supported novel catalyst for select conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural // Energy Technol. 2018. V. 6. N 9. P. 1633–1641.
<https://doi.org/10.1002/ente.201700800>
- [100] Wan Y., Yang H., Zhao D. «Host-guest» chemistry in the synthesis of ordered nonsiliceous mesoporous materials // Acc. Chem. Res. 2006. V. 39. N 7. P. 423–432. <https://doi.org/10.1021/ar050091a>
- [101] Xing R., Liu N., Liu Y., Wu H., Jiang Y., Chen L., He M., Wu P. Novel solid acid catalysts: Sulfonic acid group-functionalized mesostructured polymers // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. N 14. P. 2455–2461.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600784>
- [102] Xing R., Liu Y., Wu H., Li X., He M., Wu P. Preparation of active and robust palladium nanoparticle catalysts stabilized by diamine-functionalized mesoporous polymers // Chem. Commun. 2008. V. 47. P. 6297–6299. <https://doi.org/10.1039/b815186e>
- [103] Muylaert I., Verberckmoes A., Spileers J., Demuynck A., Peng L., De Clippel F., Sels B., Van Der Voort P. Synthesis of sulphonated mesoporous phenolic resins and their application in esterification and asymmetric aldol reactions // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 138. N 1. P. 131–139.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.032>
- [104] Yao C., Li H., Wu H., Liu Y., Wu P. Mesostructured polymer-supported diphenylphosphine–palladium complex: An efficient and recyclable catalyst for

- Heck reactions // *Catal. Commun.* 2009. V. 10. N 7. P. 1099–1102. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2009.01.005>
- [105] Боронеев М. П., Субботина Е. С., Курмаева А. А., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караканов Э. А. Наночастицы платины и палладия в модифицированных мезопористых фенолформальдегидных полимерах как катализаторы гидрирования // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 128–139. <https://doi.org/10.7868/S0028242116020052>
- [106] Ding J., Tang Q., Fu Y., Zhang Y., Hu J., Li T., Zhong Q., Fan M., Kung H. H. Core-shell covalently linked graphitic carbon nitride-melamine-resorcinol-formaldehyde microsphere polymers for efficient photocatalytic CO₂ reduction to methanol // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. N 22. P. 9576–9585. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c13301>
- [107] Deng D., Yang Y., Gong Y., Li Y., Xu X., Wang Y. Palladium nanoparticles supported on mpg-C₃N₄ as active catalyst for semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions // *Green Chem.* 2013. V. 15. N 9. P. 2525–2531. <https://doi.org/10.1039/c3gc40779a>
- [108] Advani J. H., Khan N. H., Bajaj H. C., Biradar A. V. Stabilization of palladium nanoparticles on chitosan derived N-doped carbon for hydrogenation of various functional groups // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 487. P. 1307–1315. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.057>
- [109] Liu J., Lin S., Sun J., Ma L. In-situ facile synthesis novel N-doped thin graphene layer encapsulated Pd@N/C catalyst for semi-hydrogenation of alkynes // *J. Catal.* 2022. V. 405. P. 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.012>
- [110] Ge Q., Yu H., Zhang L., Ni S., Wu W., Yang H., Liu J., Huang K. Honeycomb-like nitrogen-doped porous carbon nanosphere encapsulated ultrafine Pd nanoparticles for selectively catalyzing hydrogenation of cinnamaldehyde in water // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 336. P. 111865. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111865>
- [111] Contreras R. C., Guicheret B., Machado B. F., Rivera-Cárcamo C., Curiel Alvarez M. A., Valdez Salas B., Ruttet M., Placke T., Favre Régillon A., Vanoye L., de Bellefon C., Philippe R., Serp P. Effect of mesoporous carbon support nature and pretreatments on palladium loading, dispersion and apparent catalytic activity in hydrogenation of myrcene // *J. Catal.* 2019. V. 372. P. 226–244. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.034>
- [112] Zhang W., Wang F., Li X., Liu Y., Liu Y., Ma J. Fabrication of hollow carbon nanospheres introduced with Fe and N species immobilized palladium nanoparticles as catalysts for the semihydrogenation of phenylacetylene under mild reaction conditions // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 404. P. 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.298>
- [113] Li X., Pan Y., Yi H., Hu J., Yang D., Lv F., Li W., Zhou J., Wu X., Lei A., Zhang L. Mott-Schottky effect leads to alkyne semihydrogenation over Pd-Nanocube@N-Doped carbon // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 5. P. 4632–4641. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01001>
- [114] Li S., Yue G., Li H., Liu J., Hou L., Wang N., Cao C., Cui Z., Zhao Y. Pd single atom stabilized on multiscale porous hollow carbon fibers for phenylacetylene semi-hydrogenation reaction // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 454. P. 140031. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140031>
- [115] Chaikittisilp W., Ariga K., Yamauchi Y. A new family of carbon materials: Synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. N 1. P. 14–19. <https://doi.org/10.1039/c2ta00278g>
- [116] Shi J., Dou K., Xie D., Zhang F. Semi-hydrogenation of acetylenic alcohol to olefinic alcohol catalyzed by Pd nanoparticles embedded in nitrogen-enriched porous carbon derived from ZIF-8 // *Appl. Catal. O: Open*. 2024. V. 191. January. P. 206917. <https://doi.org/10.1016/j.apcato.2024.206917>
- [117] Li X., Zhang W., Liu Y., Li R. Palladium nanoparticles immobilized on magnetic porous carbon derived from ZIF-67 as efficient catalysts for the semihydrogenation of phenylacetylene under extremely mild conditions // *ChemCatChem.* 2016. V. 8. N 6. P. 1111–1118. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501283>
- [118] Luo Q., Wang Z., Chen Y., Mao S., Wu K., Zhang K., Li Q., Lv G., Huang G., Li H., Wang Y. Dynamic modification of palladium catalysts with chain alkylamines for the selective hydrogenation of alkynes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. N 27. P. 31775–31784. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09682>
- [119] Bavykina A., Kolobov N., Khan I. S., Bau J. A., Ramirez A., Gascon J. Metal-organic frameworks in heterogeneous catalysis: Recent progress, new trends, and future perspectives // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 16. P. 8468–8535. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00685>
- [120] Konnerth H., Precht M. H. G. Selective partial hydrogenation of alkynes to (Z)-alkenes with ionic liquid-doped nickel nanocatalysts at near ambient conditions // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. N 58. P. 9129–9132. <https://doi.org/10.1039/C6CC00499G>
- [121] Furukawa H., Ko N., Go Y. B., Aratani N., Choi S. B., Choi E., Yazaydin A. Ö., Snurr R. Q., O'Keeffe M., Kim J., Yaghi O. M. Ultrahigh porosity in metal-

- organic frameworks // *Science*. 2010. V. 329. N 5990. P. 424–428.
<https://doi.org/10.1126/science.1192160>
- [122] *Yin D., Li C., Ren H., Shekhah O., Liu J., Liang C.* Efficient Pd@MIL-101(Cr) hetero-catalysts for 2-butyne-1,4-diol hydrogenation exhibiting high selectivity // *RSC Adv.* 2017. V. 7. N 3. P. 1626–1633. <https://doi.org/10.1039/c6ra25722d>
- [123] *Wu H. Q., Huang L., Li J. Q., Zheng A. M., Tao Y., Yang L. X., Yin W. H., Luo F.* Pd@Zn-MOF-74: Restricting a guest molecule by the open-metal site in a metal-organic framework for selective semihydrogenation // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. N 20. P. 12444–12447.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01652>
- [124] *Isaeva V. I., Tkachenko O. P., Afonina E. V., Kozlova L. M., Kapustin G. I., Grünert W., Solov'eva S. E., Antipin I. S., Kustov L. M.* 2-Butyne-1,4-diol hydrogenation over palladium supported on Zn²⁺-based — MOF and host-guest MOF/calix[4]-arene materials // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. V. 166. P. 167–175.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.030>
- [125] *Baimuratova R. K., Andreeva A. V., Uflyand I. E., Shilov G. V., Bukharbayeva F. U., Zharmagambetova A. K., Dzhardimalieva G. I.* Synthesis and catalytic activity in the hydrogenation reaction of palladium-doped metal-organic frameworks based on oxo-centered zirconium complexes // *J. Compos. Sci.* 2022. V. 6. N 10. P. 299. <https://doi.org/10.3390/jcs6100299>
- [126] *Choe K., Zheng F., Wang H., Yuan Y., Zhao W., Xue G., Qiu X., Ri M., Shi X., Wang Y., Li G., Tang Z.* Fast and selective semihydrogenation of alkynes by palladium nanoparticles sandwiched in metal-organic frameworks // *Angew. Chemie*. 2020. V. 132. N 9. P. 3679–3686.
<https://doi.org/10.1002/ange.201913453>
- [127] *Bakuru V. R., Velaga B., Peela N. R., Kalidindi S. B.* Hybridization of Pd nanoparticles with UiO-66(Hf) metal-organic framework and the effect of nanostructure on the catalytic properties // *Chem. — A Eur. J.* 2018. V. 24. N 60. P. 15978–15982.
<https://doi.org/10.1002/CHEM.201803200>
- [128] *Li Z., Hu M., Liu J., Wang W., Li Y., Fan W., Gong Y., Yao J., Wang P., He M., Li Y.* Mesoporous silica stabilized MOF nanoreactor for highly selective semi-hydrogenation of phenylacetylene via synergistic effect of Pd and Ru single site // *Nano Res.* 2022. V. 15. N 3. P. 1983–1992.
<https://doi.org/10.1007/s12274-021-3849-2>
- [129] *Li L., Yang W., Yang Q., Guan Q., Lu J., Yu S. H., Jiang H. L.* Accelerating chemo- and regioselective hydrogenation of alkynes over bimetallic nanoparticles in a metal-organic framework // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 14. P. 7753–7762.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00177>
- [130] *Peng L., Zhang J., Yang S., Han B., Sang X., Liu C., Yang G.* The ionic liquid microphase enhances the catalytic activity of Pd nanoparticles supported by a metal-organic framework // *Green Chem.* 2015. V. 17. N 8. P. 4178–4182.
<https://doi.org/10.1039/c5gc01333j>
- [131] *Kandiah M., Nilsen M. H., Usseglio S., Jakobsen S., Olsbye U., Tilset M., Larabi C., Quadrelli E. A., Bonino F., Lillerud K. P.* Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. N 24. P. 6632–6640.
<https://doi.org/10.1021/cm102601v>
- [132] *Das S., Heasman P., Ben T., Qiu S.* Porous organic materials: Strategic design and structure-function correlation // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. N 3. P. 1515–1563.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00439>
- [133] *Giri A., Patra A.* Porous organic polymers: Promising testbed for heterogeneous reactive oxygen species mediated photocatalysis and nonredox CO₂ fixation // *Chem. Rec.* 2022. V. 22. N 9. P. e202200071.
<https://doi.org/10.1002/tcr.202200071>
- [134] *Sarkar C., Shit S. C., Das N., Mondal J.* Presenting porous-organic-polymers as next-generation invigorating materials for nanoreactors // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. N 69. P. 8550–8567.
<https://doi.org/10.1039/d1cc02616j>
- [135] *Huang J., Turner S. R.* Hypercrosslinked polymers: A review // *Polym. Rev.* 2018. V. 58. N 1. P. 1–41.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1344703>
- [136] *Tan L., Tan B.* Hypercrosslinked porous polymer materials: Design, synthesis, and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. N 11. P. 3322–3356.
<https://doi.org/10.1039/c6cs00851h>
- [137] *Sulman E. M., Nikoshvili L. Z., Matveeva V. G., Tyamina I. Y., Sidorov A. I., Bykov A. V., Demidenko G. N., Stein B. D., Bronstein L. M.* Palladium containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene for selective hydrogenation of acetylene alcohols // *Top. Catal.* 2012. V. 55. N 7–10. P. 492–497.
<https://doi.org/10.1007/s11244-012-9810-6>
- [138] *Nikoshvili L., Shimanskaya E., Bykov A., Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Sulman E.* Selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol over Pd-nanoparticles stabilized in hypercrosslinked polystyrene: Solvent effect // *Catal. Today*. 2015. V. 241. P. 179–188.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.045>
- [139] *Nikoshvili L. Z., Popov A. Y., Bykov A. V., Sidorov A. I., Kiwi-Minsker L.* Hybrid Pd-nanoparticles within polymeric network in selective hydrogenation of alkynols: Influence of support porosity // *Molecules*. 2022. V. 27. N 12. P. 3842.
<https://doi.org/10.3390/molecules27123842>
- [140] *Nikoshvili L. Z., Makarova A. S., Lyubimova N. A., Bykov A. V., Sidorov A. I., Tyamina I. Y., Matveeva V. G., Sulman E. M.* Kinetic study of

- selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol over Pd-containing hypercrosslinked polystyrene // *Catal. Today*. 2015. V. 256. P. 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.033>
- [141] *Nemygina N. A., Nikoshvili L. Z., Matveeva V. G., Sulman M. G., Sulman E. M., Kiwi-Minsker L.* Pd-Nanoparticles confined within hollow polymeric framework as effective catalysts for the synthesis of fine chemicals // *Top. Catal.* 2016. V. 59. N 13–14. P. 1185–1195. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0639-2>
- [142] *Nikoshvili L. Z., Bykov A. V., Khudyakova T. E., Lagrange T., Héroguel F., Luterbacher J. S., Matveeva V. G., Sulman E. M., Dyson P. J., Kiwi-Minsker L.* Promotion effect of alkali metal hydroxides on polymer-stabilized Pd nanoparticles for selective hydrogenation of C-C triple bonds in alkynols // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 45. P. 13219–13227. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01612>
- [143] *Bakhvalova E. S., Pinyukova A. O., Mikheev A. V., Demidenko G. N., Sulman M. G., Bykov A. V., Nikoshvili L. Z., Kiwi-Minsker L.* Noble metal nanoparticles stabilized by hyper-cross-linked polystyrene as effective catalysts in hydrogenation of arenes // *Molecules*. 2021. V. 26. N 15. P. 4687. <https://doi.org/10.3390/molecules26154687>
- [144] *Bhanja P., Liu X., Modak A.* Pt and Pd nanoparticles immobilized on amine-functionalized hypercrosslinked porous polymer nanotubes as selective hydrogenation catalyst for α,β -unsaturated aldehydes // *ChemistrySelect*. 2017. V. 2. N 25. P. 7535–7543. <https://doi.org/10.1002/slct.201701761>
- [145] *Song H., Liu Y., Wang Y., Feng B., Jin X., Huang T., Xiao M., Gai H.* Design of hypercrosslinked poly(ionic liquid)s for efficiently catalyzing high-selective hydrogenation of phenylacetylene under ambient conditions // *Mol. Catal.* 2020. V. 493. June. P. 111081. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111081>
- [146] *Liu K., Wang A., Mao Y., Jia Z., Su Y., Wen X.* Synthesis of ultrafine Pd nanoparticles encapsulated in imidazolium-based porous polymers for semi-hydrogenation of alkynes // *Mol. Catal.* 2023. V. 543. January. P. 113130. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113130>
- [147] *Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A.* Heterogeneous dendrimer-based catalysts // *Polymers* (Basel). 2022. V. 14. N 5. P. 981. <https://doi.org/10.3390/polym14050981>
- [148] *Yamamoto K., Imaoka T., Tanabe M., Kambe T.* New horizon of nanoparticle and cluster catalysis with dendrimers // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 2. P. 1397–1437. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00188>
- [149] *Kobayashi S.* Nanoparticles in Catalysis. Springer International Publishing, 2020. P. 131–170. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-56630-2>
- [150] *Fischer M., Vögtle F.* Dendrimers: From design to application — A progress report // *Angew. Chemie Int. Ed.* 1999. V. 38. N 7. P. 884–905. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990401\)38:7<884::AID-ANIE884>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990401)38:7<884::AID-ANIE884>3.0.CO;2-K)
- [151] *Vögtle F.* Functional dendrimers // *Prog. Polym. Sci.* 2000. V. 25. N 7. P. 987–1041. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00017-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00017-4)
- [152] *Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. A* new class of polymers: Starburst-dendritic // *Polym. J.* 1985. V. 17. N 1. P. 117–132.
- [153] *Maeno Z., Kibata T., Mitsudome T., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K.* Subnanoscale size effect of dendrimer-encapsulated Pd clusters on catalytic hydrogenation of olefin // *Chem. Lett.* 2011. V. 40. N 2. P. 180–181. <https://doi.org/10.1246/cl.2011.180>
- [154] *Wu L., Li B. L., Huang Y. Y., Zhou H. F., He Y. M., Fan Q. H.* Phosphine dendrimer-stabilized palladium nanoparticles, a highly active and recyclable catalyst for the Suzuki–Miyaura reaction and hydrogenation // *Org. Lett.* 2006. V. 8. N 16. P. 3605–3608. <https://doi.org/10.1021/ol0614424>
- [155] *Ratheesh Kumar V. K., Gopidas K. R.* Palladium nanoparticle-cored G1-dendrimer stabilized by carbon–Pd bonds: Synthesis, characterization and use as chemoselective, room temperature hydrogenation catalyst // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. N 24. P. 3102–3105. <https://doi.org/10.1016/J.TETLET.2011.04.011>
- [156] *Ornelas C., Aranzaes J. R., Salmon L., Astruc D.* «Click» dendrimers: Synthesis, redox sensing of Pd(OAc)₂, and remarkable catalytic hydrogenation activity of precise Pd nanoparticles stabilized by 1,2,3-triazole-containing dendrimers // *Chem. — A Eur. J.* 2008. V. 14. N 1. P. 50–64. <https://doi.org/10.1002/chem.200701410>
- [157] *Murata M., Tanaka Y., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K.* Palladium-platinum bimetallic nanoparticle catalysts using dendron assembly for selective hydrogenation of dienes and their application to thermomorphic system // *Chem. Lett.* 2005. V. 34. N 2. P. 272–273. <https://doi.org/10.1246/cl.2005.272>
- [158] *Mizugaki T., Murata M., Fukubayashi S., Mitsudome T., Jitsukawa K., Kaneda K.* PAMAM dendron-stabilised palladium nanoparticles: Effect of generation and peripheral groups on particle size and hydrogenation activity // *Chem. Commun.* 2008. V. 2. N 2. P. 241–243. <https://doi.org/10.1039/B710860E>
- [159] *Borkowski T., Subik P., Trzeciak A. M., Wołowiec S.* Palladium(0) deposited on PAMAM dendrimers

- as a catalyst for C-C cross coupling reactions // *Molecules*. 2011. V. 16. N 1. P. 427–441. <https://doi.org/10.3390/molecules16010427>
- [160] *Wang Y., Peng X.* RuRh bimetallic nanoparticles stabilized by 15-membered macrocycles-terminated poly(propylene imine) dendrimer: Preparation and catalytic hydrogenation of nitrile–butadiene rubber // *Nano-Micro Lett.* 2014. V. 6. N 1. P. 55–62. <https://doi.org/10.5101/nml.v6i1.p55-62>
- [161] *Karakhanov E. A., Maximov A. L., Skorkin V. A., Zolotukhina A. V., Smerdov A. S., Tereshchenko A. Y.* Nanocatalysts based on dendrimers // *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. N 11. P. 2013–2023. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-10-15>
- [162] *Караханов Э. А., Максимов А. Л., Золотухина А. В., Кардашев С. В., Филиппова Т. Ю.* Наночастицы палладия на дендримерсодержащих носителях как катализаторы гидрирования непредельных углеводородов // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 5. С. 323–332. <https://doi.org/10.1134/S0965544112050052>
- [163] *Parenago O. P., Timashev P. S., Karakhanov E. A., Maximov A. L., Lazhko A. E., Zolotukhina A. V., Bagratashvili V. N.* Obtaining of highly-active catalysts of unsaturated compounds hydrogenation by using supercritical carbon dioxide // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 140. P. 387–393. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.07.010>
- [164] *Geng K., He T., Liu R., Dalapati S., Tan K. T., Li Z., Tao S., Gong Y., Jiang Q., Jiang D.* Covalent organic frameworks: Design, synthesis, and functions // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 16. P. 8814–8933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00550>
- [165] *Côté A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O'Keeffe M., Matzger A. J., Yaghi O. M.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks // *Science*. 2005. V. 310. N 5751. P. 1166–1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>
- [166] *Diercks C. S., Yaghi O. M.* The atom, the molecule, and the covalent organic framework // *Science*. 2017. V. 355. N 6328. P. eaal1585. <https://doi.org/10.1126/science.aal1585>
- [167] *Guan X., Chen F., Qiu S., Fang Q.* Three-dimensional covalent organic frameworks: From synthesis to applications // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2023. V. 62. N 3. P. e202213203. <https://doi.org/10.1002/anie.202213203>
- [168] *Li J. H., Yu Z. W., Gao Z., Li J. Q., Tao Y., Xiao Y. X., Yin W. H., Fan Y. L., Jiang C., Sun L. J., Luo F.* Ultralow-content palladium dispersed in covalent organic framework for highly efficient and selective semihydrogenation of alkynes // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. N 16. P. 10829–10836. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01117>
- [169] *Li J. H., Yu Z. W., Li J. Q., Fan Y. L., Gao Z., Xiong J. B., Wang L., Tao Y., Yang L. X., Xiao Y. X., Luo F.* Constructing PtI@COF for semi-hydrogenation reactions of phenylacetylene // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 285. P. 121176. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121176>
- [170] *Yun S., Lee S., Yook S., Patel H. A., Yavuz C. T., Choi M.* Cross-linked «poisonous» polymer: Thermochemically stable catalyst support for tuning chemoselectivity // *ACS Catal.* 2016. V. 6. N 4. P. 2435–2442. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02613>
- [171] *Huang N., Chen X., Krishna R., Jiang D.* Two-dimensional covalent organic frameworks for carbon dioxide capture through channel-wall functionalization // *Angew. Chemie — Int. Ed.* 2015. V. 54. N 10. P. 2986–2990. <https://doi.org/10.1002/anie.201411262>
- [172] *Lu Q., Ma Y., Li H., Guan X., Yusran Y., Xue M., Fang Q., Yan Y., Qiu S., Valtchev V.* Postsynthetic functionalization of three-dimensional covalent organic frameworks for selective extraction of lanthanide ions // *Angew. Chemie — Int. Ed.* 2018. V. 57. N 21. P. 6042–6048. <https://doi.org/10.1002/anie.201712246>
- [173] *Sun Q., Aguila B., Perman J., Earl L. D., Abney C. W., Cheng Y., Wei H., Nguyen N., Wojtas L., Ma S.* Postsynthetically modified covalent organic frameworks for efficient and effective mercury removal // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. N 7. P. 2786–2793. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12885>
- [174] *Kou J., Wang W. D., Fang J., Li F., Zhao H., Li J., Zhu H., Li B., Dong Z.* Precisely controlled Pd nanoclusters confined in porous organic cages for size-dependent catalytic hydrogenation // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2022. V. 315. P. 121487. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121487>
- [175] *Xu Y., Jin S., Xu H., Nagai A., Jiang D.* Conjugated microporous polymers: Design, synthesis and application // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. N 20. P. 8012–8031. <https://doi.org/10.1039/c3cs60160a>
- [176] *Lee J. S. M., Cooper A. I.* Advances in conjugated microporous polymers // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 4. P. 2171–2214. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00399>
- [177] *Ji D., Liang Y., Zhang C., Wang B., Zhang Z., Gao X.* Preparation of palladium nanoparticles supported on conjugated microporous polymers with excellent catalytic performance // *Mater. Res. Innov.* 2017. V. 21. N 1. P. 10–14. <https://doi.org/10.1179/1433075X15Y.0000000075>
- [178] *Ishida T., Onuma Y., Kinjo K., Hamasaki A., Ohashi H., Honma T., Akita T., Yokoyama T., Tokunaga M., Haruta M.* Preparation of microporous polymer-encapsulated Pd nanoparticles and their catalytic performance for hydrogenation and oxidation // *Tetrahedron*. 2014. V. 70. N 36. P. 6150–6155. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.04.049>

- [179] *Trandafir M. M., Pop L., Hădăde N. D., Florea M., Neațu F., Teodorescu C. M., Duraki B., van Bokhoven J. A., Grosu I., Pârvulescu V. I., Garcia H.* An adamantane-based COF: Stability, adsorption capability, and behaviour as a catalyst and support for Pd and Au for the hydrogenation of nitrostyrene // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. N 23. P. 8344–8354. <https://doi.org/10.1039/c6cy01631f>
- [180] *Ben T., Ren H., Shengqian M., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J. M., Qiu S., Zhu G.* Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area // *Angew. Chemie — Int. Ed.* 2009. V. 48. N 50. P. 9457–9460. <https://doi.org/10.1002/anie.200904637>
- [181] *Tian Y., Zhu G.* Porous aromatic frameworks (PAFs) // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 16. P. 8934–8986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00687>
- [182] *Yuan D., Lu W., Zhao D., Zhou H. C.* Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. N 32. P. 3723–3725. <https://doi.org/10.1002/adma.201101759>
- [183] *Куликов Л. А., Теренина М. В., Кряжева И. Ю., Караканов Э. А.* Наноразмерные катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе частиц палладия и платины, иммобилизованных в поры мезопористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 2. С. 163–170. <https://doi.org/10.7868/S0028242117020101>
- [184] *Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A.* Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catal. Today*. 2020. V. 357. P. 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028>
- [185] *Kulikov L., Kalinina M., Makeeva D., Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E.* Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks, modified with ethanolamino-groups, for hydrogenation of alkynes, alkenes and dienes // *Catalysts*. 2020. V. 10. N 10. P. 1106. <https://doi.org/10.3390/catal10101106>
- [186] *Li L., Zhao H., Wang J., Wang R.* Facile fabrication of ultrafine palladium nanoparticles with size- and location-control in click-based porous organic polymers // *ACS Nano*. 2014. V. 8. N 5. P. 5352–5364. <https://doi.org/10.1021/nn501853g>
- [187] *Zhong H., Liu C., Wang Y., Wang R., Hong M.* Tailor-made porosities of fluorene-based porous organic frameworks for the pre-designable fabrication of palladium nanoparticles with size, location and distribution control // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. N 3. P. 2188–2194. <https://doi.org/10.1039/c5sc04351d>
- [188] *Liu J., Wang N., Liu J., Li M., Xu Y., Wang C., Wang Y., Zheng H., Ma L.* The immobilization of Pd(II) on porous organic polymers for semihydrogenation of terminal alkynes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. N 46. P. 51428–51436. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14486>
- [189] *Шакиров И. И., Боронеев М. П., Синикова Н. А., Караканов Э. А., Максимов А. Л.* Селективное гидрирование фенилацетиlena на основе полимерного слоистого носителя // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 2. С. 264–274. <https://doi.org/10.31857/S0044461820020152>
[Shakirov I. I., Boronoev M. P., Sinikova N. A., Karakhanov E. A., Maksimov A. L. Selective hydrogenation of phenylacetylene on a Pd-containing catalyst based on a polymer layered substrate // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 2. P. 258–267. [https://doi.org/10.1134/S1070427220020159\].](https://doi.org/10.1134/S1070427220020159)
- [190] *Kumar P., Das A., Maji B.* Phosphorus containing porous organic polymers: Synthetic techniques and applications in organic synthesis and catalysis // *Org. Biomol. Chem.* 2021. V. 19. N 19. P. 4174–4192. <https://doi.org/10.1039/d1ob00137j>
- [191] *Ding Z. C., Li C. Y., Chen J. J., Zeng J. H., Tang H. T., Ding Y. J., Zhan Z. P.* Palladium/phosphorus-doped porous organic polymer as recyclable chemoselective and efficient hydrogenation catalyst under ambient conditions // *Adv. Synth. Catal.* 2017. V. 359. N 13. P. 2280–2287. <https://doi.org/10.1002/adsc.201700374>

УДК 54-44, 544.47, 546.74, 546.264-31, 546.262.3-31, 546.11-123, 547.211

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА: ОСНОВЫ НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ СТРАТЕГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ВОДОРОДА (обзор)

© М. Д. Крючков¹, Л. А. Куликов¹, А. Л. Максимов^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2
E-mail: mixail.kryuchkov.97@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 27 декабря 2024 г.

Принята к публикации 27 декабря 2024 г.

Процесс сухого риформинга метана, или углекислотной конверсии метана, — один из способов утилизации углекислого газа и получения синтез-газа. Это относительно новый процесс, представляющий интерес не только с экологической, но и с экономической точки зрения. На его основе возможно создание низкоуглеродных технологий производства как синтез-газа, так и чистого водорода, что соответствует принятой стратегии по уменьшению эмиссии парниковых газов в атмосферу. Однако его реализации в промышленности препятствует ряд трудностей, основная из которых — быстрая дезактивация катализаторов. В данном обзоре проводится сравнительный анализ сухого риформинга метана и паровой конверсии метана как способов получения водорода, обсуждаются причины потери катализатором активности, роли активной фазы и носителя в стабильности катализаторов. Также описываются методы, позволяющие влиять на характеристики катализаторов, и формулируются требования для разрабатываемых современных катализаторов углекислотной конверсии метана.

Ключевые слова: гетерогенный катализ; синтез-газ; водород; никель; наночастицы металлов; метан
DOI: 10.31857/S0044461824110021; EDN: JFNLBR

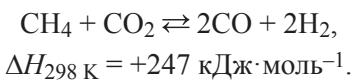
Увеличение количества населения, развитие промышленности и технологий искусственного интеллекта неизбежно приводят к увеличению количества потребляемой энергии в мире. Применение классических технологий получения энергии, основанных на использовании полезных ископаемых и углеводородов, генерирует значительное количество диоксида углерода, одного из парниковых газов. Между тем климат территории России более чувствителен к глобальному потеплению, чем климат многих дру-

гих регионов земного шара. Потепление в России происходит быстрее, чем в среднем на планете, что обусловлено особенностями географического положения и климата. За последнее десятилетие в среднем по планете потеплело на 0.18°C , а в России — на 0.49°C . Особенно быстро растет температура в Арктике — почти в 2 раза быстрее, чем в среднем на планете. Для России, как для страны, прилегающей к арктической зоне, актуальна как разработка технологий улавливания и переработки основного парни-

кового газа — диоксида углерода [1], так и внедрение других низкоуглеродных источников энергии, в число которых входит водород.

Активно развиваются исследования по химическому превращению диоксида углерода в метанол, муревиную кислоту, гидроксибензойные кислоты [2, 3], линейные органические карбонаты, мочевину и ее производные, диметиловый эфир и другие оксигенаты, метан и высшие углеводороды [4], его взаимодействию с олефинами, гидрированию до ароматических соединений [5]. Между тем существует способ как утилизации диоксида углерода, так и получения водорода: углекислотная конверсия метана, или сухой риформинг метана [6–8].

Углекислотная конверсия метана — один из важнейших нефтехимических процессов, позволяющий преобразовывать метан и углекислый газ в синтез-газ. Значимость данного процесса сложно переоценить: с одной стороны, он вовлекает в переработку основную долю парниковых газов — метан и углекислый газ [9], а с другой — позволяет получать синтез-газ, смесь водорода иmonoоксида углерода — важное сырье для производства синтетического топлива и ценных нефтехимических продуктов [10, 11]. Основная реакция, осуществляемая в ходе процесса углекислотной конверсии метана, описывается следующим уравнением:



Данная реакция обратимая, поэтому состав продуктов при заданных условиях проведения процесса может быть оценен с помощью термодинамических расчетов [12]. Из-за эндотермичности реакции и высокой стабильности молекул метана и углекислого газа для достижения удовлетворимых значений конверсии сырья процесс проводят при достаточно высоких температурах — 650–1000°C [13]. Для ускорения достижения термодинамического равновесия в системе и снижения температуры процесс углекислотной конверсии метана проводят в присутствии катализаторов, как правило, на основе никеля или кобальта.

На данный момент в промышленности для получения синтез-газа реализованы методы парового риформинга метана и автотермического риформинга метана, в меньшей степени — парциального окисления метана. Все эти методы, за исключением парциального окисления метана, дают в качестве продукта обогащенный водородом синтез-газ (рис. 1). В том числе поэтому получили часто применяемые процессы синтеза метанола, синтеза олефинов, оксигенатов и углеводородов по Фишеру–Тропшу: для их проведения оптимальный состав синтез-газа $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2$ [14]. Особенность же процесса углекислотной конверсии метана в том, что он позволяет получать синтез-газ как с низким, так и с высоким отношением H_2/CO (1–2.6).

Синтез-газ состава $\text{H}_2:\text{CO} = 1$ оптимален для получения ряда ценных продуктов, например диметилового эфира, уксусной кислоты, ароматических

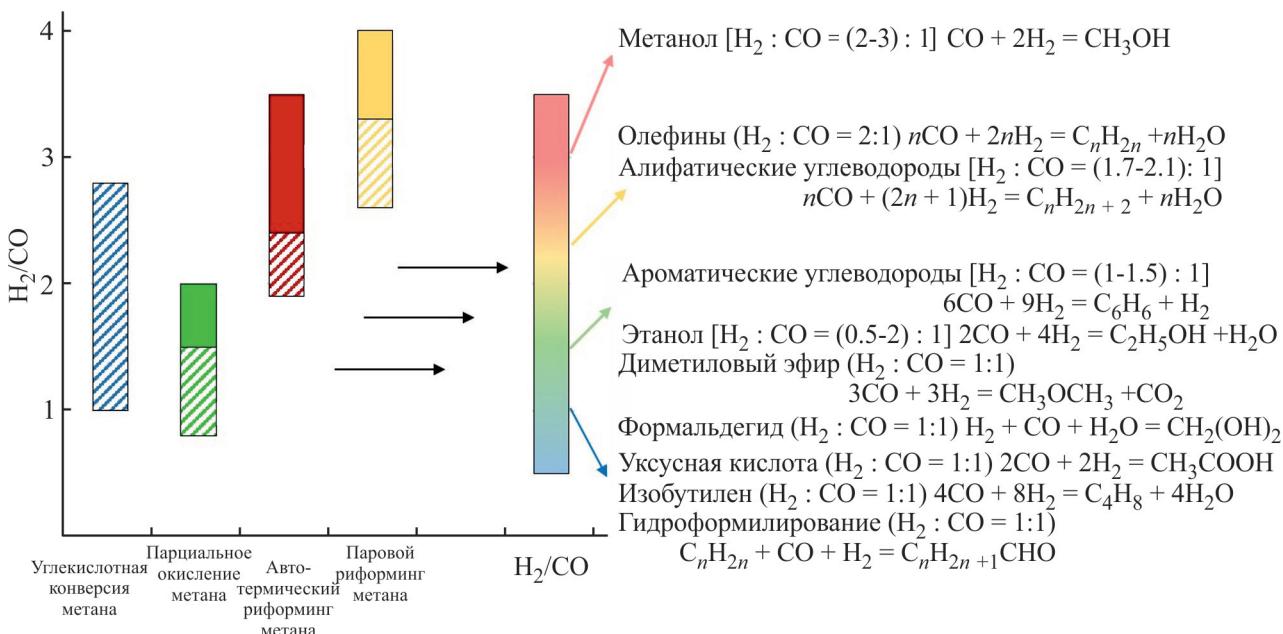


Рис. 1. Состав синтез-газа, полученный по различным технологиям переработки метана.

Закрашенное диагональными полосами — при рециклике CO_2 .

углеводородов. Более того, такой состав синтез-газа традиционно используется для гидроформилирования олефинов и получения высших альдегидов.

Не меньший интерес представляет процесс углекислотного риформинга метана для получения водорода. Традиционно большую часть водорода получают при помощи процесса парового риформинга метана и следующего за ним процесса сдвига фаз вода–газ — в настоящий момент это самый дешевый метод получения водорода с точки зрения капитальных затрат. Сырьем для данного процесса служат метан и вода, а конечными продуктами являются CO_2 и H_2 . Несмотря на возможность отделения диоксида углерода, его дальнейшая очистка, хранение и утилизация в производимых объемах представляется сложной задачей. Полученный таким способом диоксид углерода можно без существенной подготовки использовать в реакции с метаном, получая с высоким выходом синтез-газ с отношением H_2/CO около 1. В то же время углекислотную конверсию метана можно рассматривать и как прямую альтернативу паровому риформингу метана, особенно при вовлечении в повторную переработку образующегося CO_2 : конструкционные различия реакторов парового риформинга метана и углекислотной конверсии метана незначительные, а дальнейшая конверсия получающихся продуктов в ходе процесса сдвига фаз вода–газ для обоих процессов проводится схожим образом (рис. 2). Более того, даже несмотря на большую энталпию реакции сухого риформинга метана ($247 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) по сравнению с паровым риформингом метана ($206 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), общие затраты энергии на протекание обоих процессов сопоставимы. Действительно, в случае сухого риформинга

метана требуется больше энергии для протекания реакции, но в то же время до трети от всех энергозатрат в процессе парового риформинга метана приходится на нагрев воды и водяного пара. Таким образом, получение водорода при помощи углекислотной конверсии метана представляет интерес не только с научной, но и с коммерческой точки зрения, а также имеет высокие шансы быть реализованным в обозримом будущем.

Однако, несмотря на высокий потенциал, процесс углекислотной конверсии метана к настоящему моменту не получил широкого применения в промышленности. Во-первых, это связано с более высокими по сравнению с паровым риформингом метана энергозатратами [9]. Во-вторых, традиционные катализаторы парового крекинга метана подвержены быстрой дезактивации в углекислотной конверсии метана из-за спекания частиц металла и интенсивного коксообразования [15–19]. Первую проблему можно преодолеть с помощью различных инженерных решений, например комбинацией углекислотной конверсии метана с паровой или кислородной конверсией метана [20, 21]. Решение второй проблемы заключается в разработке новых, более стабильных и активных катализаторов.

Данный обзор посвящен проблемам разработки катализаторов углекислотной конверсии метана. Поясняются термодинамические особенности протекания процесса углекислотной конверсии метана, рассматриваются основные причины дезактивации катализаторов. Обсуждаются особенности протекания процесса на различных катализаторах, влияния металла и свойств носителя на характеристики катализаторов. Формулируются требования, которым

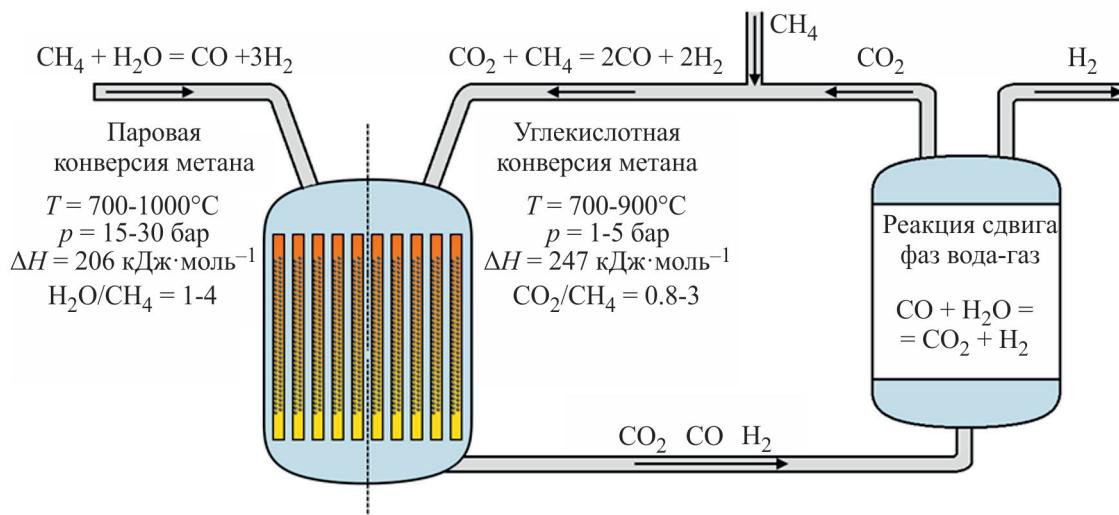


Рис. 2. Упрощенная схема получения водорода из метана при помощи паровой и углекислотной конверсии метана.

должен отвечать современный катализатор, и способы достижения данных требований.

Термодинамика процесса углекислотной конверсии метана

Процесс углекислотной конверсии метана включает в себя множество стадий, кроме основной реакции параллельно протекает множество побочных (рис. 3). С увеличением температуры равновесие в реакциях с отрицательным тепловым эффектом смещается в сторону образования продуктов — константа равновесия увеличивается. Наоборот, для реакций, тепловой эффект которых положительный, равновесие смещается в сторону исходных компонентов. Так, в температурном диапазоне 650–1000°C маловероятно образование метанола (реакции VI и VII), а вместе с ним — диметилового эфира (реакции XII–XV). В то же время протекают реакции I, II, VIII–XI, XVI и XVII, равновесие в которых сильно зависит от температуры проведения процесса.

Протеканию основной реакции — углекислотной конверсии метана (реакция I) способствуют высокие температуры: в случае эквимолярной смеси CH_4/CO_2 при температуре 700°C достигается превращение около 90% метана в продукты реакции, а при 900°C конверсия составляет уже 97% (рис. 3). Одновременно происходит взаимодействие углекислого газа с образовавшимся водородом — так называемая реакция обратного водяного сдвига (реакция II). Скорости

прямой и обратной реакций определяются температурой процесса и концентрациями компонентов.

Реакции VIII–XI ответственны за образование углерода на поверхности катализаторов. При этом при высоких температурах процесса углерод образуется преимущественно из метана в ходе его крекинга (реакция VIII), а при более низких — из оксида углерода и водорода в ходе диспропорционирования CO (реакция Будуара, реакция IX) и взаимодействия водорода с оксидами углерода (реакции X и XI). Низкие температуры процесса также способствуют протеканию реакций образования метана из оксидов углерода и водорода (реакции XVI и XVII). Это означает, что полностью избежать образования углерода нельзя — можно лишь выбрать такие условия, при которых его образование сведено к минимуму.

Таким образом, с точки зрения термодинамики выгоднее проводить процесс при высоких температурах из-за более высоких значений конверсии метана и углекислого газа в синтез-газ и меньшей вероятности протекания побочных процессов. Однако с экономической точки зрения процесс выгоднее проводить при более низких температурах. Слишком сильное понижение температуры неизбежно будет приводить к увеличению углеродных отложений на поверхности катализатора и его дезактивации. Снизить количество образующегося углерода можно, дополнительное вводя некоторое количество окислителя, например углекислого газа, воды или кислорода. Однако при этом также будет изменяться состав продуктов реакции, конверсия метана и углекислого газа, соотношение H_2/CO . Поэтому выбор оптимальной температуры и состава газовой смеси — сложная задача поиска баланса, требующая учета всех особенностей проведения процесса.

Стадии процесса углекислотной конверсии метана

В то время как термодинамический расчет предсказывает возможность образования углеродных отложений, он не дает информации о скорости протекания данного процесса. Однако именно от этого зависит стабильность катализатора и срок его службы. В свою очередь это влияет и на рентабельность проведения процесса углекислотной конверсии метана. Чтобы понять, как именно происходит образование углерода на поверхности катализатора, следует рассмотреть механизм протекания процесса углекислотной конверсии метана на поверхности гетерогенных катализаторов.

Один из возможных механизмов процесса был приведен в работах [14, 15]. В самом упрощенном

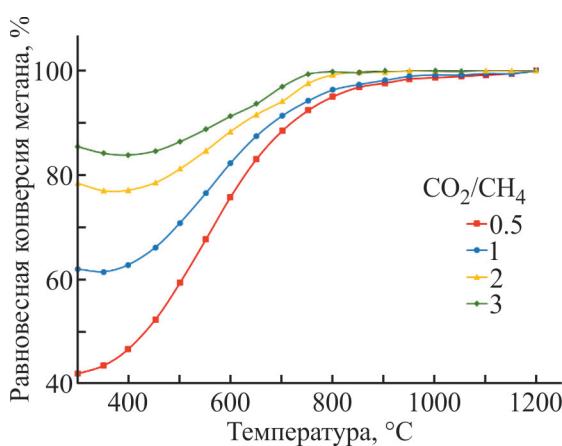


Рис. 3. Равновесное содержание метана в зависимости от температуры при давлении 1 атм и $n(\text{CH}_4 + \text{CO}_2) = 2$ моль [22].¹

¹ Информация находится в открытом доступе. *Seo H. // Catalysts. 2018. V. 8. N 3. P. 110.*
<https://doi.org/10.3390/catal8030110>

Таблица 1
Возможные реакции, протекающие в ходе углекислотной конверсии метана

№ реакции	Реакция	$\Delta H_{298} \text{ К, кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\ln K_{\text{равн}}$	
			300°C	1100°C
I	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247	-20	13
II	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41	-5	2
III	$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	106	-19	-5
IV	$2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	284	-36	0
V	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	136	-14	4
VI	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	-90.6	-10	-20
VII	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49.1	-12	-20
VIII	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	74.9	-6	5
IX	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4	15	-7
X	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90	8	-5
XI	$\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131.3	12	-6
XII	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-37	3	-1
XIII	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 3\text{CO} + 3\text{H}_2$	258.4	10	40
XIV	$3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	136	20	37
XV	$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	204.8	14	37
XVI	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165	14	-10
XVII	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.2	14	-11

виде его можно представить как адсорбцию молекул метана и углекислого газа на поверхности катализаторов и их диссоциацию на частицы типа CH_x ($x = 1-3$), С, Н, СО, О и т. п. и дальнейшее взаимодействие этих частиц с образованием продуктов реакции (рис. 4).

Первый из рассматриваемых процессов — адсорбция и диссоциация метана на поверхности наночастиц переходных металлов. В ходе процесса происходит последовательная диссоциация всех связей С—Н в молекуле метана, при которой на поверхности металла образуются атомы водорода и частицы CH_x [23]. Разрыв каждой связи С—Н сопровождается образованием новой связи металл—углерод, т. е. ва-

лентность атома углерода всегда компенсирована. Чем больше на поверхности частиц металла дефектов и валентно-ненасыщенных центров, тем активнее протекает диссоциация метана. Например, диссоциация метана протекает с разной скоростью на разных гранях кристаллов никеля в следующем порядке: $\text{Ni}(110) > \text{Ni}(100) > \text{Ni}(111)$ [24]. Образовавшиеся атомы водорода взаимодействуют друг с другом, формируя молекулы водорода, а также с другими частицами на поверхности металла. Интенсивность диссоциации метана зависит от природы используемого металла, силы его взаимодействия с носителем и наличия промоторов. На данный момент стадия

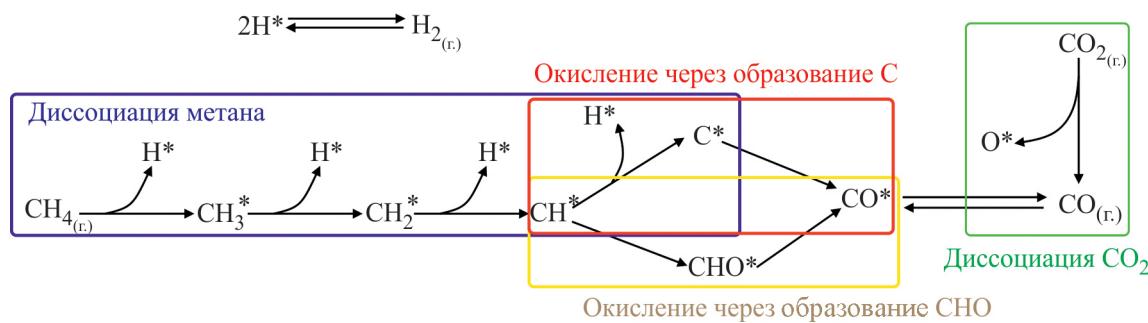


Рис. 4. Упрощенный механизм протекания процесса углекислотной конверсии метана.

активации молекулы CH_4 считается лимитирующей весь процесс [25–27], однако дебаты на этот счет ведутся до сих пор [28].

В зависимости от состава катализатора адсорбция и диссоциация CO_2 может происходить по разным механизмам. В случае инертного носителя, такого как SiO_2 , процесс происходит исключительно на поверхности переходного металла [29]. Различные структурные дефекты и валентно-ненасыщенные центры, такие как угловые атомы углерода, также способствуют лучшей сорбции и диссоциации CO_2 [18]. Однако такие катализаторы также больше подвержены быстрой дезактивации. Если же носитель обладает основными свойствами, как Al_2O_3 или MgO , или в нем присутствуют кислородные вакансии, как в ZrO_2 , то адсорбция и диссоциация диоксида углерода начинает происходить на границе соприкосновения металла носителя либо на самом носителе. Как и в случае парового реформинга метана, детали механизма взаимодействия адсорбированных атомов и частиц на поверхности катализатора все еще уточняются.

Адсорбция CO_2 на поверхности металла может происходить тремя разными способами (рис. 5) и сопровождается при этом переносом электрона и образованием заряженной частицы CO_2^- [30]. В зависимости от металла эта частица может диссоциировать на молекулуmonoоксида углерода CO и адсорбированный атом кислорода $\text{O}_{\text{адс}}$, или взаимодействовать с адсорбированным на поверхности атомом водорода, образуя CO и $\text{OH}_{\text{адс}}$, или вступить в реакцию с еще одной молекулой CO_2 с образованием CO и частицы CO_3^- [29]. Первый механизм более характерен для частиц переходных металлов — Fe , Ni , Re , Al и Mg ; второй и третий — для благородных металлов. Образовавшиеся частицы $\text{O}_{\text{адс}}$ и CO_3^- вступают с другими частицами на поверхности металла в дальнейшие взаимодействия, наиболее важное из кото-

рых — окисление углерода, образующегося в ходе разложения метана или реакции Будуара.

При адсорбции и диссоциации CO_2 на поверхности носителя механизм активации CO_2 изменяется, что в некоторых случаях позволяет увеличить стабильность катализатора. Так, диоксид углерода может адсорбироваться на поверхности Al_2O_3 с образованием частиц HCO_2^- [31]. Эти частицы претерпевают дальнейший распад наmonoоксид углерода CO и гидроксогруппу OH , которая дальше мигрирует к поверхности частиц металла и окисляет образовавшийся на поверхности углерод. В работе [32] было показано, что наиболее предпочтительная вакансия для адсорбции и диссоциации CO_2 — граница соприкосновения носителя и металла. Как следствие, чем больше будет данная граница, тем активнее и стабильнее окажется катализатор. В свою очередь это достигается уменьшением размера частиц металла. Факторы, влияющие на способность носителя сорбировать и активировать молекулу CO_2 , описываются далее.

Таким образом, стабильность катализатора определяется скоростями адсорбции и диссоциации CH_4 и CO_2 , а также скоростями взаимодействия адсорбированных атомов и частиц друг с другом. В том случае, когда скорость окисления частиц CH_x выше, чем скорость их образования, катализатор будет стабильным. Если же образование частиц CH_x протекает быстрее, чем их окисление, то начинается образование углерода на поверхности наночастиц металла. При низкой скорости окисления этого углерода начинается его агломерация и закоксовывание катализатора, что приводит к полной потере катализатором активности. Для получения активного и стабильного катализатора скорость диссоциации метана должна быть не больше, чем скорость окисления углерода и частиц типа CH_x . В общем случае этого можно достигнуть с помощью варьирования размера частиц металлов и его природы, а также применения носителей, способствующих ускоренной адсорбции и диссоциации диоксида углерода.

Образование углеродных отложений

Наряду со спеканием частиц при высоких температурах образование углерода на поверхности катализатора — одна из главных причин его дезактивации. Основными его источниками являются процессы разложения метана (табл. 1, реакция VIII) и диспропорционирование CO (табл. 1, реакция IX). Обе реакции протекают на поверхности металла, и вклад каждой из них в накоплении углерода зависит от

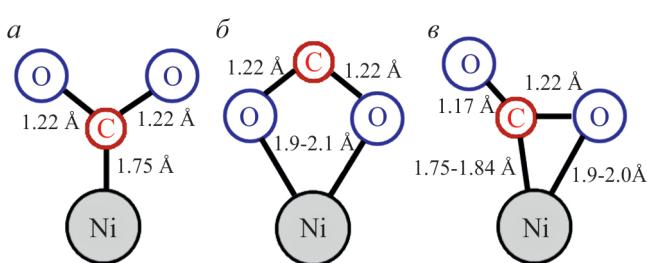


Рис. 5. Схематическое представление различных способов адсорбции CO_2 на поверхности никеля.
а — адсорбция только по связи $\text{Ni}—\text{C}$, б — адсорбция только по связям $\text{Ni}—\text{O}$, в — смешанная адсорбция по связям $\text{Ni}—\text{C}$ и $\text{Ni}—\text{O}$ (адаптировано из [29]).

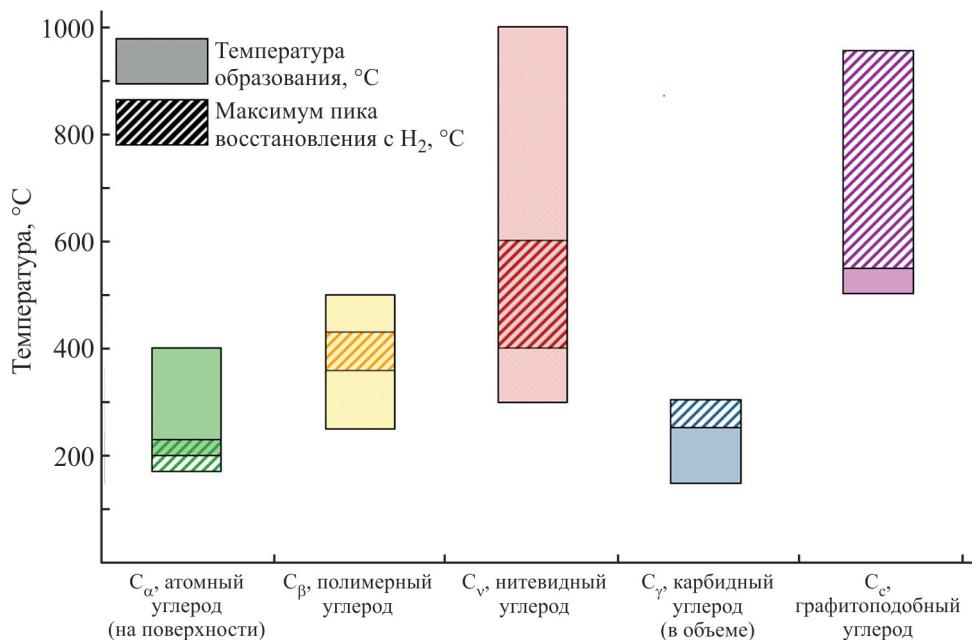


Рис. 6. Виды углерода и температуры их образования и восстановления (из данных [23]).

условий проведения процесса и состава катализатора. При температурах выше 800°C углерод образуется преимущественно из-за разложения метана. Этот вид углерода значительно активнее, чем полученный при диспропорционировании CO , и легче вступает во взаимодействие с окислителями [33].

В общем случае образование углеродных отложений происходит по сложному механизму, включающему множество элементарных стадий. Однако этот углерод может быть различен по своей природе и морфологии. В зависимости от дисперсности активного металла, его типа, концентрации активных центров, природы носителя и промотора, температуры и продолжительности реакции образующийся углерод может быть карбидным, аморфным, полимерным, в виде нанотрубок или графена, графитоподобным,

нитевидным [34–38]. Все эти формы углеродистых отложений различаются своей инертностью, которую можно оценить как способность восстанавливаться водородом (рис. 6): наименее инертен углерод типа C_α , который может быть восстановлен при температурах до 200°C . К такому типу углеродных образований принадлежат небольшие островки углерода на поверхности частиц металла и пленки карбидов металлов на поверхности наночастиц. Более инертны полимерный и аморфный типы углерода C_β , для восстановления которых требуются температуры не менее 400°C . Наименее реакционноспособными считаются графитоподобный и так называемые нитевидные типы углерода C_c и C_v , крайне тяжело вступающие во взаимодействие с водородом даже при высоких температурах.

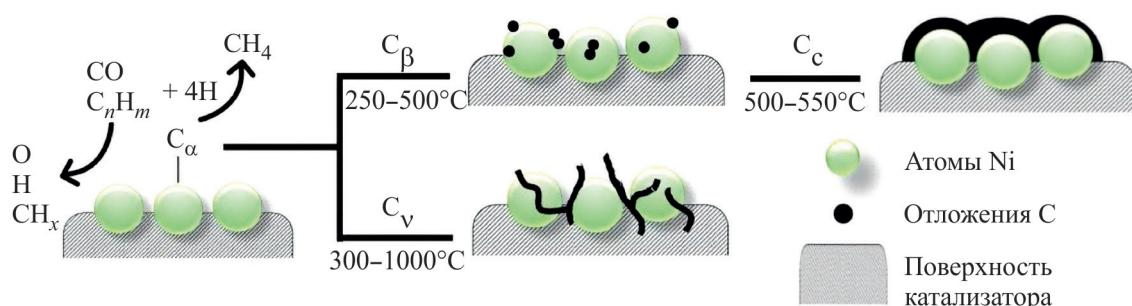


Рис. 7. Схема образования различных видов углерода [39].¹

¹ Информация находится в открытом доступе. Argyle M., Bartholomew C. // Catalysts. 2015. V. 5. N 1. P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>

При разложении метана и диспропорционировании CO образуются отдельные частицы углерода (углерод типа C_α), которые также легко вступают в реакции окисления. Накапливаясь, они образуют на поверхности металла аморфный углерод (углерод типа C_β), который впоследствии полностью покрывает частицу металла и может перейти в графитоподобное состояние (углерод типа C_c) (рис. 7). Кроме того, в некоторых случаях адсорбированный углерод может встраиваться в кристаллическую решетку металла, образуя карбиды (на поверхности частиц металла — C_α , в объеме — C_γ).

В дальнейшем эти атомы углерода могут диффундировать от поверхности частицы металла к ее основанию и формировать так называемый нитевидный углерод (углерод типа C_v), т. е. в ходе процесса углекислотной конверсии метана происходит постепенный переход углерода в более стабильные формы, от которых в дальнейшем сложнее избавиться [40].

Наибольшее распространение получили катализаторы углекислотной конверсии метана на основе никеля. К сожалению, они также наиболее подвержены образованию углерода на поверхности части металла. Именно для никеля характерно внедрение углерода в кристаллическую решетку с образованием карбida состава Ni_3C . Но главная особенность никелевых катализаторов — возможность формирования так называемого нитевидного углерода. Его образованию способствуют высокие температуры, низкая концен-

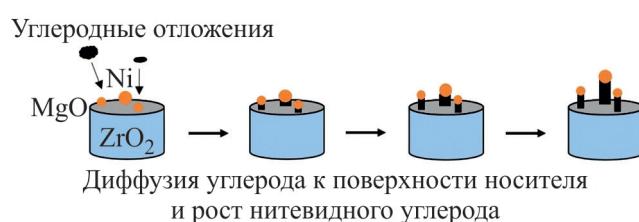


Рис. 8. Схема зарождения и роста нитевидного углерода на частицах Ni (из данных [34]).

трация воды в системе и присутствие непредельных углеводородов [41]. Атомы углерода, образующиеся на поверхности металла, диффундируют сквозь кристаллы никеля и образуют точки дальнейшего роста между наночастицей металла и носителем. Формирующийся таким образом углерод имеет форму «нитей», начало которых — поверхность носителя, а окончание — частицы никеля (рис. 8). Рост данной углеродной «нити» продолжается на границе Ni/C за счет вновь образующегося на частице металла углерода. Подобный нитевидный углерод может полностью заполнить пору носителя и даже разрушить ее. Более того, нитевидный углерод может разрушать даже экструдаты катализатора, приводя к серьезным последствиям в ходе процесса углекислотной конверсии метана [42, 43] (рис. 9). Похожему механизму на наиболее маленьких частицах никеля образуется углерод в виде нанотрубок [44].

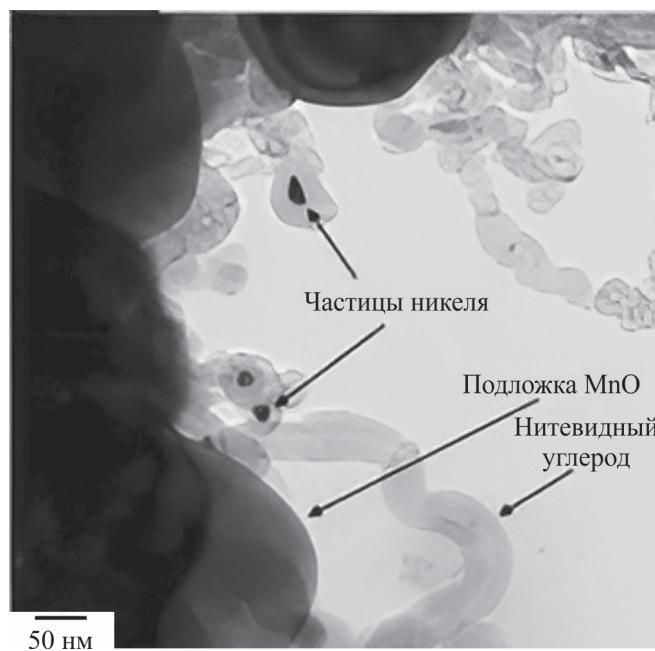


Рис. 9. Микрофотография ПЭМ нитевидного углерода [50].¹

¹ Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 13.02.2025. Copyright 2018 American Chemical Society.

Интересно отметить влияние размера частиц на возможность формирования нитевидного углерода. Движущая сила данного процесса — градиент концентраций углерода на различных участках кристаллической структуры никеля: атомы углерода мигрируют от наиболее насыщенных участков, на которых происходит отложение углерода в ходе углекислотной конверсии метана, к наименее насыщенным участкам частицы никеля [45]. При этом внедрение в кристаллическую структуру и миграция углерода происходят до момента насыщения частицы металла углеродом [37]. Такое насыщение протекает значительно быстрее в случае маленьких частицах металла. Более того, из-за небольшого количества накопленных таким образом атомов углерода на границе металла/носитель образование точки роста нитевидного углерода не происходит. Поэтому в случае маленьких частиц никеля (менее 7–10 нм) [46–49] образование нитевидного углерода подавлено. Таким образом, комбинация высокой дисперсности металла и правильно подобранных условий проведения процесса позволяют отсрочить момент образования углеродных отложений и продлить срок работы катализатора до его дезактивации.

Интенсивность протекания процесса полного разложения метана на поверхности частиц благородных металлов значительно ниже, чем на поверхности частиц никеля [51]. Это объясняет большую устойчивость катализаторов на основе благородных металлов к образованию углеродных отложений: в присутствии источника кислорода различные частицы типа CH_x окисляются в CO , прежде чем начнется формирование углеродных отложений [42]. В то же время данные частицы могут начать взаимодействовать друг с другом и образовывать полимерные цепи. Получаемый углерод называют полимерным, или «мягким», углеродом из-за его способности окисляться в мягких условиях и не блокировать активные центры катализатора. По сравнению с аморфным углеродом он менее реакционноспособный из-за экранирования атомов углерода водородом. Температура окисления полимерного углерода увеличивается с уменьшением отношения H:C .

Катализаторы процесса углекислотной конверсии метана

Как отмечалось ранее, основой катализаторов сухого риформинга служат благородные (Ru , Rh , Pt , Ir , Pd) или переходные (Ni , Co) металлы. Катализаторы на основе благородных металлов проявляют высокую активность в процессе углекислотной конвер-

сии метана и значительно стабильнее катализаторов на основе переходных металлов [52, 53]. Однако их высокая стоимость ограничивает их использование в крупнотоннажных процессах [19, 54]. Поэтому в большинстве случаев катализаторы данного процесса основаны на переходных металлах, в первую очередь — никеле [55–59]. Низкая стоимость и высокая активность никеля делают его крайне удобным для создания промышленных катализаторов. Это также отражается в количестве работ, посвященных разработке и изучению катализаторов углекислотной конверсии метана. Тем не менее никелевые катализаторы подвержены быстрой дезактивации из-за интенсивного образования углерода. Повысить стабильность никелевых катализаторов можно путем повышения дисперсности частиц никеля, выбором более подходящего носителя [60–62], введением промоторов [63–65] или созданием би- или полиметаллических катализаторов [33, 66, 67].

Катализаторы на основе благородных металлов. Достоинства катализаторов на основе благородных металлов включают высокую активность в реакции углекислотной конверсии метана и устойчивость к закоксовыванию [33, 52]. Это достигается за счет нескольких факторов: во-первых, на поверхности благородных металлов в ходе диссоциации метана на частицы CH_x достигается равновесие между концентрациями образующихся частиц. Образующийся в ходе полной диссоциации метана углерод более склонен вступать в повторное взаимодействие с водородом, заново образуя частицы CH_x [51]. В то же время на поверхности никеля более вероятно полное разложение метана до углерода. Это также было подтверждено в работе [68] при анализе энергий активации реакций диссоциации частиц CH_x . Благодаря этому скорость накопления углерода на катализаторах на основе благородных металлов значительно ниже. Во-вторых, на никелевых катализаторах адсорбированный углерод внедряется в кристаллическую структуру никеля, что способствует его миграции и накоплению в точке дальнейшего роста углеродных отложений. Внедрение углерода в кристаллическую структуру благородных металлов происходит заметно медленнее, что также препятствует формированию трудноудаляемых углеродных отложений. В-третьих, добиться высокой дисперсности наночастиц благородных металлов значительно легче, чем для большинства переходных металлов [33].

В работе [69] изучали активность и стабильность катализаторов на основе наночастиц благородных металлов, нанесенных на стабилизированный MgO оксид алюминия Al_2O_3 . При атмосферном давлении

и температурах 550–700°C активность катализаторов изменялась в ряду Ru > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd, а интенсивность образования углерода — в ряду Ni > Pd >> Ir > Pt > Ru, Rh. Аналогичные результаты были получены в работе [70]. В прочих работах [71, 72] также сообщается о наибольшей устойчивости Ru и Rh к закоксовыванию.

В другом исследовании [73] авторы также изучали влияние природы металла и носителя на активность катализаторов углекислотной конверсии метана. Обнаружено, что при 450°C активность катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ меняется в ряду Rh > Ni > Ir > Pt, Ru > Co, а катализаторов на основе SiO_2 — в ряду Ni > Ru > Rh, Ir. При этом активность катализаторов связана не только с количеством активных центров или дисперсностью металла: в случае катализаторов Ir/ SiO_2 и Rh/ SiO_2 она была даже выше, чем у их аналогов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Авторы работы пришли к выводу, что носитель существенным образом влияет на активность катализаторов, причем это влияние выражается как в особенностях взаимодействия металла и носителя, так и в изменении механизма протекания процесса. В случае SiO_2 , как это отмечалось ранее, адсорбция CO_2 протекает на поверхности частиц металла, из-за чего доступная для адсорбции метана площадь снижается. В отличие от SiO_2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ участвует в процессе активации диоксида углерода, благодаря чему активность катализаторов на основе данного носителя выше [13].

Стоит отметить влияние взаимодействия металла с носителем. С одной стороны, чем сильнее взаимодействие, тем более дисперсными получаются частицы металлов, что увеличивает их активность и стабильность. Так, активность и стабильность рутенийевых катализаторов на различных носителях убывает в ряду Ru/ TiO_2 > Ru/ Al_2O_3 > Ru/C [61], что соотносится с уменьшением силы взаимодействия металла с носителем. С другой стороны, слишком сильное взаимодействие металла и носителя может приводить и к негативным последствиям. Во-первых, металл будет сложнее восстановить, поэтому активность катализатора в начале процесса будет низкой. Во-вторых, металл может образовывать твердые растворы или новые фазы с носителем, что может приводить к потере катализатором активности. Из-за этого однозначно составить ряд активности благородных металлов в процессе углекислотной конверсии метана нельзя: свойства катализатора будут определяться способом его приготовления, характеристиками носителя и его взаимодействием с металлом. Однако отметим, что в большинстве случаев наибольшую активность

и стабильность проявляли катализаторы на основе родия [73–75].

Несмотря на то что благородные металлы вряд ли найдут применение в качестве основных компонентов катализаторов углекислотной конверсии метана из-за высокой стоимости, они могут быть использованы для создания биметаллических катализаторов и промотирования никеля. Свойства и особенности характеристик данных катализаторов будут описаны далее.

Катализаторы на основе никеля. Катализаторы на основе никеля традиционно используются в процессе углекислотной конверсии метана благодаря его высокой активности, низкой стоимости и доступности. Однако их основной недостаток — быстрая дезактивация из-за закоксовывания [69]. Выше мы указывали причины быстрой дезактивации никелевых катализаторов и факторов, влияющих на скорость образования углерода:

1. На поверхности никеля образуется адсорбированный углерод из-за более интенсивного протекания процессов диспропорционирования CO и разложения метана. В отличие от катализаторов на основе благородных металлов этот углерод практически не вступает во взаимодействие с адсорбированными атомами водорода и может быть удален только в ходе его окисления [39].

2. Если рядом нет частицы, способной окислить образовавшийся углерод, он внедряется в кристаллическую структуру никеля и начинает миграцию к границе соприкосновения металла с носителем. Чем больше частица металла, тем меньше вероятность окисления образовавшегося углерода и тем больше углерода может внедриться в кристаллическую структуру никеля.

3. Добравшись до границы соприкосновения металла с носителем, атомы углерода взаимодействуют друг с другом и образуют различные малоактивные формы углерода. Образующиеся углеродные отложения дезактивируют катализатор, покрывая собой частицы металла или забивая поры в катализаторах.

Чтобы повысить стабильность никелевых катализаторов, необходимо подобрать такие условия, при которых образующийся на поверхности металла углерод успевал окисляться прежде, чем он внедрится в структуру никеля, мигрирует к границе металла/носитель и сформирует углеродное отложение. Этого можно добиться различными способами:

1. Необходимо обеспечить высокую дисперсность частиц никеля (рис. 10, I). Подробно о влиянии размера частиц никеля на процесс образования углеродных отложений рассказано выше.

2. Целесообразно увеличить способность катализатора адсорбировать диоксид углерода и обеспечивать его диссоциацию. Например, применять носители с высокой основностью по Льюису либо вводить соответствующие промоторы (рис. 10, 2).

3. Можно применять носители, которые могут предоставлять атомы кислорода из своей структуры, а в дальнейшем восполнять образовавшиеся кислородные вакансии путем диссоциативной адсорбции CO_2 на своей поверхности. К таким относятся, например, ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 (рис. 10, 3).

4. Желательно «заблокировать» центры роста углерода на поверхности металла или на его границе с носителем. Этого можно достигнуть, модифицируя грани наночастиц никеля атомами различных элементов, например серы, золота, бора [35, 76, 77] (рис. 10, 4).

Важно отметить, что высокая дисперсность частиц металла — один из ключевых факторов, обеспечивающих стабильность катализатора и способствующих увеличению его активности. Это справедливо как для катализаторов на основе никеля, так и для катализаторов на основе благородных металлов [78, 79]. В основе второго и третьего способов — введение промоторов и применение подходящих носителей. Более подробно об этом будет рассказано в соответствующих главах.

Высокая дисперсность частиц никеля в общем случае зависит от концентрации металла, способа приготовления катализатора и силы взаимодействия металла с носителем. Так, в работе [80] была приготовлена серия никелевых катализаторов на мезопористом SiO_2 с содержанием металла 3.1–13.2%.

С ростом содержания никеля возрастала активность катализатора, но уменьшалась дисперсность получаемых частиц и соответственно стабильность катализатора. Оптимальное соотношение между содержанием никеля и размером его частиц было получено для катализатора, содержащего 6.7% металла.

Получить высокую дисперсность никеля можно, если металл изначально будет находиться в структуре носителя в виде твердого раствора. В ходе восстановления никель будет образовывать большое число небольших частиц, прочно связанных с носителем и устойчивых к спеканию и закоксовыванию. Такой подход был применен в работе [82] для получения никелевого катализатора из алюмината никеля NiAl_2O_4 . Данный алюминат был получен соосаждением гидроксидов никеля и алюминия и дальнейшим прокаливанием смеси при 800°C в течение 4 ч. Далее, в ходе процесса углекислотной конверсии метана происходило восстановление никеля и увеличение активности катализатора. Сообщается, что образование углерода на данном катализаторе ниже, чем для катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного с помощью обычной пропитки носителя солью никеля.

Аналогичный подход был использован и в работах [83–85] для синтеза катализаторов из твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$. Авторы работ показали, что в ходе синтеза катализаторов происходит полное внедрение никеля в кристаллическую структуру оксида магния. В условиях катализа практически весь никель восстанавливался до металлического состояния, выделяясь в виде высокодисперсных частиц [20]. Синтезированные катализаторы обладали схожей

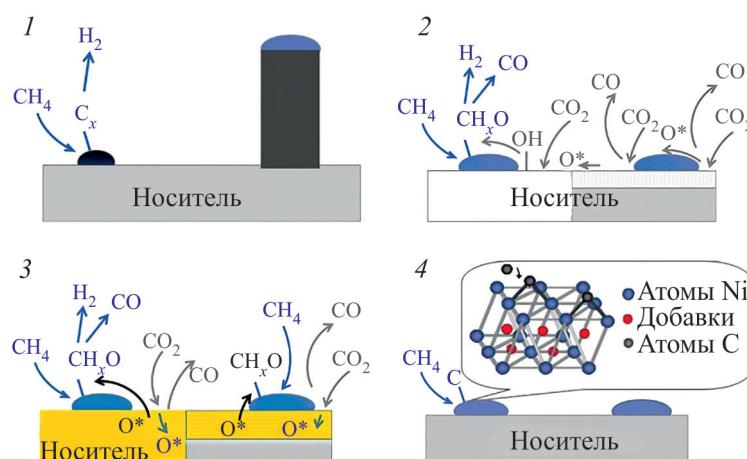


Рис. 10. Различные способы улучшения стабильности катализаторов.

1 — на частицах меньшего размера не образуется нитевидный углерод; 2 — использование носителей с льюисовской основностью; 3 — использование носителей — доноров кислорода; 4 — использование добавок, блокирующих центры роста углерода и его встраивание в Ni (адаптировано из [81]).

активностью по сравнению с обычными нанесенными катализаторами, но были значительно более устойчивы к закоксовыванию и дезактивации. Также подход внедрения никеля в кристаллическую структуру носителя и его дальнейшего восстановления был применен для синтеза катализаторов углекислотной конверсии метана на основе перовскитов BaTiO_3 , $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$, $\text{LaNi}_{x}\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$ [86–88] и шпинелей MgAl_2O_4 [83], NiAl_2O_4 [82], NiFe_2O_4 , сложных оксидов металлов типа LaSrCoO_4 , NdCaCoO_4 [89, 90].

Стоит отметить, что данный подход имеет и свои недостатки. Восстановление никеля из его твердых растворов протекает при более высоких температурах, чем восстановление оксида никеля. Так, энергия активации реакции восстановления никеля из его оксида NiO составляет около 17 кДж·моль⁻¹, а из NiAl_2O_4 — 134 кДж·моль⁻¹ [91]. Кроме того, реакция образования никеля из его твердых растворов обратимая: понижение температуры процесса углекислотной конверсии метана приводит к повторному образованию твердых растворов, из-за чего активность катализатора снижается. Так, катализатор на основе твердого раствора $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ проявлял высокую стабильность и активность при 850°C, но терял их при температуре 500°C из-за окисления никеля и повторного образования твердого раствора с носителем.

Другая проблема никелевых катализаторов — спекание частиц металла при высоких температурах. Никель обладает достаточно низкой температурой Тамманна (температурой, при которых атомы металла начинают быть мобильными и легко перемещаться по поверхности носителя) (табл. 2). Из-за этого в ходе процесса углекислотной конверсии метана частицы никеля спекаются и становятся больше. В свою очередь это приводит к снижению активности катализатора и ускорению процессов образования кокса. Решить эту проблему можно, увеличивая силу взаимодействия металла с носителем [92, 93], применяя носители с развитой пористостью [94] и вводя различные промоторы.

Катализаторы на основе биметаллических систем. Введение в катализаторы сухого риформинга дополнительных металлов способно существенным

образом улучшать их активность и стабильность. В число таких металлов входят благородные металлы (Rh, Ru, Pt, Ir, Pd), переходные металлы (Co, Fe, Cu) [33] и постпереходные металлы (In, Ga). Механизм данного улучшения зависит от природы второго металла, его концентрации, способа введения и используемого носителя. Так, при введении второго металла улучшение характеристик катализатора может происходить за счет увеличения дисперсности наночастиц металла, или увеличения его способности к восстановлению, или уменьшения скорости образования углерода, изменения типа образующегося на поверхности катализатора углерода, или прочих синергических взаимодействий между металлами.

Одним из наиболее распространенных металлов-промоторов является кобальт [49, 95]. Он дешевле, чем благородные металлы, и характеризуется более высокими температурами плавления и испарения, чем никель. Монометаллические кобальтовые катализаторы также исследовали в процессе углекислотной конверсии метана [96]. Однако такие катализаторы быстрее теряли активность из-за большей склонности кобальта к окислению. Авторы работы [97] показали, что в ходе процесса сухого риформинга кобальт достаточно быстро окислялся диоксидом углерода до CoO , и лишь в дальнейшем происходило его восстановление до Co^0 образующимся в ходе разложения металлов углеродом. Данную особенность кобальта в то же время можно использовать для улучшения свойств никелевых катализаторов: добавляя небольшие количества кобальта в наночастицы никеля, можно существенно увеличить скорость адсорбции и диссоциации CO_2 . В свою очередь никель защищает кобальт от окисления [33, 98]. Благодаря данному синергическому эффекту достигается баланс между скоростью образования углерода и частиц CH_x и их окислением.

Железо также рассматривается в качестве добавки к никелевым катализаторам углекислотной конверсии метана. Добавление железа способствует заметному увеличению стабильности катализаторов. Однако о строении Ni–Fe частиц и механизме действия железа в данный момент известно мало. В попытке

Таблица 2
Температура Тамманна для различных металлов [39]¹

Металл	Ni	Co	Cu	Fe	Rh	Ru	Pd	Pt	Ir
Температура Тамманна, °C	590	604	405	631	856	1089	641	741	1087

¹ Информация находится в открытом доступе. Argyle M., Bartholomew C. // Catalysts. 2015. V. 5. N 1. P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>

выяснить это авторы работы [99] синтезировали катализатор Ni–Fe/MgAl₂O₄ и изучили его строение до и после процесса углекислотной конверсии метана. Оказалось, что при синтезе катализатора никель и железо образовывали сплав, в котором оба металла распределены равномерно. Однако в ходе реакции железо окислялось до Fe₃O₄, наблюдалась сегрегация двух фаз (рис. 11). В то же время никель не подвергался окислению до NiO и оставался в металлическом состоянии. После восстановления полученных частиц в токе водорода авторы работы обнаружили, что железо снова было равномерно распределено по объему биметаллических частиц. Также авторы установили, что в биметаллических частицах активация молекул метана происходит на поверхности никеля, а диоксида углерода — на поверхности железа. Исходя из результатов был предложен механизм, представленный на рис. 11. Образующийся в ходе разложения метана углерод вступает в реакцию с оксидом железа, что объясняет высокую стабильность катализатора. Таким образом, промотирующее действие железа заключается в активации молекулы CO₂ и удалении образующегося на поверхности никеля углерода.

Никелевые катализаторы промотируют в том числе атомами меди. Известны катализаторы на основе биметаллических систем Ni–Cu и различных носителей — SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, MgAl₂O₄ [101–104]. Отмечается, что введение меди способствует увеличению стабильности катализаторов и их активности. На данный момент нет четкого объяснения высокой стабильности Ni–Cu катализаторов. Предполагается, что медь снижает активность наиболее реакционноспособных центров на поверхности частиц никеля. Благодаря этому снижается скорость разложения ме-

тана и, следовательно, образования углерода — достигается баланс между процессами диссоциации метана и диоксида углерода. Также медь стабилизирует наночастицы никеля и предотвращает их спекание [105]. Однако стабильность Ni–Cu частиц зависит от соотношения содержания металлов и температуры реакции [106].

Значительное количество исследований посвящено изучению влияния добавок благородных металлов на свойства никелевых катализаторов [33, 70, 107–109]. Введение даже небольшого количества благородных металлов способно существенно увеличить активность и стабильность катализаторов. Например, полученный из Ni_{0.03}Mg_{0.97}O никелевый катализатор был активен и стабилен при 850°C, но терял эти свойства при 500°C из-за окисления никеля и повторного образования твердого раствора с носителем [110]. При введении 0.007–0.032 ат% Pt, Pd или Rh активность этого катализатора возрастила более чем в 2 раза, интенсивность образования углерода, наоборот, снижалась. Авторы пришли к выводу, что никель образует твердые растворы с благородными металлами, что способствует более легкому восстановлению никеля и ускоряет диссоциацию метана.

Похожих результатов достигли в работе [70]: давление 10 ат% Rh к катализатору Ni/Yas3–8 позволило увеличить конверсию CH₄ с 62 до 69%, а CO₂ — с 68.4 до 75%, а также подавить образование углерода на поверхности катализатора. По мнению авторов, большая стабильность и активность Ni–Rh катализаторов связана с образованием Rh–Ni кластеров на поверхности наночастиц никеля, проявляющих большую активность по сравнению с обычными никелевыми катализаторами.

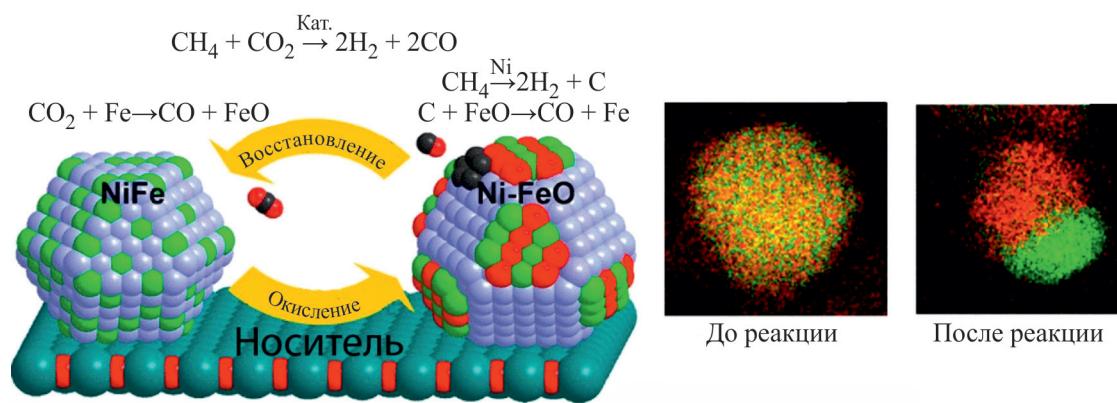


Рис. 11. Схематический механизм реакции углекислотной конверсии метана на Ni–Fe катализаторе и результаты энергодисперсионного анализа катализатора до и после реакции.

Красные атомы — Fe, зеленые — Ni [100].¹

¹ Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 17.02.2025. Copyright © 2017 American Chemical Society.

Ni–Rh системы исследовали и в работе [111] в окислении метана кислородом. Были синтезированы катализаторы Ni/MgAl₂O₄ и Ni–Rh/MgAl₂O₄. При 500°C катализатор Ni/MgAl₂O₄ так же, как и Ni_{0.03}Mg_{0.97}O, терял активность из-за окисления никеля и его взаимодействия с носителем. Введение небольшого количества родия повысило стабильность катализатора, предотвращая окисление никеля за счет спилловера (эффект «перетекания») водорода с атомов родия на кластерах Ni–Rh на поверхность никеля. Кроме того, сами частицы были меньшего размера, чем в случае монометаллического катализатора, что также наблюдалось в работах [110, 112].

Использование платины в качестве второго компонента биметаллических катализаторов было изучено в работе [113]. Как и в случае Ni–Rh катализаторов, введение платины позволило уменьшить размер получаемых частиц никеля. Кроме того, подавлялся процесс внедрения никеля в структуру носителя и образования фазы NiAl₂O₄, что позволяло значительно легче восстановить никель из NiO до Ni⁰ в ходе приготовления катализатора. По сравнению с монометаллическим катализатором биметаллический был и стабильнее, и активнее, что связывают с особыми взаимодействиями между атомами Ni и Pt, подробно описываемыми в работах [114–116]. Роль платины, по всей видимости, также заключается в увеличении дисперсности наночастиц никеля, упрощении восстановления никеля за счет спилловера водорода и повышении устойчивости катализатора к образованию кокса благодаря изменению состава поверхности частицы и активности катализитических центров.

В работе [117] частицы никеля, нанесенные на носители Al₂O₃ и Al₂O₃–MO_x (M = Ce, Mg), были модифицированы небольшим количеством золота и платины (0.2 мас%). Полученные би- и trimetalлические катализаторы были активнее и стабильнее своих немодифицированных монометаллических аналогов. Авторы заключили, что это связано с образованием на поверхности частиц никеля наноразмерных кластеров металлов и наличием синергических эффектов между металлами.

Использование постпереходных металлов, таких как индий, способно увеличить стабильность частиц никеля к коксование и агрегации. Так, в работе [118] был произведен синтез биметаллических частиц Ni–In на носителе из SiO₂. Авторы показали, что введение индия в кристаллическую решетку никеля сокращает коксообразование и спекание частиц металла. Авторы связывают такое течение реакции с повышением энергии связи частиц никеля. Такой же эффект от внедрения In наблюдался в работах [119, 120].

Также в работе [121] был проведен расчетный анализ влияния индия на каталитическую активность. Выводы работы подтверждают эмпирические факты, а именно — добавление индия уменьшает каталитическую активность Ni, но значительно увеличивает его устойчивость к коксообразованию.

Схожий эффект, но уже с галлием наблюдался в работе [122]. Авторы проводили модификацию подложки из Al₂O₃ с помощью солей Ni и Ga. В ходе нанесения Ga преобразовался в две основные формы: 1 — биметаллические частицы Ni₃Ga и 2 — оксид Ga₂O₃. В биметаллических частицах галлий ингибирует процесс спекания частиц никеля, а также замедляет процесс полного дегидрирования CH₄, что замедляет коксообразование. Ga₂O₃ в свою очередь катализирует активацию CO₂. Влияние галлия привело к похожим результатам в работах [123, 124].

Влияние структуры и состава носителя

Ранее мы отмечали, что свойства носителя во многом определяют характеристики катализатора в целом [125]. К важнейшим характеристикам носителя относят его площадь поверхности, геометрию пор, термическую стабильность, окислительно-восстановительные свойства, способность сорбировать кислородсодержащие частицы, кислотно-основные свойства. Выбор оптимального по всем этим параметрам носителя может существенно увеличить активность и стабильность каталитической системы. Например, так как процесс диссоциативной адсорбции протекает на поверхности частиц металла, то очевидно, что носитель должен обеспечить максимальную дисперсность этих частиц, что зависит от его пористости. Кроме того, он должен обеспечить и стабильность этих частиц и предотвратить их спекание, что зависит от силы взаимодействия носителя с металлом. Особенно важно это для катализаторов на основе никеля, чьи частицы склонны к спеканию при высоких температурах. Также носитель может участвовать в процессе активации молекулы CO₂ и улучшать тем самым и стабильность, и активность катализатора. Последнее зависит от механизма активации и связано с кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами материала.

Строение пористой структуры носителя. Влияние особенностей пористой структуры носителя на характеристики катализатора изучено в работе [126]. Авторы сравнили свойства Rh–Co катализаторов на основе мезопористого носителя SBA-15 и непористого SiO₂. В случае SBA-15 частицы металла были значительно меньше, а также

прочно удерживались в порах носителя, что делало катализатор устойчивым к потере активности из-за спекания частиц. Кроме того, благодаря более развитой пористой структуре SBA-15 катализатор на основе данного носителя был активнее, чем на основе SiO_2 . Аналогичный эффект заполнения пор SBA-15 частицами Ni был также продемонстрирован в работе [127]. Тем не менее образование углеродных отложений было обнаружено как в катализаторе на основе SiO_2 , так и в катализаторе на основе SBA-15 [128].

В работе [129] изучили активность никелевых катализаторов, приготовленных на основе мезопористых носителей SBA-15, KIT-6 и MCM-41. Активность катализаторов увеличивалась в ряду Ni-MCM-41 < Ni-KIT-6 < Ni-SBA-15, что коррелирует с размерами пор в данных материалах. Площадь поверхности, наоборот, была наибольшей для Ni-MCM-41 и наименьшей для Ni-SBA-15. В работе [128] также показана большая стабильность и активность Ni катализаторов на основе SBA-15 по сравнению с MCM-41, несмотря на меньший размер частиц металла и превосходящее значение площади поверхности в случае катализатора на основе MCM-41. Авторы делают вывод, что SBA-15 лучше стабилизирует частицы никеля, а наличие небольших каналов между мезопорами способствует увеличению доступности активных центров катализатора.

Таким образом, развитая структура носителя способствует лучшей дисперсии металла и стабилизации получающихся наночастиц. Активность и стабильность катализаторов зависят в большей мере от строения пор и их размера, чем от значения удельной площади поверхности. Наиболее перспективными можно считать носители, обладающие разветвленной пористой системой, в которых поры связаны друг с другом. Также интерес представляют иерархические материалы, сочетающие микро- и мезопоры, организованные в упорядоченную структуру.

Сила взаимодействия с носителем. Один из ключевых параметров, определяющих активность и стабильность катализатора, — сила взаимодействия металла с носителем. Чем она выше, тем больше стабилизированы частицы металла и тем меньше происходит их спекание в ходе реакции. Кроме того, носитель может влиять на электронную плотность на поверхности частиц металла [130], что особенно важно в случае наночастиц. При увеличении электронной плотности на частицах никеля способность атомов Ni^0 к антисвязывающим взаимодействиям с метаном увеличивается. Это увеличивает и способность катализатора активировать разрыв связей C—H в метане,

что можно наблюдать в случае Ni катализаторов на TiO_2 [91].

Слабое взаимодействие металла с носителем — одна из причин быстрой дезактивации Ni катализаторов на основе SiO_2 [91, 131]. Напротив, в катализаторах на основе Al_2O_3 и MgO взаимодействие никеля с носителем сильное, о чем мы писали выше. Благодаря этому частицы металла прочно связаны с носителем и устойчивы к спеканию. Более того, никель может образовывать с данными носителями твердые растворы, что также повышает стабильность таких катализаторов к образованию углеродных отложений.

Из-за образования твердых растворов и новых фаз металл сложнее перевести в восстановленное состояние. С одной стороны, это плохо, потому что процесс придется вести при повышенных температурах. С другой — металл может быть равномерно распределен по всему носителю и давать при восстановлении крайне маленькие частицы, которые в некоторых случаях могут быть с трудом обнаружены даже методом ПЭМ высокого разрешения [131, 132]. Кроме того, размер частиц и свойства получаемых катализаторов зависят также и от состава таких твердых растворов. Например, в случае катализаторов типа Ni/ MgO оптимальное содержание никеля — 5–15 мас%, а при его увеличении наблюдается образование больших частиц никеля и снижается стабильность [133].

Сильное взаимодействие с носителем не всегда приводит к образованию новых фаз или твердых растворов. Например, в случае смешанного оксида MgAl_2O_4 взаимодействие никеля с носителем все еще сильное, но образование фаз NiAl_2O_4 и $\text{Ni}_{x}\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$ подавлено. Это было показано в работе [134]: Ni был нанесен на носители $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; MgAl_2O_4 , полученный при спекании оксидов магния и алюминия, и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, в котором Al_2O_3 был модифицирован MgO , в результате чего на поверхности носителя образовалась фаза MgAl_2O_4 . Согласно результатам термопрограммируемого восстановления, в катализаторе Ni/ Al_2O_3 значительная часть никеля вступила во взаимодействие с носителем с образованием фазы NiAl_2O_4 . В случае катализатора Ni/ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ситуация обратная — практически весь никель представлен в виде оксида NiO . Важно, что температурный максимум пика восстановления водородом в данном катализаторе был выше, чем для обычного NiO , что подтверждает сильное взаимодействие никеля с носителем. В случае катализатора Ni/ MgAl_2O_4 авторы наблюдали только один размазанный пик, характерный для сильно связанного с носителем никеля. Авторы сделали вывод, что никель в данном катализаторе

равномерно распределен по носителю в виде крайне ультрадисперсных частиц, сильно связанных с носителем. В процессе углекислотной конверсии метана полученные на основе смешанных оксидов катализаторы $\text{Ni}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ были активнее и стабильнее, чем катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Аналогичные результаты были получены в работе [117]: модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с помощью оксидов CeO_2 и MgO позволяла сохранить сильную связь никеля с поверхностью носителя, но при этом добиться образования стабильных наночастиц металла и избежать образования трудновосстановимой фазы NiAl_2O_4 .

В случае катализаторов на основе благородных металлов также наибольшую стабильность проявляют катализаторы, в которых металл сильно связан с носителем. Так, в работе [135] синтезировали и исследовали Rh катализаторы на основе восстанавливаемых (CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2) и невосстанавливаемых ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, La_2O_3 , MgO , SiO_2 , Y_2O_3) оксидов металлов. Спустя 30 мин реакции активность катализаторов на основе невосстанавливаемых носителей уменьшалась в ряду $\text{SiO}_2 \approx \text{MgO} \approx \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3$. Однако спустя 50 ч реакции активность изменялась в порядке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{MgO} > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 \approx \text{La}_2\text{O}_3$. В случае восстанавливаемых оксидов изначальный порядок был $\text{Ta}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{CeO}_2$, а спустя 50 ч реакции — $\text{ZrO}_2 > \text{Ta}_2\text{O}_5 > \text{CeO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5$. Авторы объясняют дезактивацию катализаторов на основе SiO_2 , Y_2O_3 и Ta_2O_5 низкой силой взаимодействия металла с носителем, из-за чего происходит спекание частиц металла. Напротив, в носителях MgO и Al_2O_3 взаимодействие с металлом сильное, причем в первом случае на границе соприкосновения фаз образуется смешанный оксид MgRh_2O_4 . Низкая активность La_2O_3 объясняется слишком сильным взаимодействием с родием и образованием новой фазы LaRhO_3 . В то же время данный катализатор был одним из самых стабильных. Также отмечается, что активность родиевых катализаторов на основе восстанавливаемых носителей была заметно ниже, чем на невосстанавливаемых. Одно из возможных объяснений — изменение электронной плотности на поверхности частиц родия из-за взаимодействия с носителями, экранирование частиц оксидами металлов [136], диффузия металла в материал носителя [137]. Влияние связывания благородного металла с подложкой также продемонстрировано и в случае силикатов. Так, в [138] было исследовано влияние Ti и Al в кристаллической решетке FSM-16. Включение в структуру этих металлов приводило к более высокой дисперсности частиц никеля за счет взаимодействия с Al и Ti .

Таким образом, сильное взаимодействие металла с носителем необходимо для получения высоко-дисперсных частиц металла и их стабилизации. Ряд носителей может образовывать с металлом новые фазы. У этого явления есть свои преимущества и недостатки. К первым относится возможность получать смешанные оксиды и добиваться равномерного распределения металла по объему носителя. Кроме того, при восстановлении металла будут образовываться ультрадисперсные частицы, прочно связанные с носителем и устойчивые к спеканию. В ряде случаев такие частицы будут также устойчивы к образованию углеродных отложений. Восстановление металла в этом случае протекает при гораздо больших температурах, поэтому для достижения высокой активности катализатора процесс необходимо проводить при более высоких температурах. Оптимальным можно считать носитель, с одной стороны, образующий с металлом достаточно прочные для стабилизации наночастиц связи, а с другой — не образующий с ним новые фазы или не дезактивирующий его по другим причинам.

Кислотность и основность носителя. Кислотно-основные свойства носителя — другой ключевой параметр, влияющий на характеристики катализатора. Высокая кислотность носителя нежелательна для катализаторов углекислотной конверсии метана, поскольку на кислотных центрах носителя могут протекать побочные процессы крекинга метана [19]. Наоборот, наличие основных центров в структуре катализаторов способствует увеличению активности и стабильности катализаторов. Как мы ранее отмечали, носитель может участвовать в активации CO_2 , благодаря чему увеличивается скорость окисления CH_x частиц и уменьшается интенсивность образования углерода. Это возможно, если катализатор обладает льюисовской основностью [139, 140]. Наиболее инертный носитель — SiO_2 , а в число катализаторов, обладающих основными центрами, входят Al_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2 . Так, в работе [141] активность рутениевых катализаторов уменьшалась в ряду $\text{Ru}-\text{MgO} > \text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}-\text{TiO}_2 > \text{Ru}-\text{SiO}_2$, что соответствовало ряду основности носителей. В случае никелевых катализаторов проявляется та же зависимость: при исследовании Ni катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$, катализаторы на основе двух последних носителей были и активнее, и стабильнее остальных [142]. Напротив, катализатор $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ достаточно быстро терял активность.

Один из способов влиять на основность катализатора — добавлять в его состав оксиды металлов, проявляющие основность. Так, в работе [143] ис-

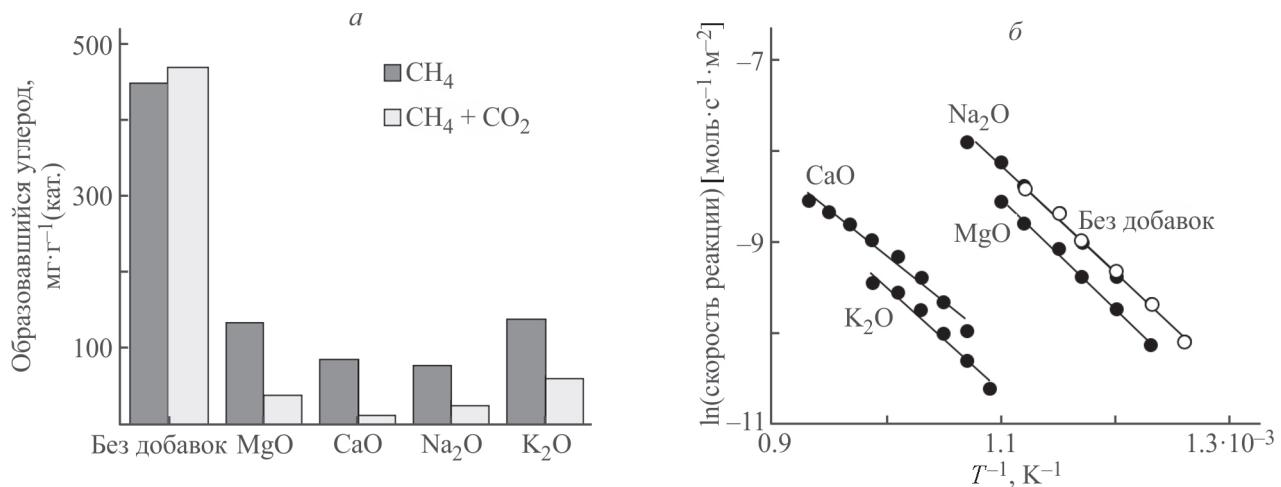


Рис. 12. Количество образовавшегося за 5 ч реакции углерода при 800°C (а) и зависимость скорости реакции от температуры (б) для катализатора Ni- γ -Al₂O₃, модифицированного основными оксидами Na₂O, K₂O, CaO и MgO (из данных [134]).

следовали влияние добавок Na₂O, K₂O, CaO, MgO в катализатор Ni- γ -Al₂O₃. Согласно полученным результатам, введение каждого из оксидов позволило существенно снизить образование углерода (рис. 12). Кроме того, введение оксидов изменило и размер получаемых частиц никеля (рис. 12). Наименьшие частицы были получены для Al₂O₃, промотированного MgO и CaO, в то время как модификация носителя Na₂O и K₂O привела к существенному уменьшению дисперсности частиц никеля.

Еще одним способом влияния на кислотность является промотирование катализатора частицами редкоземельных металлов. Так, в работе [144] проводили замещение части циркония на иттрий в катализаторе CeNi_{0.9}Zr_{0.1}O₃. Замещение циркония приводило к понижению общей кислотности катализаторов и значительному понижению концентрации сильных кислотных центров. Катализаторы с пониженной кислотностью показали наивысшую стабильность и обеспечили конверсию CH₄ > 85% и CO₂ > 90%. Похожий эффект наблюдается и в других работах. Так, в работе [145] авторы исследовали влияние промоторов Cu, Ca и Cr на каталитическую активность Ni/Al₂O₃. Согласно полученным результатам, основность катализаторов по Льюису увеличивалась в ряду Ca < Cr < Cu. Все катализаторы показали более высокую конверсию и стабильность, чем исходный материал, однако экстремальное увеличение основности, как в случае катализатора с Cu, привело к снижению производительности. Авторы связывают это с избыточной сорбцией CO₂ на основных центрах.

Таким образом, использование носителей, обладающих основностью по Льюису, способствует

большей активности и стабильности катализатора за счет увеличения количества адсорбированного на поверхности CO₂. В ряде случаев носитель сам участвует в активации молекулы CO₂ — в этом случае активация происходит на поверхности носителя. В других случаях активация происходит на границе металл/носитель. Избыточная основность по Льюису может привести к гиперсорбции CO₂, что снижает производительность процесса.

Окислительно-восстановительные свойства носителя. Быстрое окисление образовавшихся частиц CH_x — фактор, определяющий устойчивость катализаторов к образованию углеродных отложений. Скорость окисления зависит от доступности различных адсорбированных кислородных частиц — O_{адс} или OH_{адс}. В случае носителей, обладающих льюисовской основностью, данные частицы возникают за счет адсорбции и диссоциации молекулы CO₂. Возможен и другой механизм образования данных частиц, основанный на использовании атомов кислорода носителя. Сам носитель должен обладать высокой окислительной активностью и быть активным донором кислорода из своей структуры для участия в процессе окисления CH_x-частиц. В дальнейшем образовавшиеся после удаления атомов кислорода вакансии могут восполняться за счет диссоциации CO₂ по механизму Марса-ван-Кревелена [61, 146, 147]. Наиболее известные носители такого типа — CeO₂, TiO₂, и ZrO₂. Кроме того, как никель, так и многие благородные металлы образуют прочные связи с этими носителями, в том числе и новые фазы.

Участие носителя в окислении образующихся углеродных частиц было показано в рабо-

так [148, 149] на примере катализаторов $\text{Ni}-\text{CeO}_2$. Благодаря сильным взаимодействиям с CeO_2 никель был равномерно распределен по носителю в виде высокодисперсных «приплюснутых» частиц. Кроме того, наблюдалось образование твердого раствора $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{2-y}$ на границе фаз. С помощью метода РФЭС авторы изучили процесс диссоциации метана на данном катализаторе. Оказалось, что на поверхности присутствуют как частицы типа CH_x , так и частицы типа CO_x . Единственным источником кислорода в данной системе был оксид церия, поэтому авторы сделали логичный вывод об участии носителя в окислении образующихся углеродных частиц. Кроме того, при повышении температуры выдержки катализатора в атмосфере метана в продуктах реакции был замечен CO , а на поверхности катализатора — наличие восстановленного никеля Ni^0 и церия Ce^{3+} . Авторы также наблюдали частичное восстановление CeO_2 и в отсутствие никеля, причем количество образовавшегося Ce^{3+} зависело от температуры. Аналогичный эффект наблюдали и авторы работы [61] для катализаторов на основе TiO_2 : поверхность носителя способна взаимодействовать с метаном, восстанавливаясь до TiO_x и образуя частицы типа CH_xO и CO . Для оксида циркония также характерно участие кислорода кристаллической решетки носителя в окислении метана [150].

Способность к участию атомов кислорода носителя и их диффузии в кристаллической решетке зависит от строения материала. Чем более упорядоченная структура материала и чем плотнее расположены атомы друг к другу, тем сложнее нарушить кристаллическую структуру материала. Напротив, создавая различные дефекты в структуре носителя, можно усиливать его окислительно-восстановительные свойства. Такой подход применяют для создания носителей на основе оксида церия: вводя в структуру CeO_2 ионы других металлов, можно изменять параметры кристаллической решетки и создавать анионные вакансии [151, 152].

Одна из наиболее часто изучаемых систем — твердые растворы $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ [146, 153–155]. Оксиды данных элементов обладают схожей кристаллической структурой, поэтому их твердые растворы могут быть получены в широком диапазоне состава. Радиус атома циркония меньше, чем радиус атома церия, поэтому в таких твердых растворах образование кислородной вакансии протекает легче около атома Zr^{4+} . Поэтому, как правило, катализаторы на основе смешанных оксидов активнее катализаторов на основе индивидуальных ZrO_2 и CeO_2 [156–158]. Так, в работе [146] показано, что введение ZrO_2 в структуру CeO_2 изменяет электронное окружение катионов и увеличивает

количество дефектов структуры. Благодаря этому атомы кислорода становятся активнее и лабильнее, что выражается в меньших температурах восстановления как самих носителей, так и катализаторов на их основе. Кроме того, ZrO_2 стабилизирует структуру CeO_2 : с ростом содержания ZrO_2 в твердом растворе уменьшается степень разрушения структуры носителя в ходе термообработки. Активность катализаторов также коррелировала с содержанием ZrO_2 , что авторы связывают как с большей окислительной способностью носителей, так и с ростом удельной площади поверхности.

Восстанавливаемые носители, как и любые другие материалы, имеют свои недостатки. Главный из них — эффект «обволакивания» частиц металлов, как благородных [159], так и переходных [160]. Из-за этого в ходе катализа уменьшается площадь поверхности частиц металла, что приводит к уменьшению активности катализатора. Если носитель лишь частично покрывает частицу металла, катализатор приобретает повышенную устойчивость к дезактивации и спеканию частиц. Это наблюдается, например, в случае оксида титана TiO_2 [141]. Если же носитель полностью покрывает частицу металла, что часто наблюдается для оксида церия CeO_2 , то происходит дезактивация катализатора.

Отдельного упоминания достоин La_2O_3 . Независимо от используемого металла — Ni или Rh данный носитель может образовывать с диоксидом углерода оксикарбонат лантана $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [106]. Реакция обратимая, и при нагревании данный оксикарбонат может разлагаться обратно до La_2O_3 и CO_2 . Однако в присутствии восстановителей — углерода или металла продуктами разложения могут быть CO и частица $\text{O}_{\text{адс}}$. Благодаря этому La_2O_3 может участвовать в окислении образующихся углеродных частиц [161].

За счет способности La_2O_3 реагировать с CO_2 адсорбция и диссоциация CO_2 протекает быстрее на катализаторе $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ по сравнению с катализатором $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [162]. В ряде работ [161–163] полагают, что высокая стабильность $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ катализаторов связана с частичным покрытием частиц никеля $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и что каталитические превращения происходят на границе $\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Разлагаясь, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ образует $\text{O}_{\text{адс}}$, участвующий в дальнейшем окислении образующихся частиц CH_x .

Однако эта особенность La_2O_3 в определенных условиях носит негативный характер. При низких температурах (менее 600°C) скорость адсорбции и диссоциации метана заметно меньше, чем скорость образования и разложения $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Из-за этого при разложении оксикарбоната лантана образуется

излишнее количество CO, который претерпевает на поверхности частиц металла диспропорционирование до CO₂ и углерода. Поэтому при низких температурах как Ni, так и Rh катализаторы оказываются и активнее, и стабильнее катализаторов на основе SiO₂ [164].

Таким образом, применение носителей, обладающих окислительно-восстановительными свойствами, способно принципиально изменить механизм протекания процесса углекислотной конверсии метана. Носитель предоставляет атомы кислорода из своей кристаллической структуры для окисления образующегося углерода, как это происходит в случае с CeO₂, или облегчает диссоциацию CO₂, как это происходит в случае La₂O₃. Эффективность такого подхода будет определяться скоростью окисления углеродсодержащих частиц, т. е. генерации частиц типа O_{адс}, а также скоростью восстановления окисляющей способности носителя.

Заключение

Таким образом, поиск оптимального катализатора углекислотной конверсии метана — поиск баланса между многими факторами. Несмотря на сложность поиска такого баланса, можно сформулировать ряд ключевых требований к разрабатываемым современным катализаторам:

1. Скорость образования углеродистых частиц не должна превышать скорость их окисления. Это достигается подбором оптимального размера частиц металла и его природы, строением и составом носителя, введением соответствующих промоторов.

2. В основе катализатора — наночастицы металла, устойчивые к спеканию и дезактивации из-за образования новой фазы с носителем.

3. Наиболее подходящий металл — никель благодаря низкой стоимости и высокой активности. Однако из-за быстрой дезактивации катализаторов на его основе необходимо вводить промоторы — новые металлы или оксиды металлов, предотвращающие спекание частиц, образование трудноудаляемого углерода или дезактивацию катализатора по другим причинам.

4. Носитель должен обладать развитой системой пор, желательно — мезопористой или иерархической структурой, совмещающей стабилизацию частиц никеля и высокую площадь поверхности.

5. Носитель должен образовывать сильные связи с никелем, чтобы обеспечивать высокую дисперсность его частиц на поверхности и предотвращать их спекание.

6. Носитель должен участвовать в процессе окисления образующегося углерода, для чего он должен

либо обладать основностью для активации CO₂, либо быть способным отдавать атомы кислорода из своей кристаллической решетки и далее восполнять кислородные вакансии за счет CO₂.

Чтобы отвечать данным требованиям, необходимо разрабатывать и применять новые принципы дизайна катализаторов и новые способы их получения. Большим потенциалом обладают катализаторы на основе мезопористых носителей. Полезный и важный подход к направленной модификации катализаторов — введение промоторов, улучшающих характеристики катализаторов. Актуальное направление — создание многокомпонентных новых фаз и твердых растворов, обеспечивающих высокую стабильность частиц металла. Однако для реализации процесса углекислотной конверсии метана в промышленности необходимо и дальше проводить поиск новых способов удешевления и упрощения синтеза катализаторов и вариантов проведения процесса углекислотной конверсии метана.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 121031300092-6 «Нефтехимия сырья. Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором журнала «Журнал прикладной химии», в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Крючков Михаил Дмитриевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-9931-2867>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Максимов Антон Львович, чл.-корр., д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] Новицкий Э. Г., Баженов С. Д., Волков А. В. Оптимизация методов очистки газовых смесей от диоксида углерода (обзор) // Нефтехимия. 2021. V. 61. № 3. P. 291–310.
<https://doi.org/10.31857/S0028242121030011>
 [Novitskii E. G., Bazhenov S. D., Volkov A. V. Optimization of methods for purification of gas

- mixtures to remove carbon dioxide (a review) // Petrol. Chem. 2021. V. 61. N 4. P. 407–423. <https://doi.org/10.1134/S096554412105011X>.
- [2] Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Теренина М. В., Кардашева Ю. С., Кардашев С. В., Наранов Е. Р., Бугаев А. Л., Солдатов А. В., Максимов А. Л., Караканов Э. А. Превращения диоксида углерода в условиях гомогенного катализа (обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 1. С. 3–48. <https://doi.org/10.31857/S0028242122010014> [Gorbunov D. N., Nenasheva M. V., Terenina M. V., Kardasheva Y. S., Kardashev S. V., Karakhanov E. A., Naranov E. R., Maximov A. L., Bugaev A. L., Soldatov A. V. Transformations of carbon dioxide under homogeneous catalysis conditions (a review) // Petrol. Chem. 2022. V. 62. N 1. P. 1–39. <https://doi.org/10.1134/S0965544122010054>].
- [3] Кузнецов Н. Ю., Максимов А. Л., Белецкая И. П. Новая технологическая парадигма применения CO_2 как С1-синтона в органической химии: I. Синтез гидроксибензойных кислот, метанола и муравьиной кислоты // Журн. орг. химии. 2022. Т. 58. № 12. С. 1267–1301. <https://doi.org/10.31857/S0514749222120011>
- [4] Дементьев К. И., Дементьева О. С., Иванцов М. И., Куликова М. В., Магомедова М. В., Максимов А. Л., Лядов А. С., Старожицкая А. В., Чудакова М. В. Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327. <https://doi.org/10.31857/S0028242122030017> [Dement'ev K. I., Dementeva O. S., Ivantsov M. I., Kulikova M. V., Magomedova M. V., Maximov A. L., Lyadov A. S., Starozhitskaya A. V., Chudakova M. V. Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review) // Petrol. Chem. 2022. V. 62. N 3. P. 445–474. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>].
- [5] Xin Q., Maximov A. L., Liu B. Y., Wang W., Guo H. Y., Xiao L. F., Wu W. A Highly selective Cr_2O_3 /nano-ZSM-5 bifunctional catalysts for CO_2 hydrogenation to aromatics // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 2. P. 296–307. <https://doi.org/10.1134/S107042722020100/FIGURES/6>
- [6] Локтев А. С., Мухин И. Е., Быков М. А., Садовников А. А., Осипов А. К., Дедов А. Г. Новые эффективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 387–407. <https://doi.org/10.31857/S0028242122030078> [Loktev A. S., Sadovnikov A. A., Osipov A. K., Dedov A. G., Mukhin I. E., Bykov M. A. Novel high-performance catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // Petrol. Chem. 2022. V. 62. N 5. P. 526–543. <https://doi.org/10.1134/S0965544122020207>].
- [7] Недоливко В. В., Засыпалов Г. О., Вутолкина А. В., Гущин П. А., Винокуров В. А., Куликов Л. А., Егазарьянц С. В., Караканов Э. А., Максимов А. Л., Глотов А. П. Углекислотная конверсия метана (обзор) // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 6. С. 763–787. <https://doi.org/10.31857/S0044461820060018> [Nedolivko V. V., Zasypalov G. O., Vutolkina A. V., Gushchin P. A., Vinokurov V. A., Egazar'yants S. V., Glotov A. P., Kulikov L. A., Karakhanov E. A., Maksimov A. L. Carbon dioxide reforming of methane // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 6. P. 765–787. <https://doi.org/10.1134/S1070427220060014>].
- [8] Локтев А. С., Архипова В. А., Быков М. А., Садовников А. А., Дедов А. Г. Кобальт-самарийевый оксидный композит — новый эффективный катализатор кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 1. С. 88–99. <https://doi.org/10.31857/S0028242123010082> [Loktev A. S., Arkhipova V. A., Bykov M. A., Sadovnikov A. A., Dedov A. G. Cobalt-samarium oxide composite as a novel high-performance catalyst for partial oxidation and dry reforming of methane into synthesis gas // Petrol. Chem. 2023. V. 63. P. 317–326. <https://doi.org/10.1134/S0965544123010048>].
- [9] Aramouni N. A. K., Touma J. G., Tarboush B. A., Zeaiter J., Ahmad M. N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 82. N 3. P. 2570–2585. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>
- [10] Rostrup-Nielsen J. R. New aspects of syngas production and use // Catal. Today. 2000. V. 63. N 2–4. P. 159–164. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00455-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00455-7)
- [11] Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21st century // Catal. Today. 2000. V. 63. N 2–4. P. 165–174. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00456-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00456-9)
- [12] Nikoo M. K., Amin N. A. S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation // Fuel Processing Technol. 2011. V. 92. N 3. P. 678–691. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027>
- [13] Wang S., Lu G. Q., Millar G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art // Energy and Fuels. 1996. V. 10. N 4. P. 896–904. <https://doi.org/10.1021/ef950227t>
- [14] Geerlings J. J. C., Zonneville M. C., de Groot C. P. M. Studies of the Fischer-Tropsch reaction on $\text{Co}(0001)$ // Surf. Sci. 1991. V. 241. N 3. P. 302–314. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90090-F](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90090-F)
- [15] Zhang J., Wang H., Dalai A. K. Kinetic studies of carbon dioxide reforming of methane over $\text{Ni}-\text{Co}/\text{Al}-\text{Mg}-\text{O}$ bimetallic catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. N 2. P. 677–684. <https://doi.org/10.1021/ie801078p>

- [16] Liu K., Song C., Subramani V. Hydrogen and syngas production and purification technologies. Hoboken, NJ, USA: John Wiley and Sons, 2009. P. 1–533.
- [17] Olsbye U., Wurzel T., Mleczko L. Kinetic and reaction engineering studies of dry reforming of methane over a Ni/La/Al₂O₃ catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. N 12. P. 5180–5188.
<https://doi.org/10.1021/ie9702461>
- [18] Bradford M. C. J., Vannice M. A. CO₂ reforming of CH₄ // Catal. Rev. Sci. Eng. 1999. V. 41. N 1. P. 1–42.
<https://doi.org/10.1081/CR-100101948>
- [19] Wittich K., Krämer M., Bottke N., Schunk S. A. Catalytic dry reforming of methane: Insights from model systems // ChemCatChem. 2020. V. 12. N 8. P. 2130–2147. <https://doi.org/10.1002/cetc.201902142>
- [20] Крылов О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Рос. хим. журн. 2000. Т. 46. № 1. С. 19–33.
- [21] Merkouri L.-P., le Saché E., Pastor-Pérez L., Duyar M. S., Ramirez Reina T. Versatile Ni–Ru catalysts for gas phase CO₂ conversion: Bringing closer dry reforming, reverse water gas shift and methanation to enable end-products flexibility // Fuel. 2022. V. 315. P. 123097.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123097>
- [22] Seo H. Recent scientific progress on developing supported Ni catalysts for dry (CO₂) reforming of methane // Catalysts. 2018. V. 8. N 3. P. 110.
<https://doi.org/10.3390/catal8030110>
- [23] Wang Z., Cao X. M., Zhu J., Hu P. Activity and coke formation of nickel and nickel carbide in dry reforming: A deactivation scheme from density functional theory // J. Catal. 2014. V. 311. P. 469–480.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.015>
- [24] Bartholomew C. H. Carbon deposition in steam reforming and methanation // Catal. Rev. 1982. V. 24. N 1. P. 67–112.
<https://doi.org/10.1080/03602458208079650>
- [25] Zhang Z. L., Verykios X. E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts // Catal. Today. 1994. V. 21. N 2–3. P. 589–595. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80183-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80183-5)
- [26] Wei J., Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts // J. Catal. 2004. V. 224. N 2. P. 370–383.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.032>
- [27] Wang H. Y., Au C. T. CH₄/CD₄ isotope effects in the carbon dioxide reforming of methane to syngas over SiO₂-supported nickel catalysts // Catal. Lett. 1996. V. 38. N 1–2. P. 77–79.
<https://doi.org/10.1007/BF00806903>
- [28] Kathiraser Y., Oemar U., Saw E. T., Li Z., Kawi S. Kinetic and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalysts // Chem. Eng. J. 2015. V. 278. P. 62–78.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.143>
- [29] Solymosi F. The bonding, structure and reactions of CO₂ adsorbed on clean and promoted metal surfaces // J. Mol. Catal. 1991. V. 65. N 3. P. 337–358.
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(91\)85070-I](https://doi.org/10.1016/0304-5102(91)85070-I)
- [30] Freund H. J., Messmer R. P. On the bonding and reactivity of CO₂ on metal surfaces // Surf. Sci. 1986. V. 172. N 1. P. 1–30.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90580-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90580-7)
- [31] Ferreira-Aparicio P., Rodríguez-Ramos I., Anderson J. A., Guerrero-Ruiz A. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 202. N 2. P. 183–196.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00525-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00525-1)
- [32] Pan Y. Xiang, Liu C. Jun, Wiltowski T. S., Ge Q. CO₂ adsorption and activation over γ-Al₂O₃-supported transition metal dimers: A density functional study // Catal. Today. 2009. V. 147. N 2. P. 68–76.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.05.005>
- [33] Bian Z., Das S., Wai M. H., Hongmanorom P., Kawi S. A review on bimetallic nickel-based catalysts for CO₂ reforming of methane // ChemPhysChem. 2017. V. 18. N 22. P. 3117–3134.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201700529>
- [34] Abild-Pedersen F., Nørskov J. K., Rostrup-Nielsen J. R., Sehested J., Helveg S. Mechanisms for catalytic carbon nanofiber growth studied by ab initio density functional theory calculations // Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys. 2006. V. 73. N 11. P. 115419.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.115419>
- [35] Xu J., Saeys M. Improving the coking resistance of Ni-based catalysts by promotion with subsurface boron // J. Catal. 2006. V. 242. N 1. P. 217–226.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.029>
- [36] Wolf E. E., Alfani F. Catalysts deactivation by coking // Catal. Rev. 1982. V. 24. N 3. P. 329–371.
<https://doi.org/10.1080/03602458208079657>
- [37] Trimm D. L. The formation and removal of coke from nickel catalyst // Catal. Rev. 1977. V. 16. N 1. P. 155–189. <https://doi.org/10.1080/03602457708079636>
- [38] Armor J. N., Martenak D. J. Studying carbon formation at elevated pressure // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 206. N 2. P. 231–236.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00608-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00608-6)
- [39] Argyle M., Bartholomew C. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review // Catalysts. 2015. V. 5. N 1. P. 145–269.
<https://doi.org/10.3390/catal5010145>
- [40] Guczi L., Stefler G., Geszti O., Sajó I., Pászti Z., Tompos A., Schay Z. Methane dry reforming with CO₂: A study on surface carbon species // Appl. Catal. A: General. 2010. V. 375. N 2. P. 236–246.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.040>
- [41] Bartholomew C. H. Mechanisms of catalyst deactivation // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 212. N 1–2. P. 17–60.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)

- [42] *Rostrup-Nielsen J. R.* Production of synthesis gas // *Catal. Today*. 1993. V. 18. N 4. P. 305–324. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80059-A](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80059-A)
- [43] *Rostrup-Nielsen J. R., Sehested J., Nørskov J. K.* Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming // *Advances in Catalysis*. 2002. V. 47. P. 65–139. [https://doi.org/10.1016/s0360-0564\(02\)47006-x](https://doi.org/10.1016/s0360-0564(02)47006-x)
- [44] *Helvæg S., López-Cartes C., Sehested J., Hansen P. L., Clausen B. S., Rostrup-Nielsen J. R., Abild-Pedersen F., Nørskov J. K.* Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth // *Nature*. 2004. V. 427. N 6973. P. 426–429. <https://doi.org/10.1038/nature02278>
- [45] *Rostrup-Nielsen J., Trimm D. L.* Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts // *J. Catal.* 1977. V. 48. N 1–3. P. 155–165. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90087-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90087-2)
- [46] *Tang S., Ji L., Lin J., Zeng H. C., Tan K. L., Li K.* CO₂ reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made Ni/γ-Al₂O₃ catalysts from organometallic precursors // *J. Catal.* 2000. V. 194. N 2. P. 424–430. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2957>
- [47] *Kim J. H., Suh D. J., Park T. J., Kim K. L.* Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V. 197. N 2. P. 191–200. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00487-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00487-1)
- [48] *Frusteri F., Spadaro L., Arena F., Chuvalin A.* TEM evidence for factors affecting the genesis of carbon species on bare and K-promoted Ni/MgO catalysts during the dry reforming of methane // *Carbon N Y*. 2002. V. 40. N 7. P. 1063–1070. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00243-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00243-3)
- [49] *Zhang J., Wang H., Dalai A. K.* Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄ // *Appl. Catal. A: General*. 2008. V. 339. N 2. P. 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.027>
- [50] *Gili A., Schlicker L., Bekheet M. F., Görke O., Penner S., Grünbacher M., Götsch T., Littlewood P., Marks T. J., Stair P. C., Schomäcker R., Doran A., Selve S., Simon U., Gurlo A.* Surface carbon as a reactive intermediate in dry reforming of methane to syngas on a 5% Ni/MnO catalyst // *ACS Catal.* 2018. V. 8. N 9. P. 8739–8750. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01820>
- [51] *Schulz L. A., Kahle L. C. S., Delgado K. H., Schunk S. A., Jentys A., Deutschmann O., Lercher J. A.* On the coke deposition in dry reforming of methane at elevated pressures // *Appl. Catal. A: General*. 2015. V. 504. P. 599–607. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.002>
- [52] *Pakhare D., Spivey J.* A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. N 22. P. 7813–7837. <https://doi.org/10.1039/c3cs60395d>
- [53] *Ashcroft A. T., Cheetham A. K., Green M. L. H., Vernon P. D. F.* Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide // *Nature*. 1991. V. 352. N 6332. P. 225–226. <https://doi.org/10.1038/352225a0>
- [54] *Djinović P., Batista J., Pintar A.* Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO₂ using a novel and thermally stable Rh-CeO₂ catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. N 3. P. 2699–2707. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.107>
- [55] *Fidalgo B., Arenillas A., Menéndez J. A.* Mixtures of carbon and Ni/Al₂O₃ as catalysts for the microwave-assisted CO₂ reforming of CH₄ // *Fuel Processing Technol.* 2011. V. 92. N 8. P. 1531–1536. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.03.015>
- [56] *Quincoces C. E., De Vargas S. P., Grange P., González M. G.* Role of Mo in CO₂ reforming of CH₄ over Mo promoted Ni/Al₂O₃ catalysts // *Mater. Lett.* 2002. V. 56. N 5. P. 698–704. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00598-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00598-0)
- [57] *Castro Luna A. E., Iriarte M. E.* Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catal. A: General*. 2008. V. 343. N 1–2. P. 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.041>
- [58] *Effendi A., Hellgardt K., Zhang Z. G., Yoshida T.* Characterisation of carbon deposits on Ni/SiO₂ in the reforming of CH₄-CO₂ using fixed- and fluidised-bed reactors // *Catal. Commun.* 2003. V. 4. N 4. P. 203–207. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(03\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00034-7)
- [59] *Jeong H., Kim K. I., Kim D., Song I. K.* Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2006. V. 246. N 1–2. P. 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.10.013>
- [60] *Ruckenstein E., Hu Y. H.* Role of support in CO₂ reforming of CH₄ to syngas over Ni catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 162. N 2. P. 230–238. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0280>
- [61] *Bradford M. C. J., Vannice M. A.* The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄ // *Catal. Today*. 1999. V. 50. N 1. P. 87–96. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00465-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00465-9)
- [62] *Cheng Z. X., Zhao X. G., Li J. L., Zhu Q. M.* Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 205. N 1–2. P. 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00560-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00560-3)
- [63] *Al-Fatesh A. S. A., Fakieha A. H., Abasaeed A. E.* Effects of promoters on methane dry reforming over Ni catalyst on a mixed (α-Al₂O₃ + TiO₂-P25) support // *Int. J. Phys. Sci.* 2011. V. 6. N 36. P. 8083–8092. <https://doi.org/10.5897/IJPS11.1572>
- [64] *Amin M. H., Putla S., Hamid S. B. A., Bhargava S. K.* Understanding the role of lanthanide promoters on the

- structure-activity of nanosized Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts in carbon dioxide reforming of methane // *Appl. Catal. A: General*. 2015. V. 492. P. 160–168.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.038>
- [65] *Qiu Y., Chen J., Zhang J.* Effect of CeO₂ and CaO promoters on ignition performance for partial oxidation of methane over Ni/MgO–Al₂O₃ catalyst // *J. Natural Gas Chem.* 2007. V. 16. N 2. P. 148–154.
[https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(07\)60040-1](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(07)60040-1)
- [66] *Liu D., Quek X. Y., Cheo W. N. E., Lau R., Borgna A., Yang Y.* MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction // *J. Catal.* 2009. V. 266. N 2. P. 380–390.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.004>
- [67] *Takanabe K., Nagaoka K., Nariai K., Aika K. I.* Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *J. Catal.* 2005. V. 232. N 2. P. 268–275.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.011>
- [68] *Abdulrasheed A., Jalil A. A., Gambo Y., Ibrahim M., Hambali H. U., Shahul Hamid M. Y.* A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 108. P. 175–193.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.054>
- [69] *Rostrup-Nielsen J. R., Bak Hansen J. H.* CO₂ reforming of methane over transition metals // *J. Catal.* 1993. V. 144. N 1. P. 38–49.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1312>
- [70] *Hou Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T.* Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. V. 31. N 5. P. 555–561.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.010>
- [71] *Erdöhelyi A., Cserényi J., Solymosi F.* Activation of CH₄ and its reaction with CO₂ over supported Rh catalysts // *J. Catal.* 1993. V. 141. N 1. P. 287–299.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1136>
- [72] *De Souza G., Marcilio N. R., Perez-Lopez O. W.* Dry reforming of methane at moderate temperatures over modified Co-Al Co-precipitated catalysts // *Mater. Res.* 2014. V. 17. N 4. P. 1047–1055.
<https://doi.org/10.1590/1516-1439.269614>
- [73] *Ferreira-Aparicio P., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I.* Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 1998. V. 170. N 1. P. 177–187.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00048-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00048-9)
- [74] *Solymosi F., Kutsán G., Erdöhelyi A.* Catalytic reaction of CH₄ with CO₂ over alumina-supported Pt metals // *Catal. Lett.* 1991. V. 11. N 2. P. 149–156.
<https://doi.org/10.1007/BF00764080>
- [75] *Ghelamallah M., Granger P.* Supported-induced effect on the catalytic properties of Rh and Pt–Rh particles deposited on La₂O₃ and mixed α -Al₂O₃–La₂O₃ in the dry reforming of methane // *Appl. Catal. A: General*. 2014. V. 485. P. 172–180.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.021>
- [76] *Rostrup-Nielsen J. R.* Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane // *J. Catal.* 1984. V. 85. N 1. P. 31–43.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90107-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90107-6)
- [77] *Molenbroek A. M., Nørskov J. K., Clausen B. S.* Structure and reactivity of Ni–Au nanoparticle catalysts // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. N 23. P. 5450–5458. <https://doi.org/10.1021/jp0043975>
- [78] *Jiang Z., Liao X., Zhao Y.* Comparative study of the dry reforming of methane on fluidised aerogel and xerogel Ni/Al₂O₃ catalysts // *Appl. Petrochem. Res.* 2013. V. 3. N 3–4. P. 91–99.
<https://doi.org/10.1007/s13203-013-0035-9>
- [79] *Tsyganok A. I., Inaba M., Tsunoda T., Hamakawa S., Suzuki K., Hayakawa T.* Dry reforming of methane over supported noble metals: A novel approach to preparing catalysts // *Catal. Commun.* 2003. V. 4. N 9. P. 493–498.
[https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(03\)00130-4](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00130-4)
- [80] *Cai W., Ye L., Zhang L., Ren Y., Yue B., Chen X., He H.* Highly dispersed nickel-containing mesoporous silica with superior stability in carbon dioxide reforming of methane: The effect of anchoring // *Materials*. 2014. V. 7. N 3. P. 2340–2355.
<https://doi.org/10.3390/ma7032340>
- [81] *Papadopoulou C., Matralis H., Verykios X.* Utilization of biogas as a renewable carbon source: Dry reforming of methane. Springer, New York, 2012. P. 57–127.
- [82] *Benrabaa R., Barama A., Boukhlouf H., Guerrero-Caballero J., Rubbens A., Bordes-Richard E., Löfberg A., Vannier R. N.* Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl₂O₄ catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. N 18. P. 12989–12996.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.030>
- [83] *Tomishige K., Chen Y. G., Fujimoto K.* Studies on carbon deposition in CO₂ reforming of CH₄ over nickel-magnesia solid solution catalysts // *J. Catal.* 1999. V. 181. N 1. P. 91–103.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2286>
- [84] *Tomishige K., Chen Y., Li X., Yokoyama K., Sone Y., Yamazaki O., Fujimoto K.* Development of active and stable nickel-magnesia solid solution catalysts for CO₂ reforming of methane // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 114. P. 375–378.
[https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(98\)80774-x](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(98)80774-x)
- [85] *Chen Y. G., Tomishige K., Fujimoto K.* Promotion in activity and stability of nickel-magnesia solid solution catalyst by structural rearrangement via hydration for reforming of CH₄ with CO₂ // *Chem. Lett.* 1997. N 10. P. 999–1000. <https://doi.org/10.1246/cl.1997.999>

- [86] Hayakawa T., Suzuki S., Nakamura J., Uchijima T., Hamakawa S., Suzuki K., Shishido T., Takehira K. CO₂ reforming of CH₄ over Ni/perovskite catalysts prepared by solid phase crystallization method // Appl. Catal. A: General. 1999. V. 183. N 2. P. 273–285.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00071-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00071-X)
- [87] Hayakawa T., Harihara H., Andersen A. G., Suzuki K., Yasuda H., Tsunoda T., Hamakawa S., York A. P. E., Yoon Y. S., Shimizu M., Takehira K. Sustainable Ni/ Ca_{1-x} Sr_x TiO₃ catalyst prepared in situ for the partial oxidation of methane to synthesis gas // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 149. N 2. P. 391–410.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00274-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00274-8)
- [88] Provendier H., Petit C., Estournès C., Libs S., Kiennemann A. Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition // Appl. Catal. A: General. 1999. V. 180. N 1–2. P. 163–173.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00343-3)
- [89] Мазо Г. Н., Шляхтин О. А., Локтев А. С., Дедов А. Г. Катализаторы окисления метана на основе перовскитоподобных сложных оксидов кобальта и никеля // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 11. С. 1949–1953.
- [90] Дедов А. Г., Шляхтин О. А., Локтев А. С., Мазо Г. Н., Малышев С. А., Тюменова С. И., Баранчиков А. Е., Мoiseев И. И. Новые катализаторы углекислотной конверсии метана в синтез-газ // ДАН. 2017. Т. 477. № 4. С. 425–428.
<https://doi.org/10.7868/S0869565217340084>
- [91] Bradford M. C. J., Vannice M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 142. N 1. P. 73–96.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00065-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00065-8)
- [92] Mette K., Kühl S., Tarasov A., Willinger M. G., Kröhnert J., Wrabetz S., Trunschke A., Scherzer M., Girmsdies F., Düdder H., Kähler K., Ortega K. F., Muhler M., Schlögl R., Behrens M., Lunkenbein T. High-temperature stable Ni nanoparticles for the dry reforming of methane // ACS Catal. 2016. V. 6. N 10. P. 7238–7248.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01683>
- [93] Li X., Li D., Tian H., Zeng L., Zhao Z. J., Gong J. Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles // Appl. Catal. B. 2017. V. 202. P. 683–694.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.071>
- [94] Bian Z., Suryawinata I. Y., Kawi S. Highly carbon resistant multicore-shell catalyst derived from Ni–Mg phyllosilicate nanotubes@silica for dry reforming of methane // Appl. Catal. B. 2016. V. 195. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.001>
- [95] San-José-Alonso D., Juan-Juan J., Illán-Gómez M. J., Román-Martínez M. C. Ni, Co and bimetallic Ni–Co catalysts for the dry reforming of methane // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 371. N 1–2. P. 54–59.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.026>
- [96] Budiman A. W., Song S. H., Chang T. S., Shin C. H., Choi M. J. Dry reforming of methane over cobalt catalysts: A literature review of catalyst development // Catal. Surveys Asia. 2012. V. 16. N 4. P. 183–197.
<https://doi.org/10.1007/s10563-012-9143-2>
- [97] Ruckenstein E., Wang H. Y. Carbon deposition and catalytic deactivation during CO₂ reforming of CH₄ over Co/γ-Al₂O₃ catalysts // J. Catal. 2002. V. 205. N 2. P. 289–293.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3458>
- [98] Дедов А. Г., Локтев А. С., Мухин И. Е., Караваев А. А., Тюменова С. И., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Маслаков К. И., Быков М. А., Мoiseев И. И. Кислородная и углекислотная конверсия метана в синтез-газ на новых катализаторах Ni–Co/MFI // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 156–166.
<https://doi.org/10.7868/S0028242118020077>
- [99] Dedov A. G., Loktev A. S., Mukhin I. E., Karavaev A. A., Tyumenova S. I., Moiseev I. I., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Maslakov K. I., Bykov M. A. Synthesis gas production by partial oxidation of methane and dry reforming of methane in the presence of novel Ni–Co/MFI catalysts // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 3. P. 203–213.
<https://doi.org/10.1134/S0965544118030052>
- [100] Theofanidis S. A., Galvita V. V., Poelman H., Marin G. B. Enhanced carbon-resistant dry reforming Fe–Ni catalyst: Role of Fe // ACS Catal. 2015. V. 5. N 5. P. 3028–3039.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00357>
- [101] Kim S. M., Abdala P. M., Margossian T., Hosseini D., Foppa L., Armutlulu A., van Beek W., Comas-Vives A., Copéret C., Müller C. Cooperativity and dynamics increase the performance of NiFe dry reforming catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. N 5. P. 1937–1949.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b11487>
- [102] Rahemi N., Haghghi M., Babaluo A. A., Allahyari S., Jafari M. F. Syngas production from reforming of greenhouse gases CH₄/CO₂ over Ni–Cu/Al₂O₃ nanocatalyst: Impregnated vs. plasma-treated catalyst // Energy Convers Manag. 2014. V. 84. P. 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.016>
- [103] Wu T., Zhang Q., Cai W., Zhang P., Song X., Sun Z., Gao L. Phyllosilicate evolved hierarchical Ni- and Cu–Ni/SiO₂ nanocomposites for methane dry reforming catalysis // Appl. Catal. A: General. 2015. V. 503. P. 94–102.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.012>
- [104] Bonura G., Cannilla C., Frusteri F. Ceria-gadolinia supported NiCu catalyst: A suitable system for dry reforming of biogas to feed a solid oxide fuel cell

- (SOFC) // *Appl. Catal. B*. 2012. V. 121–122. P. 135–147. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.028>
- [104] *Misture S. T., McDevitt K. M., Glass K. C., Edwards D. D., Howe J. Y., Rector K. D., He H., Vogel S. C.* Sulfur-resistant and regenerable Ni/Co spinel-based catalysts for methane dry reforming // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. N 9. P. 4565–4574. <https://doi.org/10.1039/c5cy00800j>
- [105] *Chen H. W., Wang C. Y., Yu C. H., Tseng L. T., Liao P. H.* Carbon dioxide reforming of methane reaction catalyzed by stable nickel copper catalysts // *Catal. Today*. 2004. V. 97. N 2–3. SPEC. ISS. P. 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.067>
- [106] *Guczi L., Erdöhelyi A.* Catalysis for alternative energy generation. Springer, New York, 2011. P. 1–536. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.108>
- [107] *Khani Y., Shariatinia Z., Bahadoran F.* High catalytic activity and stability of ZnLaAlO₄ supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 299. P. 353–366. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.108>
- [108] *Arbag H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G.* Activity and stability enhancement of Ni–MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. N 6. P. 2296–2304. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.109>
- [109] *Jóźwiak W. K., Nowosielska M., Rynkowski J.* Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni–Rh catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 2005. V. 280. N 2. P. 233–244. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.003>
- [110] *Chen Y. G., Tomishige K., Yokoyama K., Fujimoto K.* Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂ // *Appl. Catal. A: General*. 1997. V. 165. N 1–2. P. 335–347. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00216-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00216-0)
- [111] *Nagaoka K., Jentys A., Lercher J. A.* Methane autothermal reforming with and without ethane over mono- and bimetal catalysts prepared from hydrotalcite precursors // *J. Catal.* 2005. V. 229. N 1. P. 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.006>
- [112] *Inui T., Saigo K., Fujii Y., Fujioka K.* Catalytic combustion of natural gas as the role of on-site heat supply in rapid catalytic CO₂–H₂O reforming of methane // *Catal. Today*. 1995. V. 26. N 3–4. P. 295–302. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00151-9](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00151-9)
- [113] *García-Díez M., Pieta I. S., Herrera M. C., Larrubia M. A., Alemany L. J.* Improved Pt–Ni nanocatalysts for dry reforming of methane // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 377. N 1–2. P. 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.038>
- [114] *Mu R., Fu Q., Liu H., Tan D., Zhai R., Bao X.* Reversible surface structural changes in Pt-based bimetallic nanoparticles during oxidation and reduction cycles // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. N 16. P. 7296–7301. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.086>
- [115] *Menning C. A., Chen J. G.* Regenerating Pt-3d-Pt model electrocatalysts through oxidation-reduction cycles monitored at atmospheric pressure // *J. Power. Sources*. 2010. V. 195. N 10. P. 3140–3144. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.109>
- [116] *Li L., Zhou L., Ould-Chikh S., Anjum D. H., Kanoun M. B., Scaranto J., Heddili M. N., Khalid S., Laveille P. V., D'Souza L., Clo A., Basset J.-M.* Controlled surface segregation leads to efficient coke-resistant nickel/platinum bimetallic catalysts for the dry reforming of methane // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. N 5. P. 819–829. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402965>
- [117] *Wu H., Pantaleo G., La Parola V., Venezia A. M., Collard X., Aprile C., Liotta L. F.* Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al₂O₃ and Al₂O₃–MO_x (M = Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects // *Appl. Catal. B*. 2014. V. 156–157. P. 350–361. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.018>
- [118] *Liu W., Li L., Lin S., Luo Y., Bao Z., Mao Y., Li K., Wu D., Peng H.* Confined Ni–In intermetallic alloy nanocatalyst with excellent coking resistance for methane dry reforming // *J. Energy Chem.* 2021. V. 65. P. 34–47. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.05.017>
- [119] *Horváth A., Beck A., Németh M., Sáfrán G., Roškarič M., Žerjav G., Pintar A.* Influence of 0.25% indium addition to Ni/CeO₂ catalysts for dry reforming of methane // *Catalysts*. 2024. V. 14. N 6. P. 383. <https://doi.org/10.3390/catal14060383>
- [120] *Horváth A., Németh M., Beck A., Sáfrán G., La Parola V., Liotta L. F., Žerjav G., Roškarič M., Pintar A.* Longevity increase of an impregnated Ni/CeO₂–Al₂O₃ dry reforming catalyst by indium // *Appl. Catal. A: General*. 2024. V. 669. P. 119495. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119495>
- [121] *Yu Y.-X., Wang G., Zhu Y.-A., Zhou X.-G.* Mechanistic and microkinetic insights into the stability and activity of Ni₃In catalyst for dry methane reforming // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 479. P. 146959. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146959>
- [122] *Liu X., Jiang F., Liu K., Zhao G., Liu J., Xu H.* NiGa nano-alloy for the dry reforming of methane: Influences of Ga alloying with Ni on the catalytic activity and stability // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 487. P. 150351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150351>

- [123] *Al-Fatesh A. S., Rajput Y. B., Bayazed M. O., Alrashed M. M., Abu-Dahrieh J. K., Elnour A. Y., Ibrahim A. A., Fakieha A. H., Abasaeed A. E., Kumar R.* Impact of gallium loading and process conditions on H₂ production from dry reforming of methane over Ni/ZrO₂–Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 2024. V. 681. P. 119794. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119794>
- [124] *Elnour A. Y., Abasaeed A. E., Fakieha A. H., Ibrahim A. A., Alreshaidan S. B., Al-Fatesh A. S.* Dry reforming of methane (DRM) over hydrotalcite-based Ni–Ga/(Mg, Al)O_x catalysts: Tailoring Ga content for improved stability // *Catalysts.* 2024. V. 14. N 10. P. 721. <https://doi.org/10.3390/catal14100721>
- [125] *Дедов А. Г., Локтев А. С., Мухин И. Е., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Быков М. А., Солодова Е. В., Мoiseев И. И.* Влияние природы носителя на стабильность никелевых и никель–cobальтовых катализаторов кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 3. С. 261–270. <https://doi.org/10.1134/S0028242119030043>
[*Dedov A. G., Loktev A. S., Mukhin I. E., Solodova E. V., Moiseev I. I., Baranchikov A. E., Ivanov V.K., Bykov M.A.* Effect of the support nature on stability of nickel and nickel-cobalt catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 4. P. 385–393. [https://doi.org/10.1134/S0965544119040042\].](https://doi.org/10.1134/S0965544119040042)
- [126] *El Hassan N., Kaydouh M. N., Geagea H., El Zein H., Jabbour K., Casale S., El Zakhem H., Massiani P.* Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15 // *Appl. Catal. A: General.* 2016. V. 520. P. 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.014>
- [127] *Zhang M., Ji S., Hu L., Yin F., Li C., Liu H.* Structural characterization of highly stable Ni/SBA-15 catalyst and its catalytic performance for methane reforming with CO₂ // *Chin. J. Catal.* 2006. V. 27. N 9. P. 777–781. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(06\)60043-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(06)60043-0)
- [128] *Liu D., Quek X. Y., Wah H. H. A., Zeng G., Li Y., Yang Y.* Carbon dioxide reforming of methane over nickel-grafted SBA-15 and MCM-41 catalysts // *Catal. Today.* 2009. V. 148. N 3–4. P. 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.014>
- [129] *Amin M. H., Tardio J., Bhargava S. K.* A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over Ni catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41, KIT-6 and Al₂O₃ // *Chemeca.* 2013. P. 1–6.
- [130] *Imelik B., Vedrine J. C.* Catalyst characterization: Physical techniques for solid materials. New York: Springer, 1994. P. 694.
- [131] *Hu Y. H., Ruckenstein E.* Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming // *Advances in Catalysis.* 2004. V. 48. P. 297–345. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(04\)48004-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48004-3)
- [132] *Ruckenstein E.* Binary MgO-based solid solution catalysts for methane conversion to syngas // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2002. V. 44. N 3. P. 423–453. <https://doi.org/10.1081/CR-120005742>
- [133] *Hu Y. H., Ruckenstein E.* An optimum NiO content in the CO₂ reforming of CH₄ with NiO/MgO solid solution catalysts // *Catal. Lett.* 1996. V. 36. N 3–4. P. 145–149. <https://doi.org/10.1007/BF00807611>
- [134] *Guo J., Lou H., Zhao H., Chai D., Zheng X.* Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels // *Appl. Catal. A: General.* 2004. V. 273. N 1–2. P. 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.014>
- [135] *Wang H. Y., Ruckenstein E.* Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: The effect of support // *Appl. Catal. A: General.* 2000. V. 204. N 1. P. 143–152. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00547-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00547-0)
- [136] *Bernal S., Calvino J. J., Cauqui M. A., Gatica J. M., López Cartes C., Pérez Omil J. A., Pintado J. M.* Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal-support interaction effect // *Catal. Today.* 2003. V. 77. N 4. P. 385–406. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00382-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00382-6)
- [137] *Heo I., Yoon D. Y., Cho B. K., Nam I. S., Choung J. W., Yoo S.* Activity and thermal stability of Rh-based catalytic system for an advanced modern TWC // *Appl. Catal. B.* 2012. V. 121–122. P. 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.032>
- [138] *Rafieenezhad R., Izadbakhsh A., Sanati A. M.* Effects of Ti and Al incorporation on the performance of FSM-16 supported nickel catalyst in dry reforming of methane // *J. Porous Mater.* 2021. V. 28. N 6. P. 1749–1763. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01111-2>
- [139] *Osaki T., Horiuchi T., Suzuki K., Mori T.* Suppression of carbon deposition in CO₂-reforming of methane on metal sulfide catalysts // *Catal. Lett.* 1995. V. 35. N 1–2. P. 39–43. <https://doi.org/10.1007/BF00807002>
- [140] *Zhang Z., Verykios X. E.* A stable and active nickel-based catalyst for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. N 1. P. 71–72. <https://doi.org/10.1039/C39950000071>
- [141] *Nagaoka K., Okamura M., Aika K. I.* Titania supported ruthenium as a coking-resistant catalyst for high pressure dry reforming of methane // *Catal. Commun.* 2001. V. 2. N 8. P. 255–260. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(01\)00043-7](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(01)00043-7)

- [142] *Gadalla A. M., Bower B.* The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO_2 // *Chem. Eng. Sci.* 1988. V. 43. N 11. P. 3049–3062. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)80058-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)80058-7)
- [143] *Horiuchi T., Sakuma K., Fukui T., Kubo Y., Osaki T., Mori T.* Suppression of carbon deposition in the CO_2 -reforming of CH_4 by adding basic metal oxides to a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst // *Appl. Catal. A: General.* 1996. V. 144. N 1–2. P. 111–120. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00100-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00100-7)
- [144] *Lanre M. S., Abasaeed A. E., Fakheha A. H., Ibrahim A. A., Alquraini A. A., AlReshaidan S. B., Al-Fatesh A. S.* Modification of $\text{CeNi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ perovskite catalyst by partially substituting yttrium with zirconia in dry reforming of methane // *Materials.* 2022. V. 15. N 10. P. 3564. <https://doi.org/10.3390/ma15103564>
- [145] *T. Cao A. N., Nguyen H. H., T. Pham T.-P., Pham L. K. H., Ha Le Phuong D., Nguyen N. A., N. Vo D.-V., Pham P. T. H.* Insight into the role of material basicity in the coke formation and performance of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the simulated-biogas dry reforming // *J. Energy Institute.* 2023. V. 108. P. 101252. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101252>
- [146] *Kambolis A., Matralis H., Trovarelli A., Papadopoulou C.* $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ catalysts for the dry reforming of methane // *Appl. Catal. A: General.* 2010. V. 377. N 1–2. P. 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.013>
- [147] *Aneggi E., de Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A.* Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ // *Catal. Today.* 2006. V. 114. N 1. P. 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.008>
- [148] *Liu Z., Grinter D. C., Lustemberg P. G., Nguyen-Phan T.-D., Zhou Y., Luo S., Waluyo I., Crumlin E. J., Stacchiola D. J., Zhou J., Carrasco J., Busnengo H. F., Ganduglia-Pirovano M. V., Senanayake S. D., Rodriguez J. A.* Dry reforming of methane on a highly-active $\text{Ni}\text{--CeO}_2$ catalyst: Effects of metal-support interactions on C–H bond breaking // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016. V. 55. N 26. P. 7455–7459. <https://doi.org/10.1002/anie.201602489>
- [149] *Rashid M. U., Wan Daud W. M. A., Mohidem N. A., Mohamad M. B., Akhtar J., Azam M., Miran W.* Methane dry reforming with CO_2 over ceria supported Ni catalyst prepared by reverse microemulsion synthesis // *Fuel.* 2022. V. 317. P. 123433. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123433>
- [150] *Kim C., Hong E., Shin C.-H.* Improvement of methane combustion activity for Pd/ZrO_2 catalyst by simple reduction/reoxidation treatment // *Catalysts.* 2019. V. 9. N 10. P. 838. <https://doi.org/10.3390/catal9100838>
- [151] *Luisetto I., Tuti S., Romano C., Boaro M., Di Bartolomeo E.* Dry reforming of methane over Ni supported on doped CeO_2 : New insight on the role of dopants for CO_2 activation // *J. CO₂ Utilization.* 2019. V. 30. P. 63–78. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.01.006>
- [152] *Kuznetsova T. G., Sadykov V. A.* Specific features of the defect structure of metastable nanodisperse ceria, zirconia, and related materials // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. N 6. P. 840–858. <https://doi.org/10.1134/S0023158408060098>
- [153] *Montoya J. A., Romero-Pascual E., Gimon C., Del Angel P., Monzón A.* Methane reforming with CO_2 over $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ catalysts prepared by sol-gel // *Catal. Today.* 2000. V. 63. N 1. P. 71–85. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00447-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00447-8)
- [154] *Terribile D., Trovarelli A., De Leitenburg C., Primavera A., Dolcetti G.* Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions // *Catal. Today.* 1999. V. 47. N 1–4. P. 133–140. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00292-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00292-2)
- [155] *Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Huerta M. V. M., Fierro J. L. G.* The effect of CeO_2 on the surface and catalytic properties of $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ catalysts for methane dry reforming // *Appl. Catal. B.* 2009. V. 89. N 1–2. P. 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.11.035>
- [156] *Chen J., Wu Q., Zhang J., Zhang J.* Effect of preparation methods on structure and performance of $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ catalysts for $\text{CH}_4\text{--CO}_2$ reforming // *Fuel.* 2008. V. 87. N 13–14. P. 2901–2907. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.015>
- [157] *Kumar P., Sun Y., Idem R. O.* Nickel-based ceria, zirconia, and ceria-zirconia catalytic systems for low-temperature carbon dioxide reforming of methane // *Energy Fuels.* 2007. V. 21. N 6. P. 3113–3123. <https://doi.org/10.1021/ef7002409>
- [158] *Roh H. S., Potdar H. S., Jun K. W., Kim J. W., Oh Y. S.* Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into $\text{Ce}\text{--ZrO}_2$ catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 2004. V. 276. N 1–2. P. 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.009>
- [159] *Wolf E. E., Alfani F.* Catalysts deactivation by coking // *Catal. Rev.* 1982. V. 24. N 3. P. 329–371. <https://doi.org/10.1080/03602458208079657>
- [160] *Ay H., Üner D.* Dry reforming of methane over CeO_2 supported Ni, Co and Ni–Co catalysts // *Appl. Catal. B.* 2015. V. 179. P. 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.013>
- [161] *Verykios X. E.* Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2003. V. 28. N 10. P. 1045–1063. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00215-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00215-X)
- [162] *Tsipouriari V. A., Verykios X. E.* Carbon and oxygen reaction pathways of CO_2 reforming of methane over

- Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts studied by isotopic tracing techniques // *J. Catal.* 1999. V. 187. N 1. P. 85–94. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2565>
- [163] *Zhang Z., Verykios X. E.* Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 1996. V. 138. N 1. P. 109–133. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00238-3](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00238-3)
-
- [164] *Gronchi P., Centola P., Del Rosso R.* Dry reforming of CH₄ with Ni and Rh metal catalysts supported on SiO₂ and La₂O₃ // *Appl. Catal. A: General.* 1997. V. 152. N 1. P. 83–92. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00358-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00358-4)

НОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ
**N,N,N',N'-ТЕТРАГЛИЦИДИЛ-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА
И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОВ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ**

© В. Н. Нуриев*, М. У. Агаева, Б. Н. Манкаев, С. В. Тимофеев, Б. Н. Тарасевич,
А. К. Беркович, С. С. Карлов**

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: * nvn@org.chem.msu.ru, ** s.s.karlov@chemistry.msu.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 18 декабря 2024 г.

Принята к публикации 18 декабря 2024 г.

Подобраны условия синтеза ранее не описанных сополимеров диэтилентриамина (ДЭТА) и тетраглицидильного производного бис-(диаминофенил)метана. Подтверждена стехиометрия новых смол, оценена их термостабильность, скорость конверсии при полимеризации в растворе. Методика расширена на производные ДЭТА с заместителями различной природы. Определены структурные и цветовые изменения сополимера при кислых значениях pH.

Ключевые слова: эпоксидная смола; сополимер с амином; сверхсшитая структура; термостабильность полимеров; ИК-спектроскопия; pH чувствительность полимера

DOI: 10.31857/S0044461824110033; EDN: LCCXKO

Создание новых материалов с улучшенными свойствами за счет варьирования компонентов хорошо изученных полимерных композиций является важной и перспективной задачей. В то же время заметную сложность с точки зрения решения технологических задач представляет подбор условий синтеза новых полимеров, который зависит от структуры варьируемых составляющих. Одним из важных в настоящее время типов полимерных композиций являются эпоксидные смолы, находящие широкое применение в различных отраслях техники. Среди мономеров эпоксидов особое место занимает мономер N-тетраглицидильного производного метилендиамилина (TGDMA). Это производное способно к сополимеризации с широким кругом сомономеров, имеющих промышленное значение, и уже давно используется в производстве полимерных эпоксидных композитов, имеющихши-

рочайший диапазон применения [1–3]. Чаще всего в качестве сомономера (отвердителя) в этих композициях используются ди- и полиамины с итоговым содержанием азотсодержащего мономера в смоле обычно менее 10% по массе. Наиболее популярны для использования в качестве отвердителя производные бис-анилинов. Эти соединения демонстрируют невысокую активность в раскрытии оксиранового кольца, что важно для отвердителя, и имеют структуру, сходную с TGDMA [4, 5].

Однако в последнее время важным направлением исследований становится изучение взаимодействия эпоксидных прекурсоров и алифатических ди- и полиаминов [6–8]. Подобные композиции приводят к созданию «умных» полимерных материалов с ценными свойствами, в частности свойством механохромии — способности обратимо менять цвет после

деформационных воздействий [9]. Одним из наиболее доступных триаминов является диэтилентриамин (DETA). Несмотря на то что в литературе имеются данные по взаимодействию TGDMA и DETA [9], состав и условия синтеза сополимера TGDMA с DETA в широком диапазоне соотношения реагентов, а также поведение в этой реакции структурных аналогов DETA до сих пор оставались не исследованными.

Цель работы — синтез и изучение сополимеров TGDMA и с диэтилентриамином и его производными.

Экспериментальная часть

В синтезе использовали тетраглицидил-*пара*-метилендианилин (TGDMA) (SAGECHEM LIMITED, чистота, согласно данным ЯМР и ВЭЖХ, более 97%). Диэтилентриамин (Aldrich, 99%) однократно перегнан с гидрида кальция в вакууме водоструйного насоса в атмосфере аргона и хранился при 0°C в герметично запечатанной таре. Амины 1,7-дифенил-4-бензил-1,4,7-триазагептан (DPVTAN), 1,7-ди-*трем*-бутил-4-бензил-1,4,7-триазагептан (DBVTAN) и 1,7-дibenзил-4-этил-1,4,7-триазагептан (DBETAN) были синтезированы непосредственно перед использованием и дополнительно очищены доступными способами [10], диметоксистан (DME) (Alfa Aesar), диметиловый эфир диэтиленгликоля (Acros) и метанол (Merck) перегоняли и использовали непосредственно перед синтезом. Все синтезы проходили в атмосфере аргона марки в.ч. В качестве внутреннего стандарта в реакции и в образцы ЯМР добавлялась точная навеска 1,4-дибромбензола (Lancaster, 99%). Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 (^1H , 400 МГц) при 27°C в шкале δ относительно остаточного сигнала растворителя или внутреннего стандарта в D-хлороформе или метаноле-D₄. ИК-спектры регистрировали на приборе Thermo Nicolet iS5 FTIR с приставкой ATR, количество сканирований 32, разрешение 4 см⁻¹. Кинетические измерения проводили на том же приборе, но между пластиинами фторида кальция. Термическую стабильность образцов изучали с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH). Использовали сенсор ДТА + ТГ. Навеску в тигле из керамики оксида алюминия помещали в печь прибора. Печь 3 раза откачивали и продували большим потоком азота (99.999%, НИИ КМ). Далее печь продували потоком азота 50 мл·мин⁻¹, а весовой блок — потоком защитного газа азота 20 мл·мин⁻¹ и нагревали тигель с образцом со скоростью 1 град·мин⁻¹ до 40°C, выдерживали 20 мин в режиме ожидания до установления

показаний весов. Затем осуществляли нагрев со скоростью 5 град·мин⁻¹ до 1000°C, попутно регистрируя сигналы ДТА (дифференциального термического анализа — тепловые эффекты), ТГ (термогравиметрия — изменение веса), ДТГ (дифференциальной термогравиметрии — скорость изменения веса). Для всех измерений осуществляли коррекцию базовой линии по измерению с пустым тиглем. Точность измерений ($\pm 3^\circ\text{C}$ и 3% для определения энталпии) обеспечена калибровками по температуре и чувствительности с помощью стандартов In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag и Au. Калибровка по весу проведена с использованием внутреннего стандарта прибора. Все калибровки проверены измерением разложения гидрата оксалата кальция. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием прибора DSC 204 F1 (NETZSCH, Selb) в диапазоне 20–300°C при постоянной скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в токе аргона 100 мл·мин⁻¹. Эксперимент проводили в корундовых тиглях. Масса образца составляла 20–30 мг. Перед проведением анализов были записаны базовые линии ТГ и ДСК при той же скорости нагрева. Элементный анализ выполнен на приборе EuroEA-3000 (EuroVector). Измерение pH проводили для образцов, приготовленных в тяжелой воде, методом последовательного разбавления из раствора 9.1 мг 96% серной кислоты в 400 мкл D₂O, pH-метр pH-150, откалиброванный по трем точкам в соответствии со значениями стационарного измерителя pH МАРК-902А (Эталон-прибор). Температуру плавления измеряли на приборе ThermoFischer IA-9000 в запаянных капиллярах 0.8 × 200 мм в атмосфере аргона.

Получение твердых образцов сополимера через отверждение в массе. В толстостенную виалу на 20 мл помещали 650–750 мкмоль TGDMA и растворяли при перемешивании в сухом диметоксистане в атмосфере аргона так, чтобы концентрация реагента была примерно 1 М, быстро добавляли согласно пропорции количество 1 М растворов ДЭТА в абсолютном метаноле, убирали перемешивание, закрывали сосуд пробкой-септой и термостатировали его в силиконовой бане при 60°C. В качестве отводящей пары растворителя трубки был использован капилляр 0.8 × 200 мм, который заменяли на иглу, подающую инертный газ, во время охлаждения и отбора пробы (через 2, 4, 8, 16 и 24 ч). По окончании реакции смесь перенесли на фильтр Шотта, измельчили и промыли гексаном и метанолом, высушили в вакууме при остаточном давлении не более 8 мм рт. ст. и температуре 60°C до постоянной массы. Описание продуктов приведено в табл. 1.

Синтез сополимеров со стехиометрией 1:1 и более через раствор. К 0.125 М раствору TGDMA в

диметоксизетане или диглиме в круглодонной колбе, при перемешивании, в течение 1 мин при капали 0.125–0.25 М раствор ДЭТА в метаноле, снабдили колбу обратным холодильником и грели (с отбором проб, в случае введения в смесь внутреннего стандарта). Раствор охладили в токе аргона, отфильтровали на фильтре Шотта и промыли петролейным эфиром и метанолом. Высушали в вакууме при остаточном давлении не более 8 мм рт. ст. и температуре 60°C до постоянной массы. Более подробное описание условий представлено в табл. 2.

Оценка кинетики полимеризации методом ИК-спектроскопии. Аналогично предыдущему эксперименту навеску в колбе на 20 мл охлаждали в токе аргона, отбирали на 6-м, 14-м и 28-м часу нагревания и перемешивания 200 мкл раствора и сравнивали с контрольным экспериментом, в котором такое же количество компонент только перемешивали, но не нагревали. Эксперимент прекратили, как только в колбе появилось значимое количество неотбираемого пипеткой осадка.

Синтез сополимеров с 1,4,7-замещенными-1,4,7-триазагептанами (ТАН) в соотношении 1:1 и более через раствор. Аналогично общей методике для ДЭТА смешивали 0.6–0.8 М раствор тетраэпокси-

Найдено (%):

$C_{71}H_{84}N_8O_4 \cdot (CH_3OH)_4$. Вычислено (%):

Полимер TGDMA с DPBTAN (по стехиометрии 1:1). Из 253 мг эпоксида и 251 мг амина после нагревания 96 ч при 80°C было выделено 215 мг смеси исходных примерно в соотношении 1:0.4 и 165 мг белого масла, застывающего при стоянии, плохо растворимого в органических растворителях. Выход

Найдено (%):

$C_{71}H_{84}N_8O_4 \cdot (CH_3OH)_4$. Вычислено (%):

Полимер TGDMA с DBBTAN (по стехиометрии 1:2). Из 94.1 мг эпоксида и 136 мг амина после нагревания 48 ч при 65–85°C было выделено 58 мг смеси исходных примерно в соотношении 1:2 и 131 мг светло-желтого масла, медленно застывающего при стоянии. Выход (без учета конверсии) 52%. Спектр

Найдено (%):

$C_{63}H_{100}N_8O_4 \cdot (CH_3OH)_3$. Вычислено (%):

Полимер TGDMA с DBETAH (по стехиометрии 1:2). Из 93 мг эпоксида и 140 мг амина после нагревания 40 ч при 65–85°C было выделено 42 мг смеси исходных примерно в соотношении 1:2.1 и 135 мг рыхлого бежевого порошка, темнеющего на воздухе. Выход (без учета конверсии) 55%. $T_{пл} = 309–315°C$

Найдено (%):

$C_{65}H_{88}N_8O_4 \cdot (CH_3OH)_2$. Вычислено (%):

да в диглиме или диметоксизетане с 3–4 М раствором амина в метаноле, вводили стандарт и нагревали последовательно при 50, 60, 75, 95, 120°C, если проба показывала минимальные изменения состава. После охлаждения весь растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток растворяли в смеси петролейного эфира и диметоксизетана 3:1 об. Если осадок не образовывался, но раствор мутнел, то к раствору приливали холодный метанол и декантировали жидкость с выпавшего масла. Декантат упаривали, определяя количества непрозваимодействовавших реагентов. Масло длительное время высушивали в вакууме водоструйного насоса при 4 мм рт. ст. и 75°C.

Полимер TGDMA с DPBTAN (по стехиометрии 1:2). Из 97 мг эпоксида и 158 мг амина после нагревания 36 ч при 120°C было выделено 135 мг смеси исходных примерно в соотношении 1:2.2 и 95 мг темного масла полимера, застывающего при стоянии. Выход (без учета конверсии) 33%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ м. д.: 7.30 уш. м (Bn); 7.02 уш. м (PhNH); 6.71 уш. м (PhNH); 3.73–3.02 уш. м ($PhCH_2N$, CHO); 2.82–2.41 уш. м (CH_2N). ИК-спектр, ν, cm^{-1} : 3367, 2904, 1666, 1599, 1514, 1505, 1452, 1359, 1231, 1188, 1098, 1027, 906, 797, 746, 692.

C 71.81, H 6.36, N 9.57.

C 72.55, H 8.12, N 9.02.

(без учета конверсии) 38%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ м. д.: 7.3 уш. м (Bn); 7.0 уш. м (PhNH); 6.7 уш. м (PhNH); 3.8–3.0 уш. м ($PhCH_2N$, CHO); 2.8–2.4 уш. м (CH_2N). ИК-спектр, ν, cm^{-1} : 3379, 2915, 1599, 1514, 1505, 1382, 1337, 1231, 1188, 1098, 1027, 972, 946, 824, 795, 745, 693.

C 71.11, H 7.92, N 10.44.

C 72.55, H 8.12, N 9.02.

ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ м. д.: 7.3 уш. м (Bn); 7.1 уш. м (PhNH); 6.7 уш. м (PhNH); 3.8–3.4 уш. м ($PhCH_2N$, CHO); 2.8 уш. м (CH_2N); 2.65–2.55 уш. м (CH_2N); 1.12 уш. с (Me_3C). ИК-спектр, ν, cm^{-1} : 3301, 2962, 1652, 1614, 1515, 1505, 1452, 1387, 1361, 1229, 1190, 1111, 1053, 1027, 959, 906, 825, 797, 733, 698.

C 70.06, H 9.82, N 10.24.

C 70.17, H 9.99, N 9.92.

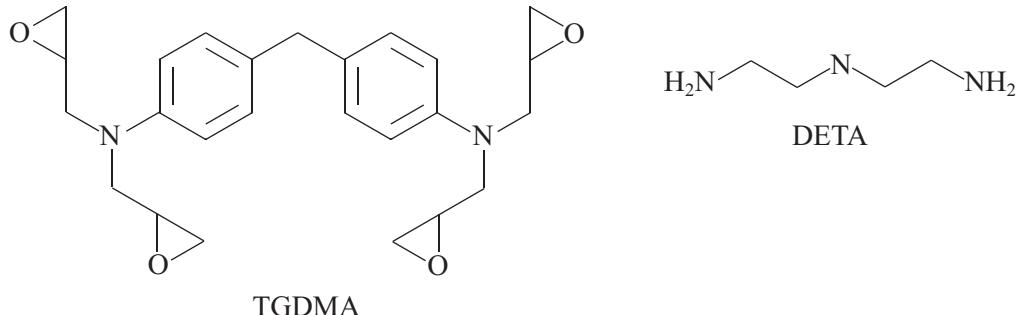
(разл.). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ м. д.: 7.3 уш. м (Bn); 7.0 уш. м (PhNH); 6.7 уш. м (PhNH); 3.8–3.2 уш. м ($PhCH_2N$, CHO); 3.1 уш. м (NH); 2.8 уш. м (EtN); 2.6 уш. м (CH_2N); 1.0 уш. м (EtN). ИК-спектр, ν, cm^{-1} : 3363, 2815, 2359, 1613, 1514, 1494, 1451, 1362, 1226, 1188, 1073, 1050, 1026, 971, 910, 796, 737, 698.

C 72.40, H 8.15, N 10.55.

C 72.53, H 8.72, N 10.10.

Обсуждение результатов

При получении сополимеров TGDMA и DETA мы варьировали соотношение сомономеров. Для получения образцов, как уже описанных в литературе, где соотношение TGDMA:DETA составляет 2:1 и



Отметим, что свойства сополимеров с соотношением TGDMA:DETA 8:1 и 4:1 практически не отличаются от свойств гомополимера TGDMA. При увеличении количества триамина до 2:1 и 1:1 меняются механические свойства смолы (она становится более хрупкой).

В соответствии с предлагаемой в работе [13] методикой синтеза мы изменили условия реакции и ввели компоненты в раствор в DME или в диглиме в стехиометрических соотношениях для получения сополимеров с соотношением TGDMA:DETA 1:1 и меньше (до 1:2), оптимизировали условия и получили новые сополимеры согласно разработанной препаративной процедуре. Общая схема сополимеризации представлена на рис. 1, выходы реакций и характеристики продуктов приведены в табл. 2. Время окончания реакции определялось по окончанию расходования DETA (по данным ЯМР).

Кроме того, для более точного установления времени реакции в одном случае был проведен эксперимент с двойным контролем: по остаточной кон-

центрации исходного вещества в спектре ЯМР ^1H и по данным ИК-спектров образцов реакционной смеси. Эксперимент проводили для соотношения TGDMA:DETA 1:2 в условиях: DME–метанол, 50°C. Анализ данных ИК-спектра сополимера согласно подходу работы [14] и данные спектров исходных мономеров позволили выбрать характеристическую полосу поглощения, подходящую для оценки степени превращения (рис. 2).

При конверсии мономеров полоса поглощения при $1514 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, относящаяся к колебательному переходу фрагмента $\text{N}-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{N}$, практически не смещается для растворимой части продуктов и не изменяется даже в спектре твердого продукта, следовательно, не зависит от концентрации и может быть использована в качестве внутреннего стандарта. Тогда как интенсивность полосы $1044 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ для вторичных спиртов $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{Ph}$ со временем нарастает. Учет изменения ее вклада в суммарный спектр смеси позволил дать прибли-

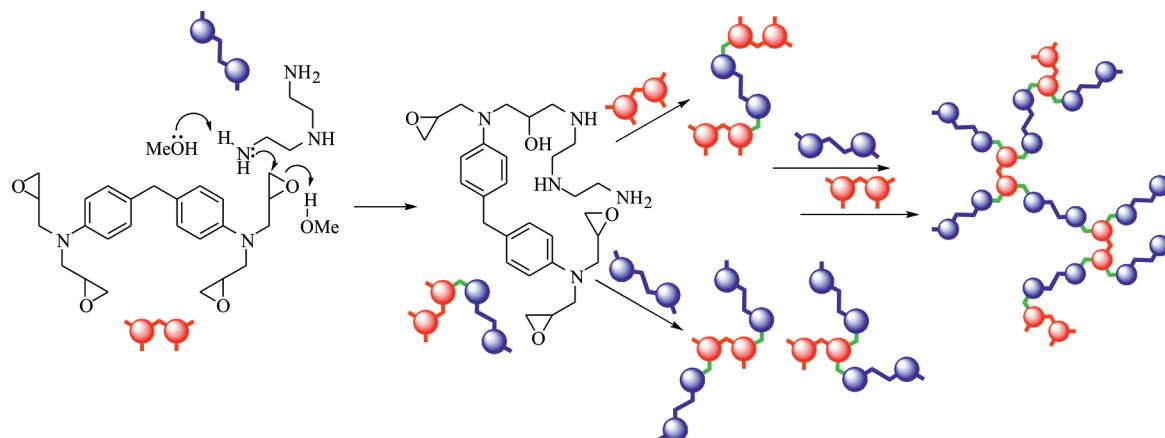


Рис. 1. Общая схема сополимеризации TGDMA и DETA с образованием сверхсшитой структуры полимера.

Таблица 1

Характеристики продуктов сополимеризации TGDMA и DETA (от избытка эпоксида до эквимольной стехиометрии), полученных полимеризацией в массе*

Сополимер	Соотношение TGDMA:DETA	Условия реакции	Выход, %	Внешний вид полимера	Температура разложения, °C	Данные ПМР для экстракта чистого продукта
TGDE-81	8:1	65°C, 54 ч	94	Прозрачная, твердая бесцветная смола	297	Сигналы соответствуют чистой эпоксирезине ³
TGDE-41	4:1	65°C, 24 ч	96	Плотная белая с желтым оттенком смола	297	Все сигналы уширенены, частично соответствуют эпоксирезине
TGDE-21	2:1	65°C, 18 ч	95	Ломкая белая с желтым оттенком смола	311	Все сигналы уширены, есть сигналы CH ₂ N для звена аминомономера
TGDE-11m	1:1	65°C, 16 ч	91	Рыхлая белая с желтым оттенком смола	332	Зарегистрированы только следы TGDMA. Основной продукт нерастворим в CDCl ₃

* 1 — выход полимера определяли по весу выделенного, промытого, высушенного в вакууме и доведенного до постоянной массы твердого остатка, без учета поглощенных полимером растворителей; 2 — для измерений в запаянном капилляре в атмосфере аргона; 3 — синтез и выделение полимерного TGDMA проводили аналогично при 65°C, 72 ч.

Таблица 2

Характеристики продуктов сополимеризации TGDMA:DETA (от стехиометрии 1:1 к избытку амина), полученных полимеризацией через раствор*

Сополимер	Соотношение TGDMA:DETA	Условия реакции	Выход, %	Внешний вид полимера	Температура разложения, °C	Данные ПМР для экстракта чистого продукта
TGDE-11sa	1:1	51°C, 72 ч, только DME	83	Светло-желтая плотная смола	341	Зарегистрированы только следы TGDMA.
TGDE-11sb	1:1	48–51°C, 14 ч, DME–MeOH 4:1 об.	82	Светло-желтая плотная смола	340	Основной продукт нерастворим в CDCl ₃ . Зарегистрированы только следы TGDMA.
TGDE-12sa	1:2	48–51°C, 14 ч, DME–MeOH 4:1 об.	87	Светло-желтая рыхлая смола	337	Основной продукт нерастворим в CDCl ₃ . Зарегистрированы только следы DETA.
TGDE-12sb	1:2	60°C, 72 ч, диэтиламин–MeOH 4:1 об.	77	Светло-желтая рыхлая смола	335	Основной продукт нерастворим в CDCl ₃ . Зарегистрированы только следы полимера.
TGDE-14s	1:4	48–51°C, 74 ч, DME–MeOH 4:1 об.	62	Светло-желтая плотная смола	322	Основной продукт нерастворим в CDCl ₃ . Зарегистрированы только следы DETA.

* 1 — выход полимера определяли по весу выделенного, промытого, высушенного в вакууме и доведенного до постоянной массы твердого остатка, с учетом поглощенных полимером растворителей; 2 — для измерений в запаянном капилляре в атмосфере аргона.

зительную оценку скорости накопления продукта полимеризации (рис. 2).

Важной характеристикой полимера является молекулярная масса. К сожалению, оценить среднюю молекулярную массу полимера таким методом, как гельпроникающая хроматография, в случае сверхсшитого полимера практически невозможно, так как растворимость такого рода полимера в органических растворителях крайне низкая. Для подтверждения того, что полученный полимер в соотношениях TGDMA:DETA 1:1 и 1:2 относится к типу сверхсшитых, мы провели оценку степени набухания образцов сополимера в ацетонитриле, ДМФА, метаноле и воде.

Результаты представлены в табл. 3. Отметим крайне малую степень набухания, что свидетельствует от сверхсшитости сополимеров, а также тот факт, что изученные сополимеры более склонны к взаимодействиям с протонными растворителями, чем с полярными аprotонными (табл. 3). Последнее можно объяснить как повышением степени гидрофилизации полимера за счет введения в его структуру фрагментов полиаминного типа, так и за счет обмена абсорбированного метанола и диметоксигетана на большее число молекул воды.

Для выделенных в ходе серии экспериментов сополимеров при соотношениях TGDMA:DETA (1:1, 1:2 и

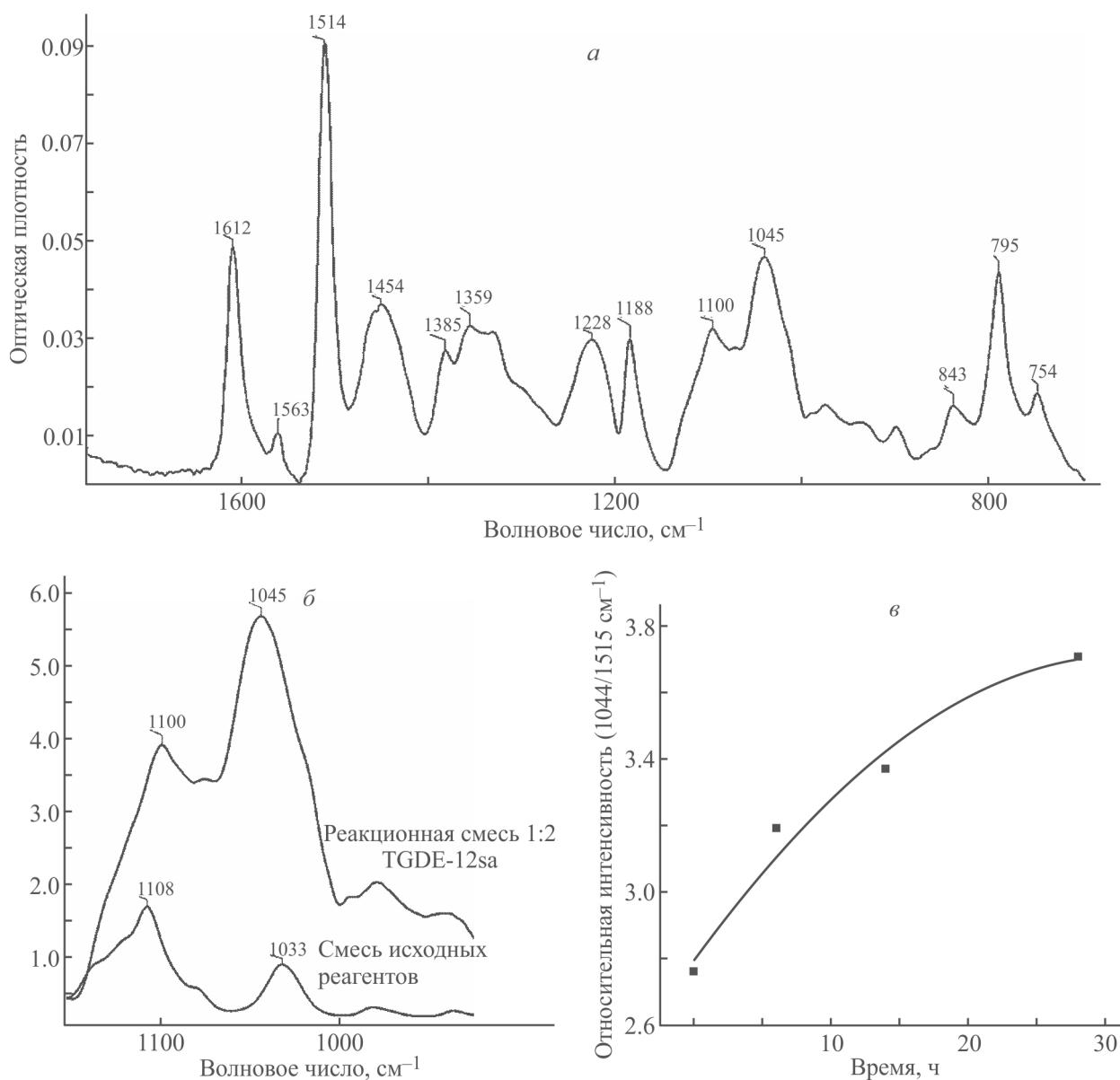


Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра TGDE-12sa с соотнесенными полосами, выбранными для наблюдения (a), сравнение фрагментов ИК-спектров в стартовой и конечной точках (продукт полимеризации) (б), зависимость относительной интегральной интенсивности A_{1044}/A_{1515} от времени протекания реакции (в).

Таблица 3

Оценка степени набухания синтезированных полимеров в различных растворителях при 23°C, % от загруженной массы ($\pm 2\%$)

Сольвент	TGDE-11sb	TGDE-12sa	TGDE-14s	поли-TGDM
Ацетонитрил	4	5	5	нет
ДМФА	5	5	6	2
Метанол	3	5	6	нет
Вода	5	6	10	нет

1:4) был изучен элементный состав, который подтвердил практически стехиометрический состав образцов в соответствии с соотношением, но с некоторыми отклонениями в составе, которые указывают в пользу побочно протекающей реакции амина со свободными эпоксидными фрагментами, а также в пользу захвата молекул растворителя сополимером (табл. 4).

По данным термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, образцы полимеров состава 1:1 и 1:2 начинают терять растворитель уже примерно при 80–100°C, превращаясь в еще более сверхсшитый полимер [12] (рис. 3–5). Свободные аминогруппы в полимере способны дополнительно участвовать в реакции нуклеофильного раскрытия эпоксидного цикла, образуя сложные сшивки как внутри одного блока сополимера, так и с соседними, а также близлежащими остатками (рис. 1). Этот процесс не настолько экзотермичен, как сам процесс отверждения эпоксидной смолы, и композит остается

стабилен вплоть до температуры 200°C и более. Один из образцов состава 1:1 TGDE-11sa был специально получен в отсутствие метанола, что, по данным ДСК, не привело к значительным изменениям в энергиях переходов, а скорее сепарировало процессы перестройки структуры полимера и десорбции менее прочно связанного с ним диметоксисэтана. По данным ТГ-ДТА, изменения массы для образцов TGDE-12sb и TGDE-11sa в диапазоне 80–260°C составили ~9 и 4%, что приходится на потерю полимером молекул диглима и метанола соответственно. Изученные сополимеры разлагаются выше 340°C и имеют примерно одинаковую стабильность.

С целью понимания роли и влияния заместителей при нуклеофильных центрах, их стереоэлектронной природы на кинетику образования сополимера и на состав высокомолекулярных продуктов использовали серию соединений на базе семейства дизамещенных аминов, ранее описанных нами [10].

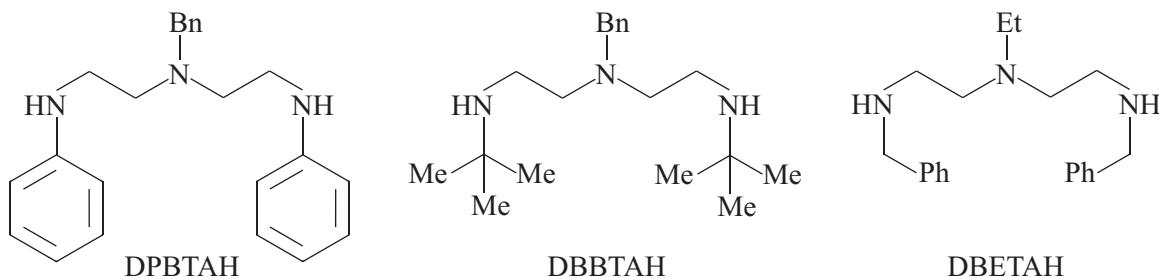


Таблица 4

Сополимер	Стехиометрия сополимеров TGDMA:DETA	Найденный мольный избыток ¹ DETA	Найденный растворитель, содержание в полимере ²
TGDE-11sa	1:1	15	MeOH (10%)
TGDE-12sa	1:2	6	MeOH (13%)
TGDE-12sb	1:2	нет	Диглим (21%)
TGDE-14s	1:4	нет	MeOH (3%) DME (7%)

* 1 — мольный процент свыше предполагаемого состава, заложенного стехиометрией реагентов; 2 — по отношению к общей массе полимера.

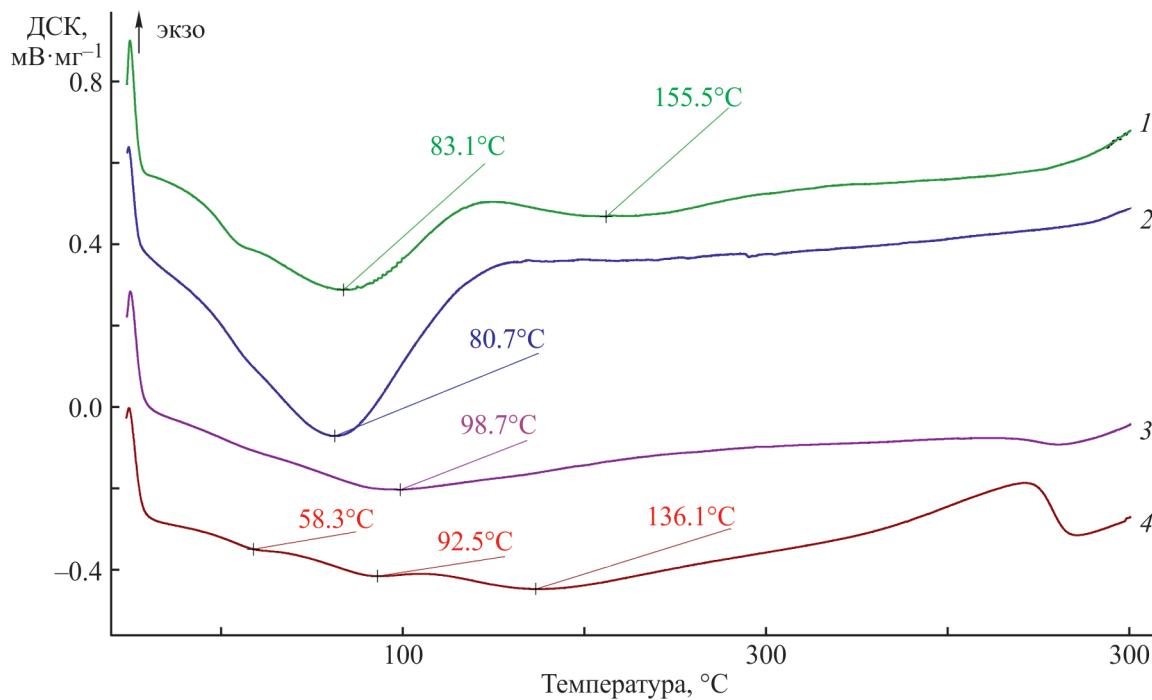


Рис. 3. Кривые ДСК для образцов полимеров TGDE-12sb (1), TGDE-12sa (2), TGDE-11sb (3), TGDE-11sa (4).

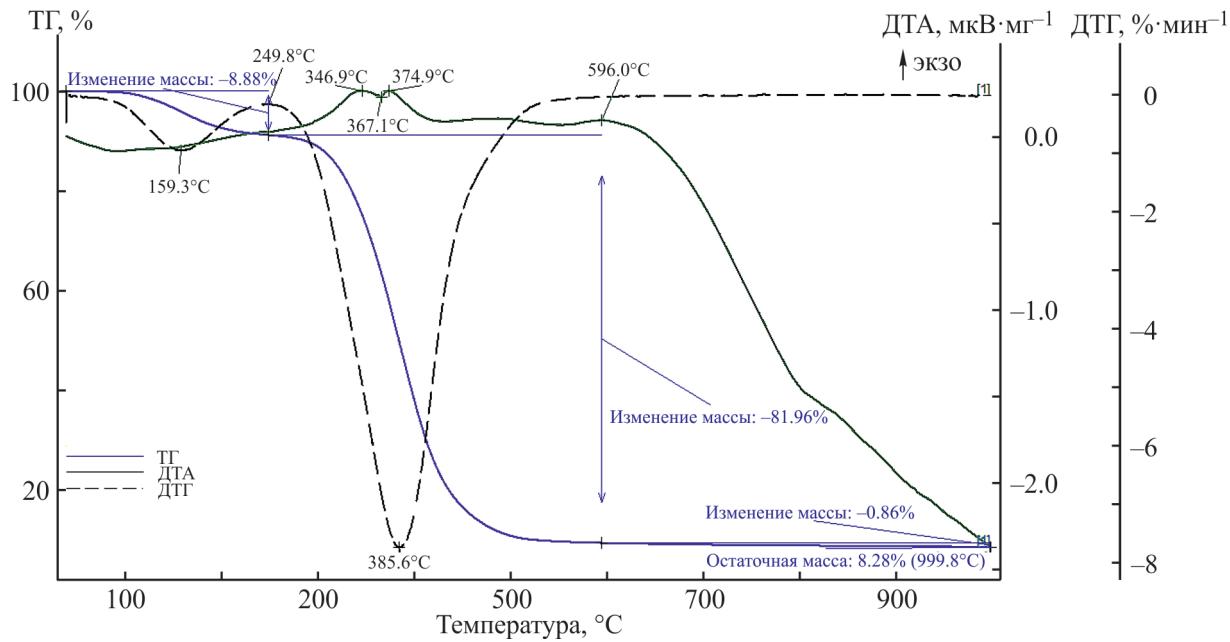


Рис. 4. Кривые ТГ-ДТА для TGDE-12sb.

Синтез и выделение проводили аналогично незамещенному амину, однако реакции требуют более жестких условий. Были изучены следующие соотношения: DPBTAN:TGDMA 1:1 и 2:1, DPBTAN:TGDMA 2:1 и DBETAN:TGDMA 2:1. Найдено, что реакция для DPBTAN протекает быстрее при большем количестве амина. Все четыре полученных полимера представляют собой масла, которые при сушке и по-

следующем охлаждении медленно стекловались. За счет гидрофобизации аминосодержащего фрагмента все полимеры хорошо высаживаются из неполярных растворителей метанолом. Выход конечного продукта составляет от среднего до хорошего с учетом конверсии исходных (см. Экспериментальную часть). Все сополимеры относятся к растворимым в полярных органических жидкостях и, по всей видимости, име-

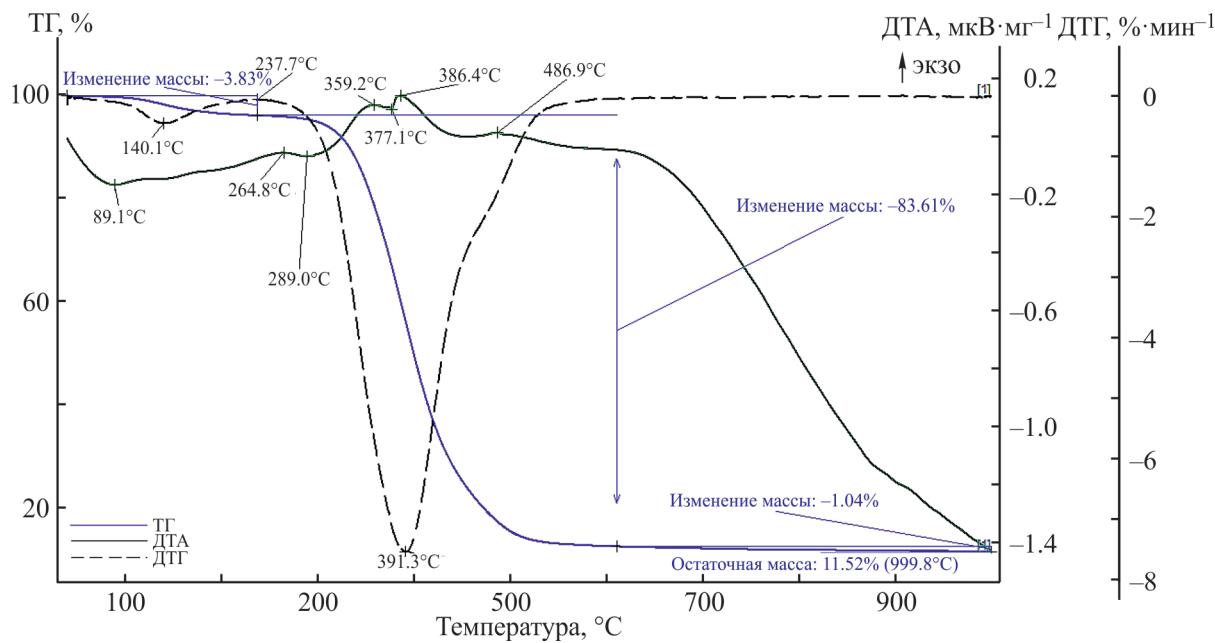


Рис. 5. Кривые ТГ-ДТА для TGDE-11sa.

ют невысокие значения среднемолекулярной массы, что позволяет регистрировать для них спектры ЯМР. Выходы, результаты элементного анализа этих соединений и их спектральные данные представлены в табл. 5. N-Арилзамещенный аналог диэтилентриамина показал худшую реакционную способность, в то время как оба алифатических амина прекрасно реагируют с TGDMA.

При проведении эксперимента по набуханию для полимеров серии TGDE-12 и TGDE-11 было обнаружено обратимое изменение окраски водных растворов с бесцветной на голубую при переходе в диапазон кислых значений pH. При этом растворимость соединения значительно улучшалась, особенно для TGDE-12, что согласуется с составом и количеством введенных в полимер гидрофильных остатков. Серия

Таблица 5

Характеристики продуктов сополимеризации TGDMA и 1,4,7-тризамещенных производных ТАН, полученных полимеризацией через раствор

Амин	Стехиометрия TGDMA:ТАН	Условия реакции	Выход, %	Конверсия, %	Состав полимера по данным ЭА	Найденный растворитель, содержание в полимере*
DPBTAN	1:2	120°C, 36 ч, дигли- лим–MeOH 5:1 об.	33	50	1:2	CH ₃ OH (10%)
DPBTAN	1:1	80°C, 96 ч, DME–MeOH 5:1 об.	38	51	1:2	CH ₃ OH (10%)
DBBTAN	1:2	65–85°C, 48 ч, DME–MeOH 5:1 об.	52	75	1:2	CH ₃ OH (8%)
DBETAN	1:2	65–85°C, 40 ч, DME–MeOH 5:1 об.	55	82	1:2	CH ₃ OH (5%)

* По отношению к общей массе полимера.

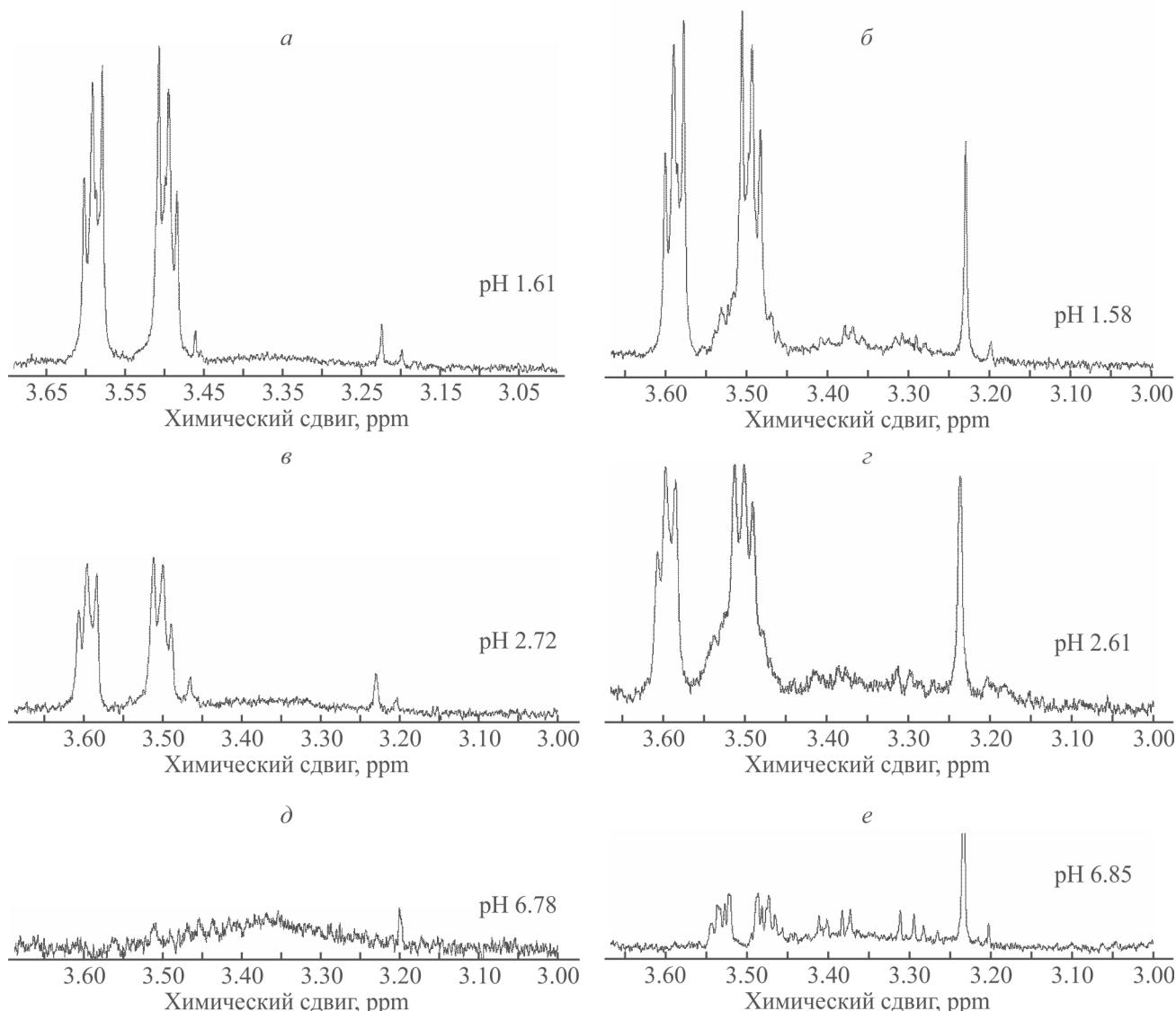


Рис. 6. Фрагменты спектров ЯМР ^1H с сигналами CH_2N TGDE-11sb (a) и TGDE-12sb (b) в D_2O при 27°C для трех значений pH, c_{max} полимера в образцах 0.44 и 0.35 mM соответственно.

экспериментов показала, что ни исходный мономер, ни чистая эпоксидная смола, а также прекурсоры не приводят к значимому изменению окраски раствора вследствие плохой растворимости органического соединения или низкой скорости раскрытия эпоксидных фрагментов. При значениях $\text{pH} < 1$ твердая структура TGDE-12 и TGDE-11 начинает ощутимо разрушаться, вещества солюбилизируются, при $\text{pH} > 8$ происходит седиментация бесцветного порошка полимера из раствора.

На рис. 6 представлены изменения химических сдвигов протонов диэтилентриаминового остова, которые заметно сдвигаются в слабое поле относительно внутреннего стандарта, нечувствительного к изменению pH среды. Также хорошо видно увели-

чение интенсивности сигнала в протонном спектре ЯМР вследствие возросшей растворимости полимера. Время появления окраски для полимеров разного состава практически не различается.

Выходы

Найдены условия для получения новых сополимеров тетраглицидил-*пара*-метилендиамилина с диэтилентриамином состава 1:1, 1:2 и 1:4 соответственно. Определены границы термостабильности этих полимеров. Показано, что вторичные бис-замещенные (аминоэтил)бензил- или этиламины также способны давать полимерные композиты, но в более жестких условиях и с меньшими выходами продукта.

Благодарности

Авторы выражают признательность научному сотруднику кафедры физической химии МГУ им. М. В. Ломоносова к.х.н. Я. Б. Платоновой за подбор условий эксперимента, выполнение и расшифровку анализа термической стабильности образцов.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках КНТП, утвержденной Распоряжением Правительства Российской Федерации от 04.07.2023 г. №1789-р. по мероприятию «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства» при финансовой поддержке Минобрнауки России по Соглашению от 28 августа 2023 г. № 075-15-2023-616 (внутренний номер 14.1789.23.0014/КНТП) с использованием оборудования ЦКП МГУ имени М. В. Ломоносова.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. Н. Нуриев выполнил синтез полимеров, анализ данных термостабильности, состава полимеров и спектральных характеристик, сбор литературы, написание текста; М. У. Агаева — синтез тризамещенных аналогов ДЭТА; Б. Н. Манкаев — синтез тризамещенных аналогов ДЭТА, анализ спектров ЯМР; С. В. Тимофеев — синтез тризамещенных аналогов ДЭТА, анализ спектров ЯМР; Б. Н. Тарасевич — регистрация и интерпретация данных ИК-спектров и кинетического эксперимента, написание текста; А. К. Беркович — регистрация ДСК, анализ данных ТГ-ДТА, написание текста; С. С. Карлов — написание текста и критический пересмотр содержания, утверждение окончательного варианта статьи для публикации.

Информация об авторах

Нуриев Вячеслав Назимович, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0915-7894>

Агаева Милана Умуд кызы
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-1881-4579>

Манкаев Бадма Николаевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6749-4568>

Тимофеев Сергей Вячеславович, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6699-7910>

Тарасевич Борис Николаевич, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7420-7934>

Беркович Анна Константиновна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6909-0791>

Карлов Сергей Сергеевич, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5243-5397>

Список литературы

- [1] *van Innis C., Budzik M. K., Pardoen T.* Ultra-tough architected adhesive joints for integrated composite processing and bonding // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2024. V. 177. P. 107949.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107949>
- [2] *Sterligov G. K., Rzhevskiy S. A., Isaeva D. K., Belov N. M., Rasskazova M. A., Drokin E. A., Topchiy M. A., Minaeva L. I., Babkin A. V., Erdni-Goryaev E. M., Kepman A. V., Asachenko A. F.* The physicochemical characterization of new «green» epoxy-resin hardener made from PET waste // Polymers. 2022. V. 14. N 20. 4456.
<https://doi.org/10.3390/polym14204456>
- [3] *Cheng X., Han Q., Yue B., Shi M., Yang C.* Self-assembled nano-polymers modified water-based sizing agent for enhancing the dual interfacial properties of carbon fibre/epoxy resin composites // Composites. Part B: Engineering. 2023. V. 262. 110828.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110828>
- [4] *Markley F., Forster G. A., Booth R.* Radiation damage studies of zero gradient syncrotron magnet insulation and related materials // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1969. V. 16. N 3. P. 606–610.
<https://doi.org/10.1109/TNS.1969.4325312>
- [5] *Maierhofer T., Loukaides E. G., Carr C., Bisagni C., Butler R.* Resistance-welded thermoset composites: A Bayesian approach to process optimisation for improved fracture toughness // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2024. V. 177. 107894.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107894>
- [6] *Patel S. R., Patel R. G.* Glass fiber-reinforced epoxy composites // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 1992. V. 197. N 1. P. 141–147.
<https://doi.org/10.1002/apmc.1992.051970112>
- [7] *Patel S. R., Patel R. G.* Properties of glass-fibre-reinforced composites of epoxy resins cured with different amines // High Performance Polymers. 1993. V. 3. N 4. P. 231–236.
<https://doi.org/10.1088/0954-0083/3/4/002>
- [8] *Patel K. J., Amin K. G., Patel R. G., Patel V. S.* Properties of glass-fibre reinforced epoxy composites of tetrafunctional epoxy resin // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 1998. V. 41. N 1–2. P. 37–44.
<https://doi.org/10.1080/00914039808034852>

- [9] *Toivola R., Lai P. N., Yang J., Jang S. H., Jen A. K. Y., Flinn B. D.* Mechanochromic fluorescence in epoxy as a detection method for barely visible impact damage in CFRP composites // Composites. Sci. Technol. 2017. V. 139. P. 74–82.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.11.026>
- [10] *Agaeva M. U., Mankaev B. N., Filippenko V. I., Serova V. A., Egorov M. P., Karlov S. S.* A convenient synthesis of *N,N',N"-trisubstituted diethylenetriamines* // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. N 2. P. 157–159.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.02.003>
- [11] *Patel S. R., Patel R. G.* Comparative studies on the curing kinetics and thermal stability of tetrafunctional epoxy resins using various amines as curing agents // J. Thermal Analysis. 1993. V. 39. N 2. P. 229–238.
<https://doi.org/10.1007/bf01981736>
- [12] *Yu S., Li X., Zou M., Guo X., Ma H., Wang S.* Effect of the aromatic amine curing agent structure on properties of epoxy resin-based syntactic foams // ACS Omega. 2020. V. 5. N 36. P. 23268–23275.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03085>
- [13] Pat. US 7985424 B2 (publ. 2005). Dendritic polymers with enhanced amplification and interior functionality.
- [14] *Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E.* Introduction to Infrared and Raman spectroscopy. 3rd Ed. Acad. Press, INC., 1990. P. 327–339.

СТЕКЛОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИЗОЦИАНАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ С ПОВЫШЕННЫМИ ТЕПЛО-, ТЕРМОСТОЙКОСТЬЮ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

© С. В. Борисов¹, Н. А. Ярославцев¹, А. А. Кобелев², Б. А. Буравов¹,
М. А. Ваниев¹, П. Э. Соколов³, Т. К. Акчурин³, И. А. Новаков¹

¹ Волгоградский государственный технический университет,
400005, г. Волгоград, пр. им. Ленина, д. 28

² Академия Государственной противопожарной службы МЧС России,
129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, д. 4

³ Институт архитектуры и строительства (ИАиС)
Волгоградского государственного технического университета,
400074, г. Волгоград, ул. Академическая, д. 1
E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Поступила в Редакцию 30 сентября 2024 г.

После доработки 27 декабря 2024 г.

Принята к публикации 27 декабря 2024 г.

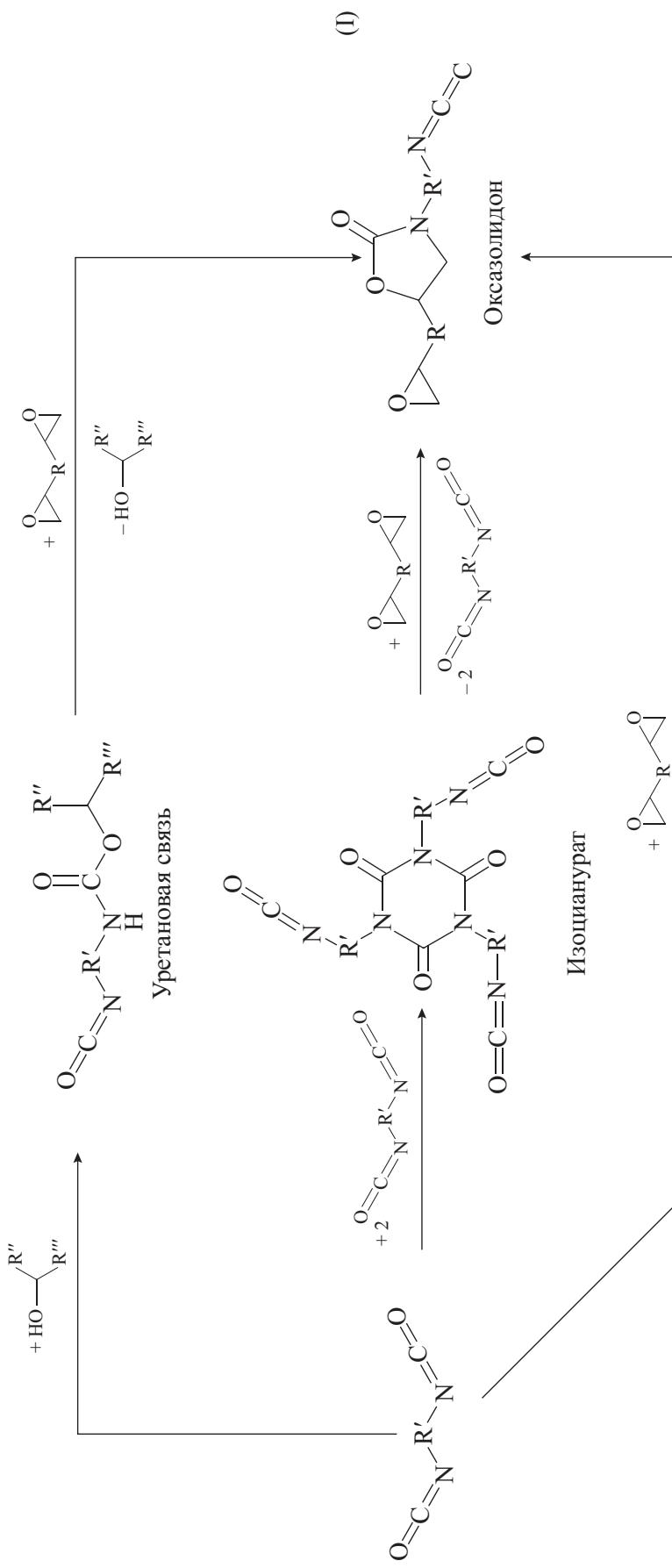
Установлено, что рост содержания оксазолидоновых фрагментов в трехмерно сшитой структуре полимеров, обусловленный увеличением доли полиизоцианата в рецептуре связующих, приводит к росту значений модуля упругости и разрушающего напряжения при статическом изгибе, тепло- и термостойкости получаемых материалов. Стеклокомпозиты, изготовленные на основе алюмоборосиликатного ровинга и разработанного связующего (при содержании последнего 18–22 мас%), характеризуются значениями температуры изгиба под нагрузкой 150 МПа до 239°C и разрушающего напряжения при статическом изгибе до 1450 МПа. После 300 циклов замораживания (–20°C, ≤1 ч) и оттаивания (+20°C, 1 ч) разрушающее напряжение при статическом изгибе стеклокомпозитов на основе эпоксизоцианатных связующих практически не изменилось (не более 5.3%).

Ключевые слова: связующее; эпоксидная смола; полиизоцианат; стеклокомпозиты; теплостойкость; термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0044461824110045; EDN: LFPOEH

Существует множество ограничений в применении строительных бетонных конструкций, армированных стальной арматурой, в связи с тем что она имеет большой удельный вес, высокую теплопроводность, низкую химическую стойкость, а также является проводником электрического тока, что приводит к электрохимической коррозии элементов конструкции [1]. Альтернативой является использование композитной стеклопластиковой арматуры. Основными

ее недостатками являются низкие значения модуля упругости и теплостойкости, что во многом определяется типом используемого связующего [2]. В качестве последнего применяются композиции на основе эпоксидных смол, отверждаемых ангидридами дикарбоновых кислот [3, 4]. Однако даже в этом случае получаемые материалы не являются достаточно устойчивыми к воздействию высоких температур. При температурах более 200°C прочностные ха-



R — фрагмент между эпоксидными группами эпоксидированной смолы:

R' — фрагмент между изолиниями группами изолинианата:

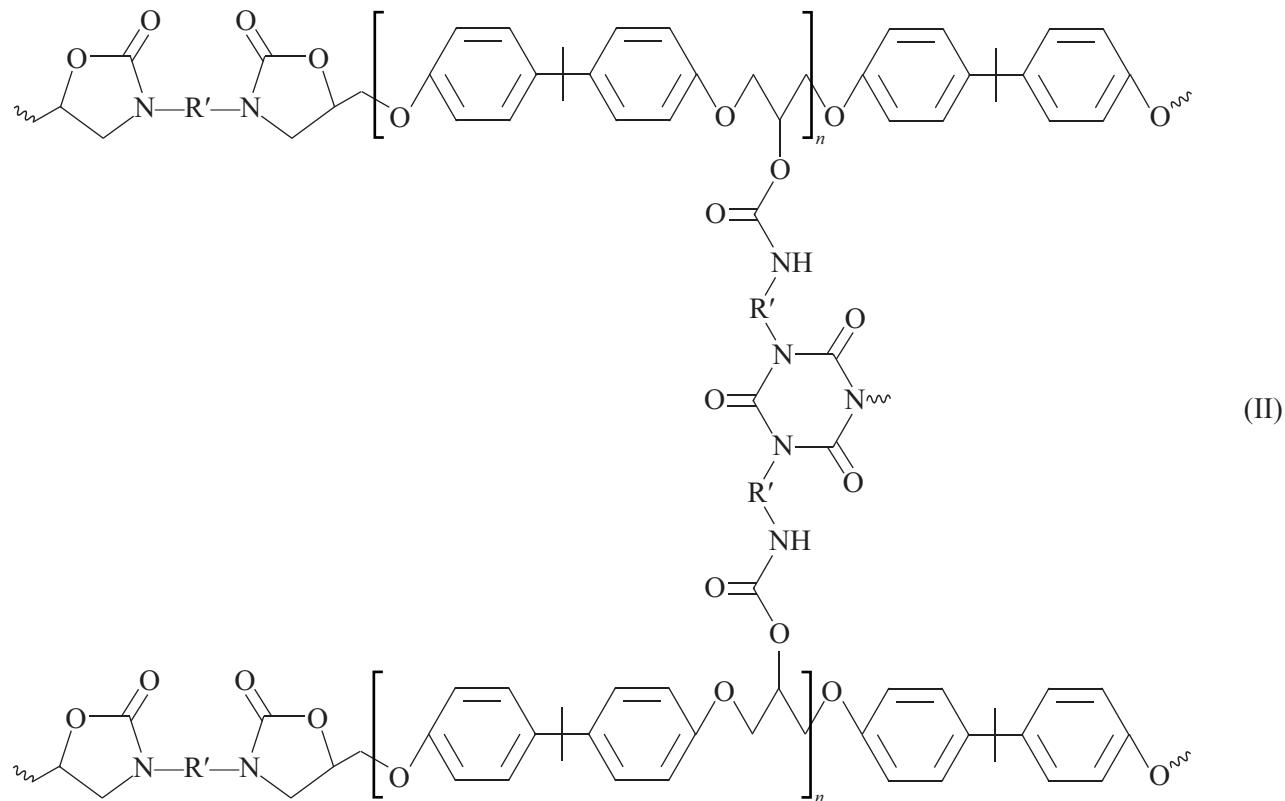
R' — Фрагменты изодианитовых и изомагнитных руд, R'', R''' — фрагменты гидроксилиодержащей эпоксидиановой смолы.

теристики арматуры на основе эпоксиангидридных связующих снижаются [2]. Поэтому в бетонных конструкциях, к которым предъявляются требования огнестойкости, использовать арматуру из стеклопластика не рекомендуется [5].

Для расширения диапазона температур эксплуатации стеклопластиковой арматуры целесообразно использование связующих, позволяющих получать полимерные матрицы с более высокой теплостойкостью. В частности, теплостойкость эпоксидных смол зависит от плотности сшивания и жесткости полимерной структуры, которые в свою очередь зависят от химического строения и функциональности отвердителя и олигомера, а также от их количественного соотношения в составе, условий отверждения, типа и количества используемого для отверждения катализатора [6–8]. Одним из способов повышения

теплостойкости связующих эпоксидного типа является совмещение их с ароматическими и циклоалифатическими изоцианатами. В процессе отверждения эпоксиизоцианатных связующих предполагается формирование сшитой полимерной структуры (I), включающей два типа гетероциклов — изоцианураты и оксазолидоны, которая приводит к повышению теплостойкости, термостабильности и физико-механических характеристик получаемых материалов [9, 10].

Трехмерное сшивание эпоксиизоцианатного связующего должно происходить в результате тримеризации полизоцианата и формирования эфирных и уретановых связей, в то время как образование оксазолидоновых колец должно приводить к росту полимерной цепи и увеличению ее жесткости [9]. Структура формирующегося продукта представлена ниже:



Цель работы — получение и изучение свойств эпоксиизоцианатных связующих, полученных на основе эпоксиидановой смолы марки ЭД-20 и полизоцианата.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали эпоксиидановую смолу марки ЭД-20 (массовая доля эпоксидных и

гидроксильных групп — 22.0 и 1.7% соответственно, ООО «Композит проект»), полизоцианат марки Wannate PM-200 (массовая доля изоцианатных групп 32%, Wanhua Chemical Group Co., Ltd), изометилтетрагидрофталевый ангидрид (98.5 мас%, ООО «Композит проект»), триэтиламин (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер PHR1117) и 2,4,6-трист(диметиламинометил)фенол (98.5 мас%, ООО «Композит проект»).

Таблица 1
Состав исследуемых эпоксиангидридного и эпоксиизоцианатных связующих

Компонент	Содержание компонентов в эпоксиизоцианатных связующих в зависимости от мольного отношения $(-\text{OH} + \text{CH}_2\text{OCH}-): \text{O}=\text{C}=\text{N}-$, мас. ч.					Содержание компонентов в эпоксиангидридном связующем, мас. ч.
	2.00	1.50	1.00	0.67	0.50	
Эпоксидиановая смола марки ЭД-20				100.00		
Полиизоцианат	39.40	52.50	78.75	118.13	157.50	—
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид			—			82.00
Триэтиламин	0.14	0.15	0.18	0.22	0.26	—
2,4,6-Трис(диметиламинометил) фенол			—			0.18

Рецептуры эпоксиизоцианатных связующих разрабатывали таким образом, чтобы варьировалось мольное соотношение между суммой эпоксидных и гидроксильных групп эпоксидиановой смолы и изоцианатными группами полиизоцианата (табл. 1).

В качестве армирующего наполнителя для получения стеклокомпозитов использовался ровинг из алюмоборосиликатного стекла с номинальной линейной плотностью 1200 ± 60 текс и силановым замасливателем ЕС 17-1200-350 (ООО «П-Д Татнефть-Алабуга Стекловолокно»).

Для получения образцов эпоксиизоцианатных связующих эпоксидную смолу смешивали с ароматическим полиизоцианатом и вакуумировали (остаточное давление 5 кПа) при температуре 80°C в течение 1 ч. Смесь охлаждали до 20°C и добавляли 0.1 мас% триэтиламина в качестве катализатора. Композиции отверждались в полипропиленовых формах при температуре 80°C в течение 3 ч. В дальнейшем образцы термостатировали при температуре 200°C в течение 24 ч.

Для получения образцов эпоксиангидридного связующего эпоксидную смолу смешивали с изометилтетрагидрофталевым ангидридом и вакуумировали (остаточное давление 5 кПа) при температуре 80°C в течение 1 ч. Смесь охлаждали до 20°C и добавляли ускоритель отверждения 2,4,6-три(диметиламинометил)фенол в количестве 0.1 мас%. Композиция отверждалась в форме из полипропилена при температуре 110°C в течение 3 ч. В дальнейшем образцы термостатировали при температуре 200°C в течение 24 ч.

Механическую обработку заготовок отверженных связующих осуществляли на гравировально-фрезерном станке с числовым программным управлением OMNI CNC 6090 ROUTER (Omni CNC Technology Co., Ltd) с использованием концевой фрезы $1.5 \times 5 \times 3.175$ мм в режиме 2D-обработки по профилю со скоростью подачи и вращения инструмента 5 и 18 000 об·мин⁻¹ соответственно.

Образцы стеклокомпозитов цилиндрической формы диаметром 4.1–4.3 мм с массовой долей связующего 18–22% получали методом пултрузии через фильтру внутренним диаметром 4 мм. Перед пропиткой волокон связующее вакуумировали, а после термостатировали в режиме, описанном выше для процесса отверждения образцов связующего.

Реологические исследования проводили методом динамической вискозиметрии¹ с помощью программируемого ротационного вискозиметра Brookfield LVDV-II + Pro (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) с использованием шпиндела SC4-27 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) при 25°C и скоростях сдвига от 0.1 до 61.2 с⁻¹. Значение времени гелеобразования было рассчитано путем экстраполяции зависимости величины обратной относительной вязкости от времени к нулю, где относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) — отношение вязкости в текущий момент времени к исходному ее значению. Скорость изменения вязкости оценивали по углу наклона кривых $1/\eta_{\text{отн}}$ — время [10].

Содержание гель-фракции в сополимерах определяли гравиметрическим методом спустя 32 ч выдерживания образцов в среде толуола (х.ч., АО «ЭКОС-1») в аппарате Сокслета.

Разрушающее напряжение, модуль упругости и относительную деформацию при статическом изгибе определяли в соответствии с методикой² с помощью испытательной машины Zwick Z5.0 TH (ZwickRoell GmbH & Co. KG). Скорость движения верхней траперверсы составила 2 мм·мин⁻¹. Образцы отверженного связующего имели форму брусков $80 \times 10 \times 4$ мм,

¹ ГОСТ 25271–93. Пластмассы. Смолы жидкие, эмульсии или дисперсии. Определение кажущейся вязкости по Брукфильду.

² ГОСТ 4648–2014. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.

образцы стеклокомпозитов имели цилиндрическую форму диаметром 4.1–4.3 мм, длиной 80 мм.

Температуру изгиба под нагрузкой определяли на приборе GT-HV2000-3 (GOTECH Testing Machines Inc.) в среде силиконовой жидкости ПМС-200 (техн., ООО «СИЛАН»). Измерения характеристик образцов отверженных связующих проводили согласно методике¹ при изгибающем напряжении 1.8 МПа, а стеклокомпозитов — согласно методике² при 150 МПа.

Термоокислительную деструкцию полимеров изучали термогравиметрическим методом согласно методике.³ Испытание проводили с помощью дериватографа Q-1500D (MOM) в среде воздуха в динамическом режиме нагрева (10 град·мин⁻¹). Масса навески составляла 100 ± 5 мг. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus 8.0.3.

Исследование спектральных характеристик эпоксицианатных связующих в инфракрасном диапазоне проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра FT-801 Simex с использованием приставки для метода нарушенного полного внутреннего отражения с элементом из селенида цинка. Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения ZAIR 3.5.

Морозостойкость стеклокомпозитов оценивали по изменению разрушающего напряжения при статическом изгибе после заданного количества циклов замораживания и оттаивания образцов. Образцы име-

ли цилиндрическую форму диаметром 6.1–6.3 мм и длиной 110 мм. Образцы помещали в морозильную камеру и выдерживали при температуре минус $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, затем извлекали из морозильной камеры, погружали в сосуд с водой и выдерживали при температуре плюс $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Испытание продолжали в течение 300 циклов замораживания–оттаивания. В случае вынужденных перерывов при испытании на морозостойкость, превышающих 1 ч, образцы хранили в морозильной камере.

Напряжение сцепления стеклокомпозитов с бетоном определяли методом статического изгиба армированной бетонной балки (рис. 1) в соответствии со схемой нагружения рис. 2 согласно методике⁴ с помощью испытательной машины Zwick Z5.0 TH (ZwickRoell GmbH & Co. KG). Нагружение образцов проводили со скоростью 5 кН·мин⁻¹. Для изготовления бетонной балки использовали образцы стеклокомпозитов цилиндрической формы диаметром 6.1–6.3 мм и длиной 324 мм, изготовленные по описанной выше методике. Бетон, соответствующий прочности при изгибе и сжатии 5.8 и 24.3 МПа соответственно, изготавливали на основе портландцемента марки ПЦ-500-Д20 (АО «Себряковцемент») и песка рядового (ООО «НерудСтройСнаб») в соотношении 1 к 3 при водоцементном отношении 0.5.

Твердость отверженных связующих определяли при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ с помощью дюрометра Шора типа D согласно методике.⁵

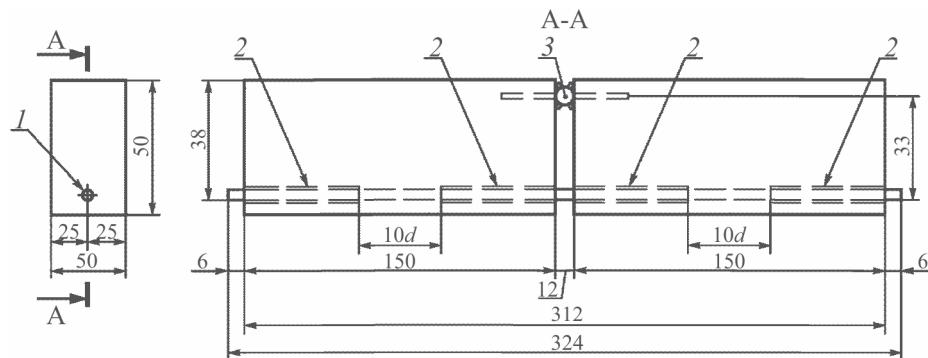


Рис. 1. Схема установки образца стеклокомпозита в бетон при испытаниях балки на изгибе.

А-А — сечение бетонной балки вдоль армирующего стержня, d — диаметр армирующего стеклокомпозита.
1 — образец стеклокомпозита, 2 — поливинилхлоридная трубка, 3 — стальной цилиндр.

¹ ГОСТ 12021–2017. Пластмассы и эbonит. Метод определения температуры изгиба под нагрузкой.

² ГОСТ 32657–2014. Композиты полимерные. Методы испытаний. Определение температуры изгиба под нагрузкой.

³ ГОСТ Р 56721–2015. Пластмассы. Термогравиметрия полимеров.

⁴ ГОСТ 31938–2012. Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. Общие технические условия.

⁵ ГОСТ 24621–2015. Пластмассы и эbonит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (тврдость по Шору).

Обсуждение результатов

Эпоксиизоцианатные связующие обладают значительно более высокой динамической вязкостью по сравнению с эпоксиангидридным (табл. 2, рис. 3). При увеличении содержания полизоцианата величина динамической вязкости связующих снижается в 1.3–1.5 раза.

Согласно данным литературы [11], вязкость составов, используемых в пултрузионной технологии, обычно составляет 400–800 мПа·с. Это обстоятельство предопределяет необходимость проведения пропитки армирующего наполнителя при повышенной температуре. В частности, при 45°C уровень динамической вязкости является более приемлемым для пултрузионной технологии, а потеря текучести по прошествии 30 мин практически не фиксируется. Следует также отметить, что повышение температуры испытаний до 45°C привело к снижению вязкости эпоксиизоцианатных связующих в 10–14 раз, а эпоксиангидридного только в 6.

Скорость изменения вязкости исследуемых эпоксиизоцианатных связующих выше, чем эпоксиангидридного (рис. 4, a). В целом выявлен экстремальный характер зависимости изменения обозначенной характеристики от содержания полизоцианата. Разница между значениями скоростей изменения вязкости для двух связующих с минимальным содержанием полизоцианата составляет около 5.2%. Вероятно, это может быть обусловлено тем, что при прочих равных условиях и низком содержании полизоцианата (52.5 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксиидановой смолы и ниже) формирование изоциануратов затруднено ввиду недостаточного количества изоцианатных групп, поскольку большая часть их задействована при образовании связей с гидроксильными группами эпоксидной смолы [12]. Поскольку образование оксазолидоновых гетероциклов и простых эфирных связей происходит при более высоких температурах (150°C и выше) [13, 14], чем тримеризация изоцианата и образование уретановых связей, продукт взаимодействия полизоцианата и эпоксидной смолы, по

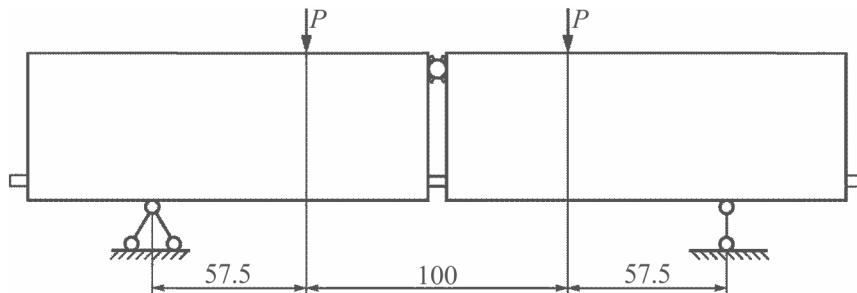


Рис. 2. Схема испытания образца изгибом балки.

P — направление приложения силы.

Таблица 2

Динамическая вязкость эпоксиангидридного и эпоксиизоцианатных связующих

Содержание полизоцианата в связующем, мас. ч.	Динамическая вязкость (23°C) при скорости сдвига 0.136 с ⁻¹ , Па·с		Динамическая вязкость (45°C) при скорости сдвига 1.700 с ⁻¹ , Па·с	
	по истечении 15 мин после совмещения компонентов	по истечении 30 мин после совмещения компонентов	по истечении 15 мин после совмещения компонентов	по истечении 30 мин после совмещения компонентов
0 (Эпоксиангидридное связующее)	1.8	1.8	0.3	0.3
39.40	36.3	41.6	2.6	2.9
52.50	25.1	28.7	2.2	2.4
78.75	18.6	21.2	1.8	2.0
118.13	13.6	15.6	1.2	1.3
157.50	9.1	10.9	0.8	0.9

П р и м е ч а н и е. На 100 мас. ч. эпоксиидановой смолы марки ЭД-20 эпоксиангидридные композиции содержат 82 мас. ч. изометилтетрагидрофталевого ангидрида и 0.18 мас. ч. 2,4,6-три(диметиламинометил)фенола, а эпоксиизоцианатные – различное количество полизоцианата и 0.1 мас% триэтиламина.

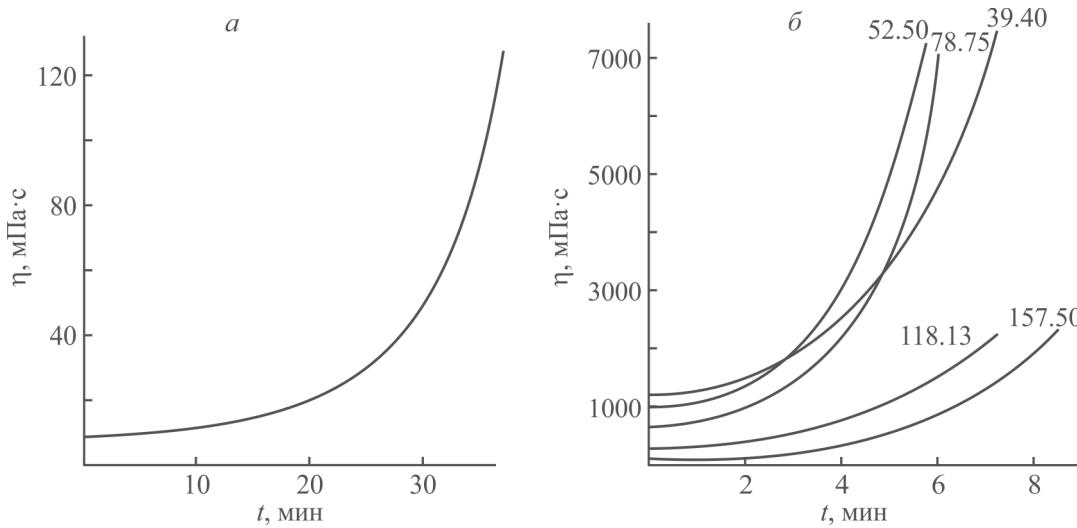


Рис. 3. Зависимости изменения динамической вязкости эпоксиангидридного (110°C) (а) и эпоксиизоцианатных (80°C) (б) связующих от времени отверждения.

На 100 мас. ч. эпоксианановой смолы марки ЭД-20 эпоксиангидридная композиция содержит 82 мас. ч. изометилтетрагидрофталевого ангидрида и 0.18 мас. ч. 2,4,6-три(диметиламинометил)фенола, а эпоксиизоцианатные — различное количество полизоцианата и 0.1 мас% триэтиламина. Подписи на кривых соответствуют содержанию полизоцианата (мас. ч.) в рецептуре.

всей видимости, будет представлять собой смесь олигомеров с высокой молекулярной массой. Скорость изменения вязкости в результате реакции снижается с уменьшением содержания эпоксидной смолы, что в целом согласуется с литературными данными [15]. Возрастающая зависимость времени гелеобразования от содержания полизоцианата (рис. 4, б) в целом подтверждает это. Время гелеобразования эпокси-

изоцианатных связующих существенно ниже, чем у эпоксиангидридного (в 6.1–4.2 раза).

Содержание полизоцианата в связующем оказывает влияние на изменение твердости нетермостабилизованных образцов в процессе отверждения материалов (рис. 5). Оценка этого изменения для недоотверженных образцов целесообразна для определения времени, достаточного для проведе-

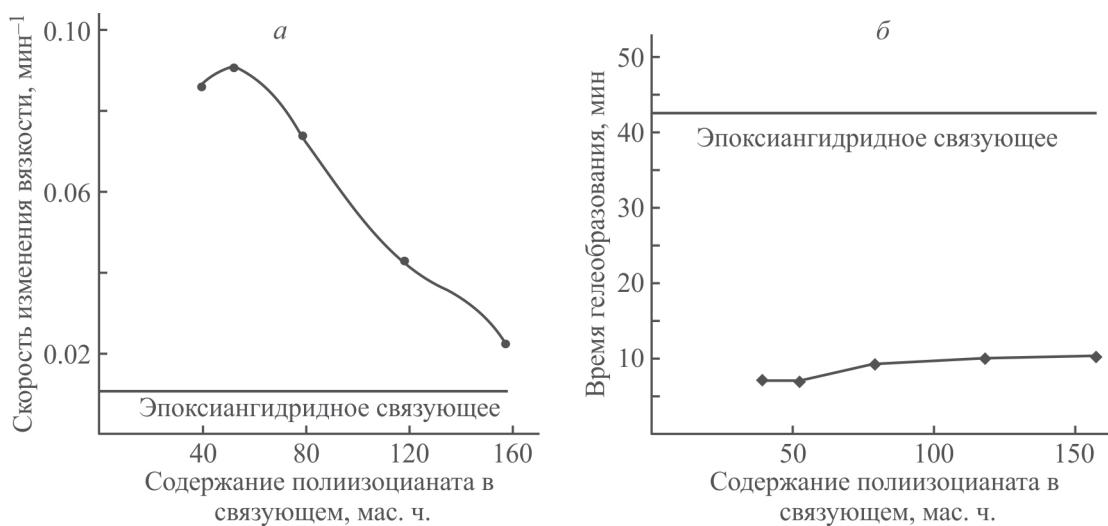


Рис. 4. Зависимости скорости изменения вязкости (а) и времени гелеобразования (б) связующих при температуре отверждения от содержания полизоцианата.

Эпоксиангидридная композиция содержит 100 мас. ч. эпоксианановой смолы марки ЭД-20, 82 мас. ч. изометилтетрагидрофталевого ангидрида и 0.18 мас. ч. 2,4,6-три(диметиламинометил)фенола. Эпоксиизоцианатные композиции содержат 100 мас. ч. эпоксианановой смолы марки ЭД-20, 0.1 мас% триэтиламина и различное количество полизоцианата.

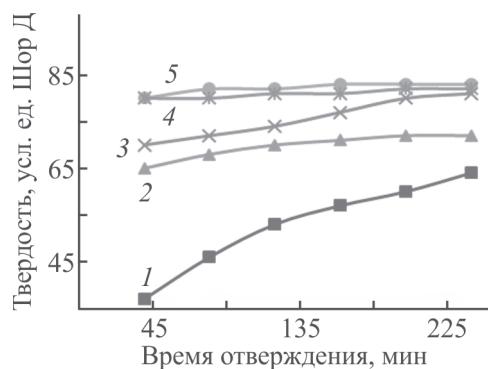


Рис. 5. Зависимость твердости нетермостатированных образцов от времени отверждения материалов и содержания полизоцианата.

Содержание полизоцианата (мас. ч.) на 100 мас. ч. эпоксидановой смолы марки ЭД-20: 1 — 39.40, 2 — 52.50, 3 — 78.75, 4 — 118.13, 5 — 157.50.

ния основной стадии отверждения, которое в случае большинства образцов составляет 180 мин. Следует отметить, что независимо от времени отверждения твердость образцов до термостатирования ниже, чем после такой термообработки (табл. 3). Это объясняется тем, что при повышенных температурах происходит формирование трехмерно сплитой структуры, включающей оксазолидоновые фрагменты [7, 16].

Это также подтверждается результатами ИК-спектроскопии (рис. 6, спектры *a*, *б*): после термостатирования фиксируются полосы поглощения оксазолидоновых фрагментов (1750 cm^{-1}), чего не наблюдалось в спектрах образцов до термостатирования. Кроме того, исчезает полоса поглощения изоцианатной группы (2270 cm^{-1}), снижаются интенсивности полос поглощения изоциануратных (1705 cm^{-1}) и эпоксидных циклов (915 cm^{-1}) и увеличивается

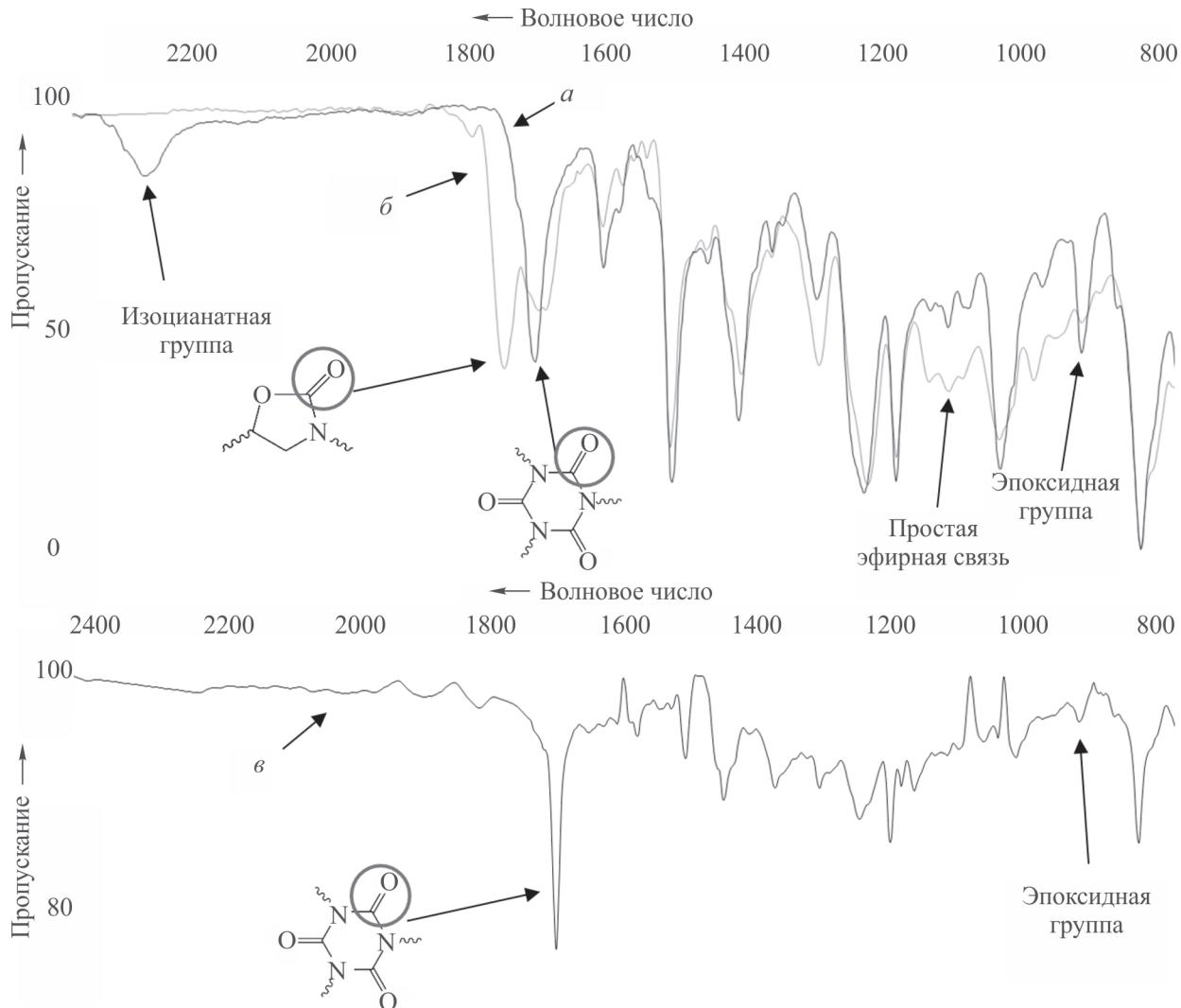


Рис. 6. ИК-спектры эпоксизоцианатного связующего, содержащего 100 мас. ч. эпоксидановой смолы марки ЭД-20, 0.1 мас% триэтиламина и 39.4 мас. ч. полизоцианата, до термостатирования (*a*), после термостатирования (*б*) и его золь-фракции (*в*).

интенсивность полосы поглощения, характерная для простой эфирной группы (1105 cm^{-1}).

Золь-фракция отверженных эпоксиизоцианатных связующих содержит изоциануратные гетероциклы (1705 cm^{-1}), уретановые связи ($1770\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) и остаточные эпоксидные группы (915 cm^{-1}) (рис. 4, в).

При увеличении доли полиизоцианата в рецептуре связующих наблюдается рост содержания изоцианурата (увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1705 cm^{-1} , соответствующей колебаниям карбонильной группы изоцианурата, которая перекрывает полосу поглощения, соответствующую колебаниям карбонильной группы уретановой связи, в области $1770\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$). Наблюдается снижение содержания оксазолидона (уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 1750 cm^{-1} , соответствующей колебаниям карбонильной группы оксазолидона) и простых эфирных связей (уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 1105 cm^{-1} , соответствующей колебаниям алифатической простой эфирной связи) в композиции после отверждения (рис. 7). Вместе с тем отверженные эпоксиизоцианатные связующие содержат остаточные эпоксидные группы (присутствует полоса поглощения в области 915 cm^{-1} , соответствующая колебаниям оксиранового кольца) (рис. 7) [9].

Отверженное эпоксиангидридное связующее содержит меньше золь-фракции, чем эпоксиизоцианатные связующие (табл. 3). Это может быть связано

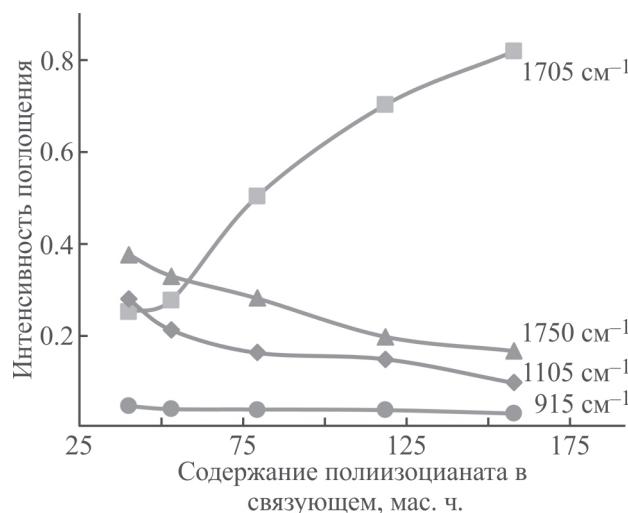


Рис. 7. Изменение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах отверженных эпоксиизоцианатных связующих.

На 100 мас. ч. эпоксидаиновой смолы марки ЭД-20 композиции содержат различное количество полиизоцианата и 0.1 мас% триэтиламина. Подписи на кривых соответствуют максимальной частоте исследуемой полосы поглощения.

с тем, что при отверждении эпоксиизоцианатных связующих возникают значительные стерические затруднения, причиной которых является образование большого количества тримера изоцианата — изоцианурата, повышающего плотность сшивания композиции, в результате чего некоторые реакционноспособные группы оказываются заблокированными [9]. Также следует отметить, что с увеличением в связующем доли эпоксидной смолы после отверждения наблюдается увеличение массовой доли золь-фракции.

Отверженные эпоксиизоцианатные связующие характеризуются повышенными значениями модуля упругости и разрушающего напряжения при статическом изгибе по сравнению с материалом эпоксиангидридного связующего. Увеличение прочности при статическом изгибе и модуля упругости относительно эпоксиангидридного связующего достигает 26 и 17% соответственно. Это может быть связано со структурой материала, содержащего оксазолидоновые и изоциануратные гетероциклы [9]. Отсутствие пропорциональной зависимости между значениями прочностных характеристик и содержанием полиизоцианата может быть обусловлено тем, что увеличение содержания полиизоцианата в связующем приводит к формированию большего количества изоцианурата. При этом увеличение содержания эпоксидной смолы способствует росту в материале количества оксазолидоновых фрагментов, уретановых и простых эфирных связей. В свою очередь каждая из упомянутых структур оказывает различное влияние на прочность материала.

Материалы на основе эпоксиизоцианатных связующих характеризуются более высокими щелочестойкостью и водопоглощением (табл. 3). Более низкая щелочестойкость эпоксиангидридного связующего может быть обусловлена наличием сложных эфирных связей, которые способны вступать в реакции щелочного гидролиза. Более высокое водопоглощение эпоксиизоцианатных связующих, вероятно, связано со способностью атомов азота образовывать водородные связи с молекулами воды [16], что подтверждается ростом водопоглощения с увеличением содержания полиизоцианата в связующем. В целом уровень стойкости к действию щелочной среды и дистиллированной воды можно характеризовать как достаточно высокий, в большинстве случаев не превышающий 1 мас%.

При увеличении доли эпоксидной смолы в эпоксиизоцианатном связующем наблюдается рост термической стабильности, что отражается в повышении температуры потери 10% массы (табл. 3). Это связано с наличием в структуре эпоксиизоцианатных связу-

Таблица 3
Свойства отверженных эпоксиангидридного и эпоксиизоцианатных связующих

Характеристика	Эпокси-ангидридное связующее	Содержание полиизоцианата в эпоксиизоцианатных связующих, мас. ч.				
		39.40	52.50	78.75	118.13	157.50
Твердость после термостатирования, усл. ед. Шор D	87	87	88	90	90	91
Массовая доля золь-фракции, %	1.0	10.4	4.5	3.8	2.7	1.8
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	$3.11 \pm 2.0\%$	$3.39 \pm 5.1\%$	$3.25 \pm 3.8\%$	$3.63 \pm 4.4\%$	$3.24 \pm 5.5\%$	$3.31 \pm 4.0\%$
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	$109 \pm 12\%$	$137 \pm 9\%$	$122 \pm 12\%$	$121 \pm 16\%$	$126 \pm 10\%$	$118 \pm 10\%$
Относительная деформация при статическом изгибе, %	$4.0 \pm 17\%$	$4.5 \pm 11\%$	$4.0 \pm 16\%$	$3.5 \pm 17\%$	$3.7 \pm 8\%$	$3.8 \pm 13\%$
Температура изгиба под нагрузкой 1.8 МПа, °С	116	94	141	172	208	239
Изменение массы после выдержки в дистиллированной воде в течение 5500 ч, %	+0.36	+0.31	+0.44	+0.78	+0.83	+1.25
Изменение массы после выдержки в 40%-ном растворе NaOH в течение 5500 ч, %	-1.82	-0.89	-0.56	-0.43	-0.78	-1.11
Температура потери 5% массы, °С	335	377	377	377	365	369
Температура потери 10% массы, °С	360	406	403	400	392	396
Коксовый остаток при температуре 900°C, мас%	—	7.2	4.0	7.3	5.9	4.5

Причина. Эпоксиангидридная композиция содержит 100 мас. ч. эпоксициановой смолы марки ЭД-20, 82 мас. ч. изометилтетрагидрофталевого ангидрида и 0.18 мас. ч. 2,4,6-три(диметиламинометил)фенола. Эпоксиизоцианатные композиции содержат 100 мас. ч. эпоксициановой смолы марки ЭД-20, 0.1 мас% триэтиламина и различное количество полиизоцианата. Композиции отверждались при 80°C (эпоксиангидридная — при 110°C) в течение 3 ч с последующим термостатированием при 200°C в течение 24 ч.

ющих гетероциклических фрагментов — изоциануратных и оксазолидоновых. Термостойкость материалов на основе эпоксиизоцианатных связующих на 30–47°C выше, чем эпоксиангидридного.

Стеклокомпозиты на основе эпоксиизоцианатных связующих характеризуются более высокими значениями разрушающего напряжения при статическом изгибе (до 13%) при сравнительно близких значениях модуля упругости (табл. 4). Наблюдается увеличение разрушающего напряжения при статическом изгибе стеклокомпозитов, изготовленных практически по всем рецептурам связующих. Исключение составляет связующее, содержащее 39.4 мас. ч. полиизоцианата. Вероятно, это обусловлено наличием непрореагировавших эпоксидных групп, что подтверждается высоким содержанием в связующем золь-фракции, обсуждаемой ранее.

При увеличении доли полиизоцианата в рецептуре связующего наблюдается рост деформационной теплостойкости как отверженного связующего, так и стеклокомпозита на его основе (табл. 3 и 4). Это может быть связано с повышением жесткости полимерной сетки в результате образования большего количества изоцианурата и меньшего количества простых эфирных связей [9]. Увеличение деформационной теплостойкости относительно эпоксиангидридного связующего достигает 106%, а композита — 193%.

Стеклокомпозиты на основе эпоксиизоцианатных связующих характеризуются повышенной морозостойкостью. После 300 циклов замораживания и оттаивания разрушающее напряжение при статическом изгибе стеклокомпозитов на основе эпоксиангидридного связующего понизилось на 19.5%, в то время как разрушающее напряжение при статическом изгибе

Таблица 4

Свойства стеклокомпозитов на основе эпоксиангидридного и эпоксиизоцианатных связующих

Характеристика	Эпокси-ангидридное связующее	Содержание полиизоцианата в эпоксиизоцианатных связующих, мас. ч.				
		39.40	52.50	78.75	118.13	157.50
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	50.0	49.8	50.0	50.4	49.6	49.5
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	1280	1290	1450	1420	1350	1310
Относительная деформация при статическом изгибе, %	2.6	2.6	2.9	2.7	2.7	2.6
Температура изгиба под нагрузкой 150 МПа, °С	82	97	138	177	219	243
Относительное изменение разрушающего напряжения при статическом изгибе после 300 циклов замораживания и оттаивания, %	-19.5	-0.8	+1.4	+5.3	+0.7	-2.1

стеклокомпозитов на основе эпоксиизоцианатных связующих практически не изменилось. Следует отметить, что высокий уровень водопоглощения не оказал негативного влияния на морозостойкость.

По совокупности достигнутых физико-механических характеристик и теплостойкости рецептуру, содержащую 157.5 мас. ч. полиизоцианата, можно рекомендовать для изготовления композитной арматуры для строительства. В связи с этим представляют интерес результаты испытаний разработанных стеклокомпозитов в составе бетонных конструкций, для чего определено напряжение сцепления стеклокомпозитов с бетоном. Стеклокомпозиты на основе эпоксиизоцианатного связующего, содержащего 157.5 мас. ч. полиизоцианата, характеризуются напряжением сцепления с бетоном 3.18 МПа, что на 12% выше, чем у композита на основе эпоксиангидридного связующего.

Выводы

Связующие, включающие эпоксидированную смолу, полиизоцианат и триэтиламин, могут быть использованы в пултрузионной технологии создания полимерных композиционных материалов, отличающихся повышенными тепло- и термостойкостью. С увеличением в рецептуре связующих содержания полиизоцианата в материале после отверждения зафиксирован рост содержания изоциануратных циклов, снижение содержания оксазолидоновых циклов и простых эфирных связей. Указанные структурные изменения приводят к росту значений модуля упругости и разрушающего напряжения при статическом изгибе, тепло- и термостойкости. По совокупности исследуемых характеристик рецептура, содержащая 157.5 мас. ч. полиизоцианата на 100 мас. ч. эпок-

сиановой смолы, может быть использована для изготовления стеклопластиковой арматуры, применяемой при создании пожаробезопасных бетонных конструкций.

Благодарности

При выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № FZUS-2024-0001).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

С. В. Борисов осуществлял реологические и рео-кинетические исследования; Н. А. Ярославцев проводил получение образцов отверженных связующих и исследовал теплостойкость материалов, определял твердость отверженных связующих; А. А. Кобелев исследовал физико-механические свойства и термоокислительную деструкцию отверженных связующих и стеклокомпозитов; Б. А. Буравов осуществлял изготовление образцов стеклокомпозитов, их последующую механическую обработку и определял мас-

совую долю связующего, проводил исследования методом ИК-спектроскопии; П. Э. Соколов исследовал морозостойкость стеклокомпозитов; Т. К. Акчурин обосновал и исследовал особенности напряжения сцепления стеклокомпозитов с бетоном; М. А. Ваниев и И. А. Новаков разрабатывали рецептуры связующих и осуществляли постановку задач.

Информация об авторах

Борисов Сергей Владимирович, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4400-0822>

Ярославцев Никита Алексеевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-4684-1837>

Кобелев Артём Александрович, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2957-8685>

Буравов Борис Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9039-571X>

Ваниев Марат Абдурахманович, д.т.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

Соколов Петр Эдуардович, к.т.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3960-5010>

Акчурин Талгат Кадимович, к.т.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0410-1995>

Новаков Иван Александрович, д.х.н., академик РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

Список литературы

- [1] Окольникова Г. Э., Герасимов С. В. Перспективы использования композитной арматуры в строительстве // Экология и строительство. 2015. № 3. С. 14–21. <https://www.elibrary.ru/ujsov>
- [2] Борисова Т. А., Зиннуров Т. А., Куклин А. Н. Исследование влияния температурного воздействия на работу стеклопластиковой арматуры в бетонных конструкциях // Изв. Казан. гос. архитектурно-строительного ун-та. 2018. № 2 (44). С. 136–144. <https://www.elibrary.ru/xqcnjj>
- [3] Хозин В. Г., Гиздатуллин А. Р. Совместимость полимеркомпозитной арматуры с цементным бетоном в конструкциях // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 30–38. <https://www.elibrary.ru/zwufxj>
- [4] Фролов Н. П. Стеклопластиковая арматура и стеклопластобетонные конструкции. М.: Стройиздат, 1980. С 15–18.
- [5] Kapsalis P., Triantafillou T., Korda E., Van Hemelrijck D., Tysmans T. Tensile performance of textile-reinforced concrete after fire exposure: Experimental investigation and analytical approach // J. Compos. Construct. 2022. V. 26. N 1. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CC.1943-5614.0001162](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CC.1943-5614.0001162)
- [6] Rajasekharan R., Kitey R. Effect of cross-linking on dynamic mechanical and fracture behavior of epoxy variants // Composites. Part B: Engineering. 2016. V. 85. P. 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.017>
- [7] Клебанов М. С. Эпоксидные смолы для полимерных материалов с повышенной теплостойкостью // Пласт. массы. 2020. № 3–4. С. 60–63. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-3-4-60-63>
- [8] Qi Y., Weng Zh., Kou Y., Li J., Cao Q., Wang J., Zhang S., Jian X. Facile synthesis of bio-based tetra-functional epoxy resin and its potential application as high-performance composite resin matrix // Chinese J. Polym. Sci. 2021. V. 214. 108749. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108749>
- [9] Zhang L., Lin J., Sodano H. A. Isocyanurate transformation induced healing of isocyanurate–oxazolidone polymers // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. <https://doi.org/10.1002/app.48698>
- [10] Симонов-Емельянов И. Д., Зарубина А. Ю., Трофимов А. Н., Суриков П. В., Щеулова Л. К. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем // Вестн. МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 2010. Т. 5. № 3. С. 102–107. <https://www.elibrary.ru/mtanuf>
- [11] Русских Г. И., Башара В. А., Блазнов А. Н. Технология непрерывного формования стеклопластиков: Монография. Бийск: Алтай. гос. техн. ун-т им. И. И. Ползунова, 2016. С. 125–132. <https://www.elibrary.ru/zadtoh>
- [12] Бляхман Е. М., Литвинова М. Л., Гвадыбадзе Л. Б. Исследование взаимодействия эпоксидного олигомера с диизоцианатом в присутствии третичного амина // Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22. № 5. С. 346–349.
- [13] Федосеев М. С., Державинская Л. Ф., Щербань Р. В. Влияние природы эпоксиизоцианатных связующих на термомеханические и адгезионные свойства полимеров и композитов // Материаловедение. 2021. № 2. С. 29–35. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2021-0-2-29-35>
- [14] Pilawka R., Kowalska J., Czech Z. Effect of 1-substituted imidazole derivatives for the curing process of epoxy-isocyanate composition // Polish J. Chem. Technol. 2013. V. 15. P. 36–41. <https://doi.org/10.2478/pjct-2013-0065>
- [15] Гигер Р. П., Бадаева И. Г., Бондаренко С. П., Энтиелис С. Г. Кинетика и механизм циклической тримеризации изоцианатов на каталитической системе третичный амин–окись алкилена // Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19. № 2. С. 419–427.
- [16] Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B., Ganachaud F. On the versatility of urethane/urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane // Chem. Rev. 2013. V. 113. N 1. P. 80–118. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr300195n>

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ ПОЛИ(Н-ВИНИЛИМИДАЗОЛА)
И ОЦЕНКА ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ПО ОТНОШЕНИЮ К ПАЛЛАДИЮ(II) И ЗОЛОТУ(III)

© К. Я. Кузнецова¹, О. Д. Якурнова¹, Д. А. Казанцев², Ю. С. Петрова¹,
А. В. Пестов^{1,2}, Л. К. Неудачина¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22
E-mail: lopunova.97@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 марта 2024 г.

После доработки 27 декабря 2024 г.

Принята к публикации 27 декабря 2024 г.

С целью направленного получения сорбционных материалов для селективного извлечения Pd(II) и Au(III) проведена двухстадийная кватернизующая сшивка поли(Н-винилимидазола) с использованием 1,4-бис(бромметил)бензола и поли(винилхлорида). В результате полимераналогичного превращения донорные имидазольные центры эквивалентно превращены в катионные центры с общей степенью кватернизации 70%. Полученный анионит проявляет хорошую селективность по отношению к Pd(II) и Au(III) в солянокислых средах в присутствии Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II). Наибольшая степень селективности сорбции Au(III) по сравнению с Pd(II) реализуется при pH 4.5. Анализ полученных данных позволяет сделать предположение об ионообменном механизме сорбции. Использование в качестве регенеранта солянокислого раствора тиомочевины позволяет достичь количественной десорбции ионов металлов.

Ключевые слова: *поли(Н-винилимидазол); сорбция; золото(III); палладий(II); хлоридные растворы*

DOI: 10.31857/S0044461824110057; EDN: PBZCOP

К настоящему времени известно большое количество химических превращений, катализируемых соединениями золота и палладия, позволяющих с высокими выходами получать необходимые продукты органического синтеза (см., например, [1]). Основным ограничивающим фактором широкого использования подобных каталитических систем является высокая стоимость благородных металлов, обусловленная их низким кларковым числом и трудностью выделения из природных объектов. Для определения данных металлов в объектах окружающей среды и вторичном

сырье на фоне ионов других переходных металлов на стадии пробоподготовки во многих случаях используются различные методы разделения и концентрирования, что связано с низким содержанием аналита и сложным составом рассматриваемых объектов.

В промышленных растворах Pd(II) и Au(III) находятся в основном в виде хлоридных комплексов [2]. Наиболее перспективными для селективного извлечения благородных металлов из хлоридных растворов различного состава являются сорбенты, содержащие донорные атомы азота [3, 4]. Такие материалы спо-

собны извлекать целевые компоненты как за счет комплексообразования, так и за счет ионного обмена с участием анионных хлоридных комплексов Au(III) и Pd(II). Однако сорбционные материалы, которые в ряде случаев позволяют добиться высокой селективности извлечения отдельных ионов благородных металлов, немногочисленны и чаще всего обладают рядом недостатков, таких как низкая механическая прочность, термическая устойчивость, высокая стоимость. Поли(*N*-винилимидазол), как основание Льюиса, способен образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами металлов за счет наличия в своем составе имидазольных групп [5, 6], но его использование в качестве сорбента не представляется возможным из-за значительной растворимости практически во всем диапазоне pH.

Цель работы — оценка возможности использования сорбционного материала на основе поли(*N*-винилимидазола) для селективного извлечения Pd(II) и Au(III) из растворов, содержащих другие переходные металлы.

Экспериментальная часть

Поли(*N*-винилимидазол) (99%, Sigma-Aldrich, кат. № 235466-100G), 1,4-бис(бромметил)бензол (98%, Sigma-Aldrich, кат. № S36308-100MG), поли(ванилхлорид) (98%, Sigma-Aldrich, кат. № 81387-250G) были использованы без дополнительной очистки. Содержание C, H и N определяли с помощью элементного анализатора Perkin Elmer PE 2400 серия PCN-OEA 1108. Содержание брома определяли меркуриметрическим титрованием.¹ ИК-спектры получены на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом в диапазоне 4000–450 см⁻¹. Термограммы регистрировали на дериватографе TGA/DSC 1 (Mettler Toledo) при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в среде аргона (высокой чистоты, ООО «ГТС»), скорость подачи газа 60 мл·мин⁻¹.

Степень функционализации (СФ) поли(*N*-винилимидазола) рассчитывали по формуле

$$\text{СФ} = [(C/N)_{\text{продукт}} - (C/N)_{\text{поли}(N\text{-винилимидазол})}] / n, \quad (1)$$

где (C/N)_{продукт} и (C/N)_{поли(*N*-винилимидазол)} — атомное отношение элементов углерода и азота в продукте и

исходном поли(*N*-винилимидазоле) соответственно, *n* — число атомов углерода в молекуле сшивающего агента, *n* = 8 в случае функционализации 1,4-бис(бромметил)бензолом, *n* = 2 — поли(ванилхлоридом).

Синтез сорбента осуществляли следующим образом: на первой стадии смесь 5.00 г поли(*N*-винилимидазола), 14.02 г 1,4-бис(бромметил)бензола, 7.34 г K₂CO₃ (х.ч., АО «ВЕКТОН») и 95 мл N,N-диметилформамида (99%, Sigma-Aldrich, кат. № D4551-500ML) перемешивали при 70°C в течение 24 ч, затем измельчали, диспергировали в 100 мл 96% этанола (класс альфа, ООО «Константа-Фарм М»), выдерживали 24 ч при 22°C. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой (электрический дистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ (АО «Тюменский завод медицинского оборудования и инструментов») и сушили при 23°C в вакууме до постоянной массы. Выход продукта состава (%): C 32.55, H 6.77, N 7.63, Br 19.40 — составил 14.07 г (74%). В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения (см⁻¹): 3392, 3082, 2938, 1651. Степень функционализации составила 62%.

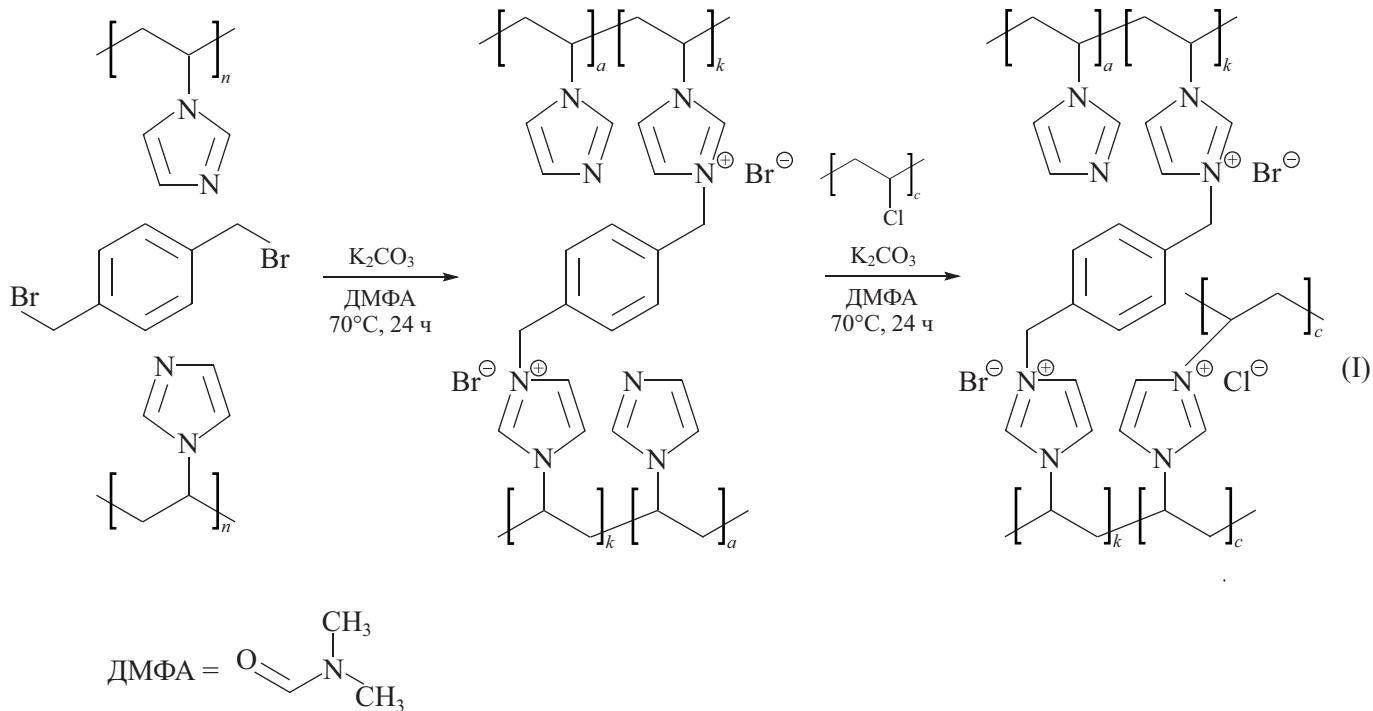
Полученный продукт был дополнительно модифицирован поли(ванилхлоридом). Для этого смесь 14.07 г продукта первой стадии, 3.32 г поли(ванилхлорида), 7.34 г сухого K₂CO₃ и 50 мл N,N-диметилформамида перемешивали при 70°C в течение 24 ч. Модифицированный поли(ванилхлоридом) полимер измельчали, диспергировали в 100 мл N,N-диметилформамида, выдерживали 24 ч при 22°C. Затем осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 23°C в вакууме до постоянной массы. Выход продукта состава (%): C 48.50, H 5.46, N 11.01 — составил 14.08 г (81%). В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения (см⁻¹): 3394, 3054, 2937, 1656, 1425, 1151 (рис. 1). Степень функционализации на второй стадии составила 8%.

Растворы хлоридов Pd(II) и Au(III) концентрацией 1 мг·мл⁻¹ готовили из соответствующих металлов (Pd — 99.98%, Au — 99.9%, АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»). Навеску металла массой 0.1000 г взвешивали на аналитических весах BL60S (Sartorius, класс точности ±0.7 мг) и при нагревании растворяли в смеси концентрированных HNO₃ (65%, х.ч., ООО ОРТ «Химреактивы») и HCl (32%, х.ч., ООО ОРТ «Химреактивы») (*c*_{HNO₃}:*c*_{HCl} = 1:3), раствор упаривали досуха, добавляли 5 мл концентрированной HCl (32%, х.ч., ООО ОРТ «Химреактивы») и 0.10 г NaCl (х.ч., АО «ВЕКТОН»), снова упаривали досуха, сухой остаток растворяли в 20 мл HCl (1:1), раствор количественно переносили в мерную колбу емкостью 100.0 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

¹ МВИ 88-16358-72-2008. Определение массовой доли хлора или брома в органических соединениях методом меркуриметрического титрования.

Растворы солей металлов готовили растворением навесок $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (все — х.ч., АО «ВЕКТОН») в точном объеме дистиллированной воды.

Сорбцию $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Au}(\text{III})$ в присутствии $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ сшитым поли(*N*-винилимидазолом) изучали в статических условиях методом ограниченного объема при исходной концентрации ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ из солянокислых растворов в интервале pH 1.0–5.0 (концентрация свободных хлорид-ионов в диапазоне pH 2.0–5.0 составляла ~ 0.05 моль·л⁻¹), а также из растворов HCl концентрациями 1, 2 и 3 моль·л⁻¹. Масса сорбента составляла 0.0200 г, объем раствора — 50.0 мл. Значение pH растворов контролировали при помощи иономера И-160 (ООО «Измерительная техника»). Необходимую кислотность среды создавали с помощью 1 М HCl (х.ч., ООО ОРТ «Химреактивы») и 1 М NaOH (х.ч., ООО «Полихим»). Полученные растворы добавляли к сорбенту и оставляли на 5 сут при периодическом перемешивании.



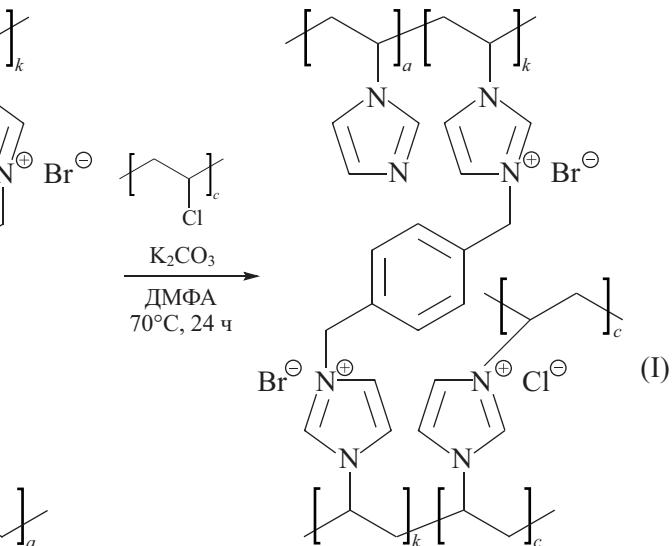
Реакция алкилирования поли(*N*-винилимидазола) протекает эффективно, степень кватернизации достигает 62%, при этом полимер теряет растворимость в водных растворах, что указывает на формирование сетчатой структуры. Большего значения степени кватернизации достичь не удается, по-видимому, из-за пространственных затруднений формирования ди-

Десорбцию ионов металлов проводили в течение 24 ч после их сорбции в статических условиях 25.0 мл 1%-ного раствора тиомочевины (х.ч., ООО «Аделит») в 3 моль·л⁻¹ HCl (х.ч., ООО ОРТ «Химреактивы»).

Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией на спектрометре Solaar M6 (Thermo Scientific). Коэффициенты селективности $K_{\text{M1/M2}}$ рассчитывали как отношение коэффициентов распределения ионов M1 и мешающего иона M2 между раствором и сорбентом [7].

Обсуждение результатов

Для сшивки поли(*N*-винилимидазола) путем полимераналогичных превращений можно использовать реакцию алкилирования дигалогенпроизводными, которая приводит к формированию кватернизированной соли имидазола [8]. В настоящей работе в качестве сшивающего реагента использовали реакционноспособный 1,4-бис(бромметил)бензол:



метиленфенилиденового сшивающего агента. В ИК-спектре (рис. 1, I) присутствуют полосы поглощения при 3134 и 2938 см⁻¹, которые отвечают валентным колебаниям связей C—H имидазольного цикла и алифатической основной цепи поли(*N*-винилимидазола) соответственно. После проведения сшивки 1,4-бис(бромметил)бензолом в ИК-спектре (рис. 1, II) дополн-

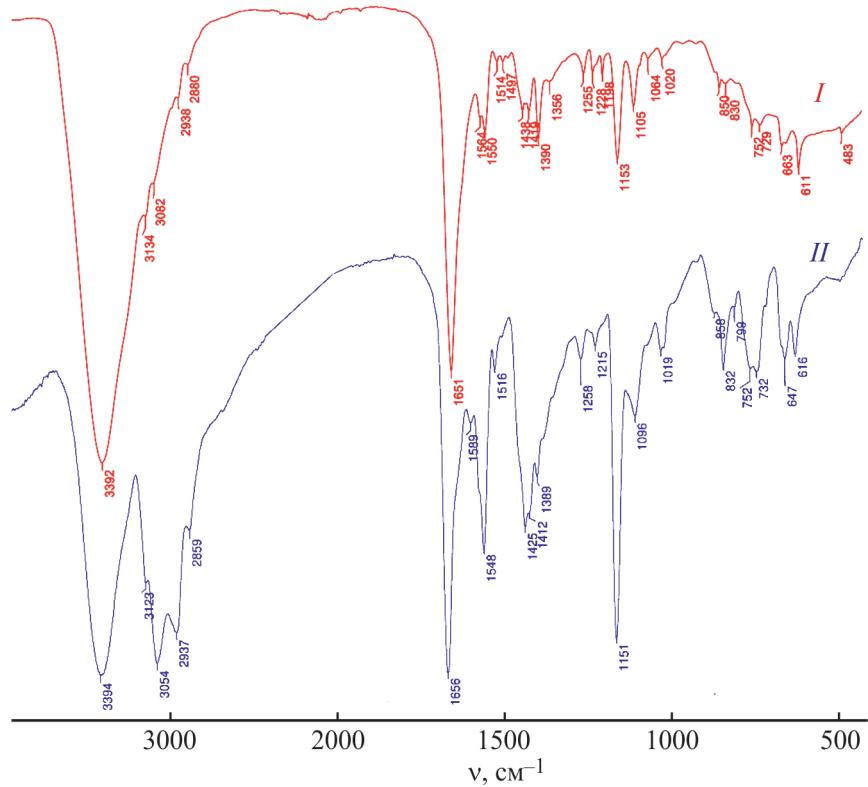


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры отражения поли(*N*-винилимидазола), сшитого 1,4-бис(бромметил)бензолом (*I*), и продукта его модификации поли(винилхлоридом) (*II*).

нительно возникают полосы поглощения при 3082 и 1651 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связей C—H и скелетным колебаниям C=C бензольного цикла соответственно.

Благодаря формированию сетчатой структуры после обработки поли(*N*-винилимидазола) 1,4-бис(бромметил)бензолом продукт не растворяется во всем диапазоне pH, но демонстрирует высокую степень набухания 385% при pH 2. Это, по-видимому, обусловлено значительным увеличением гидрофильтности полимера благодаря формированию сетки катионных центров с высокой плотностью. Высокая способность к набуханию не позволяет использовать материал в качестве сорбента. Для уменьшения степени набухания дополнительно провели обработку полимера с помощью поли(винилхлорида) (*I*), при этом степень дополнительной функционализации составила 8%, степень набухания снизилась до 90% при pH 2. При нагревании масса продукта изменяется в 2 стадии (рис. 2). Первая стадия потери массы заканчивается при 300°C и обусловлена, вероятно, удалением адсорбированных воды, хлористого водорода и димеров *N*-винилимидазола. Вторая (основная стадия потери массы) начинается с 300°C и обусловлена разрушением макромолекулярной цепи.

Основным механизмом сорбции поли(*N*-винилимидазола) является образование комплексов с переходными металлами [9, 10]. Сшивка поли(*N*-винилимидазола) с использованием 1,4-бис(бромметил)бензола и поли(винилхлорида) приводит к формированию в составе материала фрагментов кватерни-

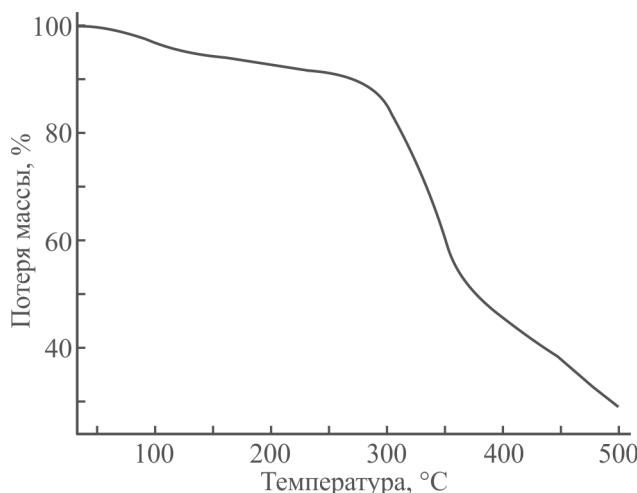


Рис. 2. Термограмма поли(*N*-винилимидазола), сшитого 1,4-бис(бромметил)бензолом, с последующей дополнительной обработкой поли(винилхлоридом).

зированного имидазола, являющихся анионобменными центрами (I). Таким образом, реализованная в настоящей работе сшивка поли(*N*-венилимидаола) выполняет двойную функцию: препятствует растворению материала в кислой среде и за счет химической трансформации имидазолильных фрагментов создает возможность сорбции комплексных анионов металлов не за счет комплексообразования, а по анионобменному механизму.

Характеристику селективности по отношению к Pd(II) и Au(III) сшитым поли(*N*-венилимидаолом) в присутствии переходных металлов проводили из солянокислых растворов. В наибольшей степени сорбентом извлекаются Au(III) и Pd(II), сорбция меди(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) сшитым поли(*N*-венилимидаолом) практически полностью подавляется (рис. 3). Наибольшее мешающее влияние на сорбцию Au(III) и Pd(II) из 2 М и 3 М HCl оказывают Cd(II) и Zn(II), однако их сорбция не превышает 0.05 моль·г⁻¹. Наиболее вероятным механизмом сорбции Pd(II) и Au(III), которые в растворе находятся в виде хлоридных комплексов $[PdCl_4]^{2-}$ и $[AuCl_4]^-$, является их электростатическое взаимодействие с катионными центрами сшитого поли(*N*-венилимидаола). В пользу этого свидетельствует тот факт, что Cd(II) и Zn(II) в солянокислых средах также в определенной степени извлекаются сшитым поли(*N*-венилимидаолом) вследствие устойчивости их хлоридных комплексов.

Сравнение значений констант устойчивости комплексов Co(II), Cu(II) и Cd(II) с поли(*N*-венилимидаолом) [9] позволяет высказать предположение о значительном вкладе ионного обмена в процесс сорбции. В случае немодифицированного поли(*N*-

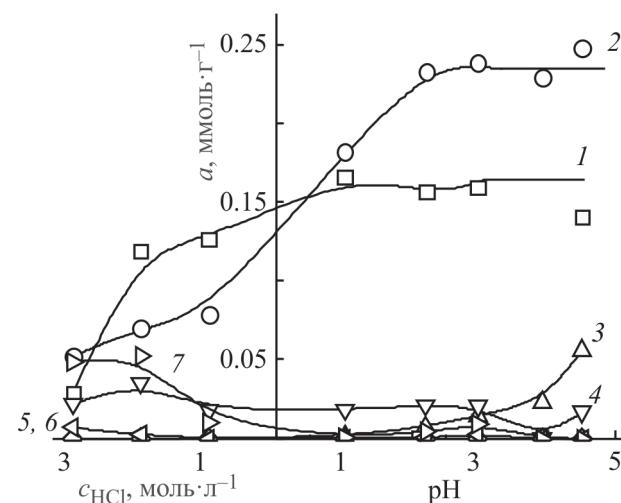


Рис. 3. Влияние кислотности среды на сорбцию: 1 — Pd(II), 2 — Au(III), 3 — Cu(II), 4 — Cd(II), 5 — Co(II), 6 — Ni(II), 7 — Zn(II) — при их совместном присутствии в солянокислых растворах сшитым поли(*N*-венилимидаолом).

Масса сорбента 0.0200 г, исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, объем раствора 50.0 мл.

венилимидаола) имидазольные фрагменты образуют более прочные комплексные частицы с Co(II) и Cu(II), чем с Cd(II). В случае сшитого поли(*N*-венилимидаола) при значениях pH 1–3 наблюдается обратное, в большей степени происходит сорбция Cd(II). Это может быть объяснено способностью Cd(II) образовывать стабильные хлоридные комплексные анионы, которые могут участвовать в ионном обмене.

Наибольшая селективность по отношению к Au(III) по сравнению с Pd(II) в присутствии ряда

Таблица 1

Коэффициенты селективности Au(III) и Pd(II) по отношению к сопутствующим ионам металлов сорбентом на основе сшитого 1,4-бис(бромметил)бензолом поли(*N*-венилимидаола)

Кислотность раствора	$K_{Au(III)/Me(II)}$						$K_{Pd(II)/Me(II)}$	
	Pd(II)	Cu(II)	Cd(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)	Zn(II)
c_{HCl} , моль л ⁻¹ :								
3	1.68		1.79		6.56	0.81	1.07	0.48
2	0.53	$>10^3$	1.53		31.4	1.12	2.88	2.11
1	0.38		4.15		$>10^3$	8.62	10.8	22.5
pH:								
0.99	0.96	343	18.8		1612	554	19.5	576
2.20	2.07	100	32.1		408	205	15.5	99.2
2.96	2.62	61.0	40.9			104	15.6	39.9
3.91	2.76	45.8	$>10^3$				$>10^3$	$>10^3$
4.50	4.26	27.2	96.1					22.5

Таблица 2

Степень десорбции ($D, \%$) Pd(II) и Au(III) в присутствии 1%-ного раствора тиомочевины в 3 моль·л⁻¹ HCl

Кислотность исходного сорбционного раствора	$D, \%$	
	Pd(II)	Au(III)
$c_{\text{HCl}}, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$:		
3	100	100
2		
1		
pH:		
0.99	100	76
2.20–4.50	100	65

других ионов металлов реализуется в интервале pH от 2.20 до 4.5. Селективность по отношению Au(III) и Pd(II) значительно больше, чем к Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) (табл. 1). Такое свойство сорбента может быть использовано для селективного концентрирования благородных металлов из природных объектов.

Для десорбции ионов благородных металлов могут быть использованы растворы минеральных кислот, тиомочевины, тиосульфанатов, тиоцианатов [11]. Наиболее широко в данных целях применяются растворы HCl и тиомочевины разной концентрации при различных мольных соотношениях [12]. В настоящей работе для десорбции ионов металлов использовали: 3.5 M HCl, 1%-ный раствор тиомочевины в 2 M и 3 M HCl [13, 14]. Установлено, что при использовании в качестве регенерантов 3.5 M HCl и 1%-ного раствора тиомочевины в 2 M HCl количественная десорбция Pd(II) и Au(III) не достигается. При использовании 1%-ного раствора тиомочевины в 3 моль·л⁻¹ HCl десорбция Pd(II) является количественной во всем исследуемом диапазоне кислотности среды (табл. 2). Однако Au(III) после сорбции из растворов с pH ≥ 1 количественно не десорбируется. Оптимизация состава регенеранта (выбор минимальных концентраций тиомочевины и кислоты, обеспечивающих количественную десорбцию) требует дальнейших исследований.

Выводы

Разработан метод получения сорбционного материала на основе поли(*n*-винилимидазола) путем кватернизующей сшивки полимера 1,4-бис(бромометил)бензолом и поливинилхлоридом. В результате полимераналогичного превращения донорные

имидазольные центры эквивалентно превращены в катионные центры с общей степенью кватернизации 70%. Показана возможность использования сорбента для селективного извлечения Pd(II) и Au(III) из многокомпонентных растворов.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

К. Я. Кузнецова и О. Д. Якурнова исследовали селективность по отношению к ионам металлов сшитым поли(*N*-винилимидазолом); Ю. С. Петрова исследовала десорбцию ионов металлов; Д. А. Казанцев и А. В. Пестов осуществили синтез и идентификацию исследуемых материалов; Л. К. Неудачина внесла основной вклад в обсуждение селективных свойств сорбента.

Информация об авторах

Кузнецова Ксения Ярославовна, ассистент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-5351-1467>

Якурнова Олеся Дмитриевна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-9614-4886>

Казанцев Даниил Алексеевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-8648-3395>

Петрова Юлия Сергеевна, к.х.н., зав кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8282-5097>

РИНЦ: SPIN-код: 1741-6237, AuthorID: 694965

Пестов Александр Викторович, к.х.н., с.н.с. лаборатории органических материалов ИОС УрО РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4270-3041>

РИНЦ: AuthorID: 151888

Неудачина Людмила Константиновна, к.х.н., доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды ИЕННиМ УрФУ
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8745-2848>
 РИНЦ: SPIN-код: 9941-2874, AuthorID: 50889

Список литературы

- [1] *Economidou M., Mistry N., Wheelhouse K., Lindsay D.* Palladium extraction following metal-catalyzed reaction: Recent advances and applications in the pharmaceutical industry // *Org. Process Res. Dev.* 2023. V. 27. P. 1585–1615.
<https://doi.org/10.1021/acs.oprd.3c00210>
- [2] *Сипкина Е. И.* Сорбционные материалы для извлечения платины (IV) из хлоридных растворов // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнол. 2015. № 6. С. 7–19.
<https://www.elibrary.ru/vjyjywt>
- [3] *Алифханова Л. М. к., Лопунова К. Я., Марчук А. А., Петрова Ю. С., Пестов А. В., Неудачина Л. К.* Особенности сорбционного концентрирования ионов благородных металлов сульфоэтилированными аминополимерами // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 814–821.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21060027>
[*Alifkhanova L. M. k., Lopunova K. Ya., Marchuk A. A., Petrova Yu. S., Pestov A. V., Neudachina L. K.* Features of sorption preconcentration of noble metal ions with sulfoethylated amino polymers // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. N 6. P. 909–915.
[https://doi.org/10.1134/S0036023621060024\].](https://doi.org/10.1134/S0036023621060024)
- [4] *Tu Z., Lu S., Chang X., Li Z., Hu Z., Zhang L., Tian H.* Selective solid-phase extraction and separation of trace gold, palladium and platinum using activated carbon modified with ethyl-3-(2-aminoethylamino)-2-chlorobut-2-enoate // *Microchim. Acta*. 2011. V. 173. N 1. P. 231–239.
<https://doi.org/10.1007/s00604-011-0552-0>
- [5] *Corazza M. Z., Ribeiro S. R., Segatelli M. G., Tarley C. R. T.* Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination // *Microchem. J.* 2014. V. 117. P. 18–26.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.016>
- [6] *Segatelli M. G., Santos V. S., Presotto A. B. T., Yoshida I. V. P., Tarley C. R. T.* Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-covinylimidazole) // *React. Funct. Polym.* 2010. V. 70. P. 325–333.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.02.006>
- [7] *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии. В 2 ч. Ч. 1. М.: Мир, 1985. С. 41.
- [8] *Hakamatani T., Asayama S., Kawakami H.* Synthesis of alkylated poly(1-vinylimidazole) for a new pH-sensitive DNA carrier // *Nucleic Acids Symp. Ser.* 2008. V. 52. N 1. P 677–678.
<https://doi.org/10.1093/nass/nrn342>
- [9] *Pekel N., Guven O.* Investigation of complex formation between poly(N-vinyl imidazole) and various metal ions using the molar ratio method // *Colloid. Polym. Sci.* 1999. V. 277. N 6. P. 570–573.
<https://doi.org/10.1007/s003960050426>
- [10] *Annenkov V. V., Danilovtseva E. N., Saraev V. V., Mikhaleva A. I.* Complexation of copper(II) ions with imidazole-carboxylic polymeric systems // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2003. V. 41. N 14. P. 2256–2253. <https://doi.org/10.1002/pola.10769>
- [11] *Fujiwara K., Ramesh A., Maki T., Hasegawa H., Ueda K.* Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 146. P. 39–50.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.049>
- [12] *Parodi A., Vincent T., Pilsniak M., Trochimczuk A., Guibal E.* Palladium and platinum binding on an imidazol containing resin // *Hydrometallurgy*. 2008. V. 92. N 1–2. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.02.005>
- [13] *Капитанова Е. И., Синельщикова А. Р., Петрова Ю. С., Землякова Е. О., Пестов А. В., Неудачина Л. К.* Влияние степени сульфоэтилирования полиэтиленимина на селективность сорбции палладия(II) из бинарных растворов // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 6. С. 1161–1166.
<https://elibrary.ru/wcjfcm>
[*Kapitanova E. I., Sinelshchikova A. R., Petrova Yu. S., Zemlyakova E. O., Pestov A. V., Neudachina L. K.* Effect of the degree of sulfoethylation of polyethylenimine on the selectivity of sorption of palladium(II) from binary solutions // *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*. 2021. V. 70. N 6. P. 1161–1166.
[https://doi.org/10.1007/s11172-021-3199-y\].](https://doi.org/10.1007/s11172-021-3199-y)
- [14] *Petrova Yu. S., Pestov A. V., Kapitanova E. I., Usoltseva M. K., Neudachina L. K.* High-selective recovery of palladium by the N-(2-sulfoethyl)chitosan-based sorbent from the Pt(IV)-Pd(II) binary solution in a fixed-bed column // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 213. P. 78–87.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.025>

ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ
ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ
ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ АММОНИЯ

© Т. Г. Короткова, А. М. Заколюкина, С. А. Бушумов

Кубанский государственный технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2
E-mail: korotkova1964@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июня 2024 г.

После доработки 27 декабря 2024 г.

Принята к публикации 27 декабря 2024 г.

Экспериментально исследовано термодинамическое равновесие физической сорбции в системе ионы аммония–сорбент серии модельных растворов с содержанием ионов аммония 5, 20, 30, 50, 100, 200 и 300 мг·дм⁻³ при дозе сорбента в количестве 5 г на 50 см³ модельного раствора. В качестве сорбента исследованы золошлаковые отходы предприятий теплоэнергетики, высушенные и прокаленные при 600°C в течение 30 мин. Обработка экспериментальных данных проведена на основе двухпараметрических изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Еловича и трехпараметрических изотерм адсорбции Редлиха–Петерсона и Ленгмюра–Фрейндлиха. Константы изотерм адсорбции определены методом линеаризации. Наиболее адекватное описание между равновесными значениями величины адсорбции и концентрацией ионов аммония в растворе после сорбции получено по изотерме Темкина. Проведено сравнение экспериментальных данных и расчетных значений коэффициента распределения K_d (константы фазового равновесия). Установлено, что расчетная кривая по изотерме Темкина имеет максимум при малых концентрациях адсорбтива в растворе, выявленный экспериментально. Сделан вывод, что прокаленный сорбент характеризуется мономолекулярной адсорбцией. Определены оптимальные соотношения между начальной концентрацией ионов аммония в растворе и массой адсорбента для максимального извлечения поллютанта.

Ключевые слова: коэффициент распределения; ионы аммония; сорбент; золошлаковые отходы теплоэнергетики; изотермы адсорбции

DOI: 10.31857/S0044461824110069; EDN: PFLETH

Наличие ионов аммония в водных объектах рыбохозяйственного значения, превышающих предельно допустимую концентрацию¹ 0.5 мг·дм⁻³, приводит к

¹ Приказ Минсельхоза России от 13 декабря 2016 г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 10 марта 2020 г.)».

увеличению в них количества патогенных микроорганизмов. Появление NH₄⁺-иона в большинстве случаев связано со сбросом неочищенных или частично очищенных бытовых стоков, связанных с незаконной врезкой в систему ливневой канализации [1], либо с близостью полигонов опасных отходов [2].

Одним из перспективных методов очистки вод от ионов аммония является адсорбционный. В качестве адсорбентов используют минеральные природные

цеолиты [3, 4] и отходы производства в нативном или модифицированном виде [5–7]. Так, применение низинного осокового торфа и ивы показало высокую способность связывания ионов аммония до 96% [5]. В работе [6] при тестировании отхода, образующегося в процессе производства бумаги (шлам бумажной фабрики), показатель эффективности удаления аммония из сбросной воды установки анаэробного сбраживания методом химического осаждения составил 97%. В обзоре [7] приведены сведения по очистке воды от аммония другими отходами различных отраслей промышленности: летучей золой, измельченным гранулированным доменным шлаком, скорлупой кокосовых орехов, отходами чая и кофе, рисовой шелухой, дробленым бетоном, отходами каменной кладки и древесными отходами.

Перспективным сырьем являются золошлаковые отходы (ЗШО) предприятий теплоэнергетики, накопленные в огромном количестве на золоотвалах по схеме гидрозолоудаления. При этом утилизация ЗШО в Российской Федерации составляет порядка 8% [8].

Нормы радиационной безопасности СанПиН 2.6.1.2523–09 (НРП-99/2009) в России ограничивают только применение ЗШО в сфере строительства, в то время как сырье (уголь) по радиационному признаку не нормируется.

В работе [9] авторы изучали свойства ЗШО Хабаровской ТЭЦ-3, в том числе удельную активность присутствующих в них естественных радионуклидов (ЕРН) — ^{40}K , ^{232}Th , ^{226}Ra . Результаты исследований показали значения удельной активности ЕРН в ЗШО на золоотвале в следующих пределах: ^{40}K — от 124.7 до 403.5 $\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$, ^{226}Ra — от 21.8 до 81.75 $\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$, ^{232}Th — от 25.65 до 105.10 $\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$. Такой разброс авторы объясняют неравномерным распределением по горизонтам на золоотвале. Удельная эффективная активность $A_{\text{эф}}$ естественных радионуклидов (ЕРН) изменяется от 66.00 до 253.73 $\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$, что не превышает требований норм радиационной безопасности НРБ-99/2009 для строительных материалов I класса ($A_{\text{эф}} \leq 370 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$).

Авторы [10] приводят сведения об уровне радиоактивности исследованных проб для зол углей Гусинноозерской ГРЭС ($A_{\text{эф}} = 279.08 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$), что также ниже 370 $\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$, и делают вывод о возможности использования их для производства легких бетонов, безобжигового и обжигового зольного гравия, аглопоритовых гравия и щебня, глинозольного кирпича и керамзита. Однако для зол Улан-Баторской ТЭЦ-4, работающей на углях месторождения Шивээ-Овоо, $A_{\text{эф}} = 412.95 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$, а для зол котлов, работающих на углях месторождения Багануур,

$A_{\text{эф}} = 572.99 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$, что приводит к ограничению их использования в строительной отрасли.

В работе [11] изучена суммарная удельная активность ЕРН в ЗШО, образующихся на Новочеркасской ГРЭС, с учетом их биологического воздействия на организм человека, согласно ГОСТ 30108–94. По результатам радиологического анализа установлено, что исследованные образцы ЗШО относятся, согласно СанПиН 2.6.1.2523-09, к I классу строительных материалов ($A_{\text{эф}} \leq 370 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$) и являются пригодными для любых видов строительства.

Нами разработан сорбент из ЗШО Новочеркасской ГРЭС (г. Новочеркаск, Ростовская область), накопленных на золоотвале по схеме гидрозолоудаления. Количественным химическим анализом и биотестированием установлено, что данный отход отвечает V классу опасности. Химический состав золошлака, отобранного на 3-й секции золоотвала Новочеркасской ГРЭС, составил ($\text{мг}\cdot\text{кг}^{-1}$): кадмий < 0.1 , медь 13.3 ± 3.3 , ртуть < 0.1 , никель < 0.5 , свинец 6.4 ± 1.6 , цинк < 1.0 , кобальт < 0.5 , железо 662 ± 166 , марганец 450 ± 113 , мышьяк < 0.1 , селен < 0.1 , сурьма < 1.0 , висмут < 1.0 , кальций $58\ 300 \pm 14\ 575$, алюминий 22.2 ± 5.6 . Содержание кремния диоксида составило 23.1%, влажность — 60.3% [12]. Путем высушивания и прокаливания ЗШО при 600°C в течение 30 мин получен сорбент, который назван прокаленным. Определены физико-химические показатели прокаленного сорбента: насыпная плотность — $0.666 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, зольность — 99.5%, суммарный объем пор — $0.506 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$, истираемость — 8.5%, влажность — менее 1%. Гранулометрическим анализом получено, что 95.2% массы прокаленного сорбента приходится на фракцию от 0.25 до 0.5 мм [13]. Изучено адсорбционное равновесие при физической сорбции в системе ионы аммония–прокаленный сорбент при дозе сорбента 1 г на 50 см^3 модельного раствора для исходной концентрации ионов аммония от 5 до $300 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$. Полученные экспериментальные данные обработаны изотермами адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Максимальное значение сорбционной емкости составило порядка $1.13 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ [14].

Важным параметром физической адсорбции при термодинамическом равновесии является коэффициент распределения K_d , который рассматривают в качестве меры адсорбируемости компонента. Коэффициент распределения K_d при физической адсорбции, называемый также константой фазового равновесия, или константой равновесия (ГОСТ 32630–2014), представляет собой отношение равновесной величины адсорбции A_e к равновесной

концентрации адсорбтива в растворе после сорбции c_e и является функцией температуры, давления и состава равновесных фаз. Исследования зависимости коэффициента распределения K_d от начальной концентрации адсорбтива в растворе c_0 в виде функции $K_d = f(c_0)$ в литературе ограничены.

Анализ изменения K_d никеля на аллювиальной почве ядерного хранилища Анарак в Иране для трех различных начальных концентраций никеля в растворе проведен в работе [15] и построена зависимость $K_d = f(c_0)$. Показано, что с ростом c_0 коэффициент распределения K_d снижается.

В литературных источниках приводятся экспериментальные данные в системе ионы аммония–сорбент по изменению K_d от температуры T при фиксированных значениях pH, c_0 , массы сорбента m и объема исходного раствора V [16, 17]. Нам не удалось обнаружить исследования зависимости $K_d = f(c_0)$ для данной системы.

Цель работы — изучение возможности использования сорбента на основе золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики для удаления ионов аммония из производственных сточных вод и исследование сорбционного равновесия на основе двух- и трехпараметрических изотерм адсорбции в термодинамических условиях.

Экспериментальная часть

Для выявления соответствия золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС нормам радиационной безопасности проведен радиологический анализ образцов ЗШО в испытательном лабораторном центре ООО «РусИнгКо» (г. Краснодар).

Удельную эффективную активность $A_{\text{эфф}}$ ($\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$) естественных радионуклидов вычисляли согласно ГОСТ 30108–94 по выражению

$$A_{\text{эфф}} = A_{\text{Ra}} + 1.31A_{\text{Th}} + 0.085A_{\text{K}}, \quad (1)$$

где A_{Ra} , A_{Th} , A_{K} — удельные активности радия, тория, калия соответственно ($\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$).

Для изучения адсорбции ионов аммония были приготовлены серии модельных растворов с содержанием ионов аммония 5, 20, 30, 50, 100, 200 и 300 $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ путем растворения точной навески аммония хлористого квалификации х.ч. по ГОСТ 3773–72 в фиксированном объеме дистиллированной воды. В модельные растворы объемом 50 см^3 помещали образец прокаленного сорбента в количестве ~5 г. Емкость с раствором устанавливали на магнитную мешалку. Раствор перемешивали на частоте вращения

перемешивающего устройства 200 об·мин⁻¹ в течение 180 мин при pH 7 и температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$, после чего супензию фильтровали через бумажный фильтр «синая лента» и раствор анализировали на содержание NH_4^+ -иона. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 1. Значение pH раствора, частота вращения перемешивающего устройства и продолжительность сорбции были приняты по результатам оптимизации ранее выполненных исследований сорбента в количестве 1 г [14].

Содержание ионов аммония в растворах определяли по утвержденным в РФ методикам в аккредитованной в национальной системе аккредитации аналитической лаборатории ООО «Аналитическая лаборатория Кубани».

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов аммония основан на взаимодействии аммоний-ионов с тетраиодомеркуратом калия в щелочной среде (реактив Несслера) с образованием коричневой, нерастворимой в воде соли основания Миллона, переходящей в коллоидную форму при малых содержаниях аммоний-ионов. Оптическую плотность растворов измеряли при длине волны проходящего излучения 425 нм.

Эффективность извлечения ионов аммония E (%) определяли с учетом объема раствора, удерживаемого в порах сорбента, после установления равновесия путем отношения количества ионов аммония, поглощенных сорбентом, к количеству ионов аммония в исходном растворе:

$$E = \frac{c_0V - (V - v_p m)c_e}{c_0V} \cdot 100 = \left(\frac{c_0 - c_e}{c_0} + \frac{v_p m c_e}{c_0 V} \right) \cdot 100, \quad (2)$$

где c_0 — начальная концентрация ионов аммония в растворе ($\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$), c_e — равновесная концентрация ионов аммония в растворе после сорбции ($\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$), V — объем исходного раствора ($V = 0.05 \text{ дм}^3$), m — масса сорбента ($m = 5 \text{ г}$), v_p — удельный поровый объем прокаленного сорбента ($v_p = 0.506 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$).

Равновесную величину адсорбции (сорбционную емкость) прокаленного сорбента A_e ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$) по отношению к ионам аммония рассчитывали по уравнению с учетом порового объема сорбента:

$$A_e = \frac{c_0V - [c_e(V - v_p m)]}{m} = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} + c_e v_p. \quad (3)$$

Коэффициент распределения (константу фазового равновесия) K_d ($\text{дм}^3\cdot\text{г}^{-1}$) вычисляли как отношение

равновесной величины адсорбции A_e ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$) к равновесной концентрации ионов аммония в растворе c_e ($\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$) после сорбции:

$$K_d = \frac{A_e}{c_e}. \quad (4)$$

Обсуждение результатов

Радиологический анализ. В результате измерений золошлаковых отходов определена удельная активность естественных радионуклидов ($\text{Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$): ^{40}K — 737.1, ^{226}Ra — 95.32, ^{232}Th — 59.45, ^{137}Cs — < 6. Удельная эффективная активность, вычисленная по выражению (1), с учетом абсолютной погрешности значений составила: $A_{\text{эфф}} = 235.3 \pm 21.4 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Таким образом, применение сорбентов на основе ЗШО Новочеркасской ГРЭС является экологически безопасным с точки зрения возможного влияния радионуклидов на окружающую среду и организм человека ввиду их низкой суммарной удельной активности.

Экспериментальное исследование фазового равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент. Результаты изучения адсорбции ионов аммония на прокаленном сорбенте представлены в табл. 1.

При термодинамическом равновесии в системе ионы аммония–прокаленный сорбент эффективность извлечения ионов аммония E первоначально возрастает, достигает максимума при исходной концентрации c_0 ионов аммония порядка $20 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ и затем уменьшается (табл. 1). Аналогичные результаты получены нами и при исследовании 1 г сорбента [14]. Подобное поведение эффективности извлечения ионов аммония синтезированным цеолитом на основе анальцима получено также в работе [18], где приведены исследования при малых и больших концентра-

циях ионов аммония в растворе. В работе [19] для извлечения ионов аммония из раствора применена угольная зола, синтезированная гидроксидом натрия при 300°C . Получена зависимость сорбционной емкости от начальной концентрации ионов аммония в растворе, имеющая максимум при $10 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$.

Для описания адсорбции ионов аммония на исследуемом сорбенте рассмотрены различные адсорбционные модели: двухпараметрические Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Еловича и трехпараметрические Редлиха–Петersona и Ленгмюра–Фрейндлиха — с целью выяснения механизма процесса адсорбции.

Двухпараметрические изотермы адсорбции

Изотерма Ленгмюра. Изотерма Ленгмюра позволяет определить максимальную величину адсорбции A_{max} (максимальную сорбционную емкость). Модель Ленгмюра характеризует мономолекулярный процесс адсорбции компонента на активных центрах сорбента, обладающих равной энергией независимо от их расположения. Изотерма Ленгмюра имеет вид [20]

$$A_e = A_{\text{max}} \frac{k_L c_e}{1 + k_L c_e}, \quad (5)$$

где A_{max} , k_L — константы Ленгмюра (табл. 2).

Для поиска констант уравнение Ленгмюра (5) линеаризуют [20]. Широкое распространение получило выражение вида

$$\frac{c_e}{A_e} = \frac{c_e}{A_{\text{max}}} + \frac{1}{k_L A_{\text{max}}}. \quad (6)$$

Линейную зависимость построили в координатах $c_e/A_e = f(c_e)$. Коэффициент детерминации составил $R_2 = 0.9918$.

Таблица 1

Адсорбционные характеристики в системе ионы аммония–прокаленный сорбент (масса сорбента 5 г)

Исходная концентрация ионов аммония в растворе c_0 , $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$	Равновесная концентрация ионов аммония в растворе после сорбции c_e , $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$	Эффективность извлечения ионов аммония E , %	Величина адсорбции при равновесии A_e , $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$
5	0.298	94.338	0.0472
20	0.534	97.464	0.1949
30	1.670	94.715	0.2842
50	9.387	82.176	0.4110
100	30.427	71.112	0.7113
200	103.728	50.764	1.0140
300	196.564	37.795	1.1336

Изотерма Фрейндлиха. Изотерма Фрейндлиха описывает многослойную адсорбцию на гетерогенной поверхности. Центры адсорбции характеризуются разной энергией, имеющей экспоненциальное распределение. Изотерма Фрейндлиха имеет вид [21]

$$A_e = k_F c_e^{1/n}, \quad (7)$$

где k_F , n — константы Фрейндлиха (табл. 2).

Для поиска констант уравнение Фрейндлиха (7) преобразовано к виду

$$\ln A_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e. \quad (8)$$

Линейную зависимость построили в координатах $\ln A_e = f(\ln c_e)$. Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0.8763$. Показатель $1/n$ составил 0.4074, что меньше 1 и свидетельствует о наличии неоднородности поверхности.

Изотерма Темкина. Изотерма Темкина, как и Ленгмюра, характеризует мономолекулярный процесс адсорбции компонента на активных центрах сорбента. В отличие от модели Ленгмюра, описывающей адсорбцию на однородной поверхности с одинаковыми значениями энергии адсорбции, модель Темкина описывает адсорбцию на неоднородной поверхности с равномерным распределением адсорбционных центров по энергиям адсорбции.

Изотерма Темкина имеет вид [22, 23]

$$A_e = \frac{RT}{B_T} \ln(k_T c_e), \quad (9)$$

где B_T , k_T — константы Темкина (табл. 2); $R = 8.314$ — универсальная газовая постоянная ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$); T — температура (К).

Для поиска констант уравнение Темкина (9) преобразовано к виду

$$A_e = \frac{RT}{B_T} \ln k_T + \frac{RT}{B_T} \ln c_e. \quad (10)$$

Линейную зависимость построили в координатах $\ln A_e = f(\ln c_e)$. Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0.9574$.

Изотерма Еловича. В основе изотермы Еловича лежит предположение об экспоненциальном росте центров адсорбции по мере протекания процесса адсорбции, что определяет многослойную адсорбцию. Изотерма Еловича имеет вид [22, 23]

$$\frac{A_e}{A_{mE}} = k_E c_e \exp\left(-\frac{A_e}{A_{mE}}\right), \quad (11)$$

где A_{mE} , k_E — константы Еловича.

Для поиска констант уравнение Еловича (11) преобразовано к виду

$$\ln \frac{A_e}{c_e} = \ln(k_E A_{mE}) - \frac{A_e}{A_{mE}}. \quad (12)$$

Линейную зависимость построили в координатах $\ln(A_e/c_e) = f(A_e)$. Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0.9043$.

Найденные константы изотерм адсорбции (табл. 2) использованы для вычисления равновесной величины адсорбции A_e ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$) по значениям равновесной концентрации ионов аммония в растворе после сорбции c_e ($\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$) (табл. 3, 4) и коэффициента распределения K_d ($\text{дм}^3\cdot\text{г}^{-1}$) (табл. 4).

Вычисление A_e по изотерме Еловича [уравнение (11)] проведено итерационным методом постепенного приближения следующим образом. В качестве

Таблица 2
Константы изотерм адсорбции

Адсорбционная модель	Параметр	Значение
Изотерма Ленгмюра	Максимальная сорбционная емкость, $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	A_{\max}
	Константа, $\text{дм}^3\cdot\text{мг}^{-1}$	k_L
Изотерма Фрейндлиха	Коэффициент неоднородности ($1/n$)	n
	Константа, $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	k_F
Изотерма Темкина	Константа, характеризующая теплоту адсорбции, $\text{Дж}\cdot\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мг}^{-1}$	B_T
	Константа, соответствующая максимальной энергии связывания, $\text{дм}^3\cdot\text{мг}^{-1}$	k_T
Изотерма Еловича	Максимальная сорбционная емкость, $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	A_{mE}
	Константа, $\text{дм}^3\cdot\text{мг}^{-1}$	k_E

Таблица 3
Сравнение экспериментальных и расчетных значения величин адсорбции по изотермам Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Еловича

Эксперимент		Расчет $A_{e(p)}$, $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$			
c_e , $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$	A_e , $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	изотерма Ленгмюра $R^2 = 0.9918$	изотерма Фрейндлиха $R^2 = 0.8763$	изотерма Темкина $R^2 = 0.9574$	изотерма Еловича $R^2 = 0.9043$
0.298	0.0472	0.0321	0.0975	0.0225	0.0750
0.534	0.1949	0.0564	0.1236	0.1159	0.1161
1.670	0.2842	0.1599	0.1967	0.2984	0.2366
9.387	0.4110	0.5507	0.3974	0.5748	0.5076
30.427	0.7113	0.8681	0.6417	0.7631	0.7344
103.728	1.0140	1.0610	1.0576	0.9594	0.9941
196.564	1.1336	1.1093	1.3722	1.0618	1.1363

начального приближения принято близкое к экспериментальному значение A_e для исходного c_e . Если полученное расчетное значение A_e было меньше заданного, то на следующей итерации заданное значение увеличивалось, если больше, то уменьшалось. Относительная погрешность между заданным и конечным расчетным значениями A_e составляет менее 0.01%.

Отметим, что по изотерме Еловича расчетные значения равновесной величины адсорбции (равновесной сорбционной емкости) A_e с ростом c_e оказались больше максимального значения $A_{mE} = 0.2812 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, что, с одной стороны, противоречит физике процесса адсорбции, но не противоречит математической форме записи уравнения (11). Применение изотермы Еловича в работе [24] также привело авторов статьи к выводу о меньших значениях A_{mE} по сравнению с экспериментальными значениями равновесной величины адсорбции A_e . Вероятно, что для выявления причины несоответствия необходимо проанализировать и обобщить большее количество экспериментальных данных.

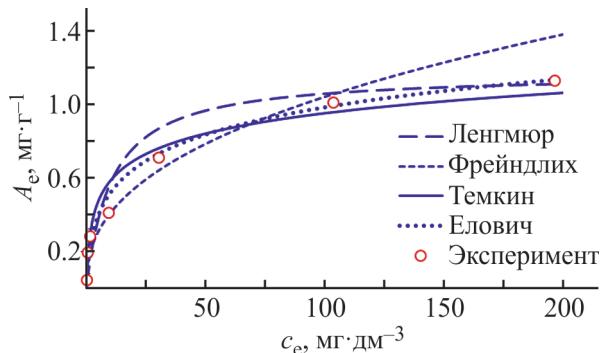


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по изотермам сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Еловича (линии — расчетные данные).

Визуальное сравнение расположения экспериментальных точек и кривых изотерм адсорбции (рис. 1) свидетельствует об адекватном описании изотермами Темкина и Еловича зависимости между равновесными значениями величины адсорбции и концентрации ионов аммония в растворе после сорбции. Изотерма Еловича несколько лучше описывает экспериментальные данные по сравнению с изотермой Темкина, однако расположение экспериментальных точек свидетельствует о мономолекулярной адсорбции.

Коэффициенты детерминации изотерм R^2 по своему значению расположены по убыванию следующим образом: 0.9918 (Ленгмюр), 0.9574 (Темкин), 0.9043 (Елович), 0.8763 (Фрейндлих) (табл. 3). Это можно объяснить тем, что сравнение моделей с различным количеством зависимых и независимых переменных по коэффициенту детерминации является некорректным. Данное предположение согласуется с мнением авторов, изложенным в работе [25], где высказано предостережение о проверке качества регрессионной модели на основе коэффициента детерминации.

В табл. 4 приведены расчетные значения равновесной величины адсорбции A_e , начальной концентрации адсорбтива c_0 , коэффициента распределения K_d физической адсорбции и эффективности извлечения E ионов аммония. Исходными данными для расчета являются значения c_e . Вычисления проведены следующим образом. Задавались значением c_e . По уравнению изотермы адсорбции вычисляли A_e . Из уравнения (2) определяли c_0 . Коэффициент распределения K_d рассчитывали по уравнению (4), эффективность извлечения ионов аммония E — по уравнению (3).

Для уточнения модели физической адсорбции — мономолекулярной или полимолекулярной проведено сравнение

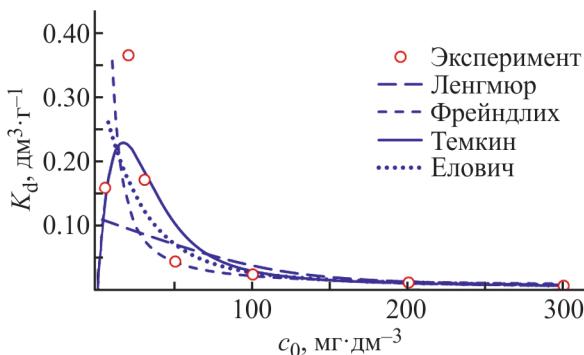


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных данных зависимости коэффициента распределения K_d от начальной концентрации c_0 ионов аммония в растворе по двухпараметрическим изотермам адсорбции (линии — расчетные данные).

экспериментальных и расчетных коэффициентов распределения (табл. 4, рис. 2). Экспериментальные значения K_d вычислены по уравнению (4) на основе экспериментальных данных A_e и c_e (табл. 1).

Из рассмотренных изотерм адсорбции (рис. 2) только расчетная кривая по изотерме Темкина имеет точку максимума, выявленную при экспериментальном исследовании. Расчетные кривые по другим изотермам являются монотонно убывающими. В этом случае предпочтение отдано изотерме Темкина, описывающей мономолекулярную адсорбцию.

Анализ расчетных данных эффективности извлечения E (%) ионов аммония прокаленным сорбентом в зависимости от начальной концентрации c_0 ($\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$) ионов аммония в растворе также показал, что при малых начальных концентрациях ионов аммония в растворе до $20 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ эффективность извлечения возрастает, затем снижается, при $c_0 = 300 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ составляет 37.8%. Это качественно согласуется с анализом экспериментальных данных (табл. 1), приведенным выше.

Точка максимума свидетельствует о том, что прокаленный сорбент наиболее эффективен при небольших концентрациях ионов аммония в растворе, которые наблюдаются в реальных сточных водах.

Максимум эффективности очистки также получен нами при исследовании прокаленного сорбента по извлечению нефтепродуктов из модельных водных растворов [26]. Аналогичная закономерность получена зарубежными исследователями в работе [18] при удалении из раствора ионов аммония анальцизом, активированным щелочью; в качестве сорбента — 5 г сорбента на 1 дм^3 .

Рассмотрим вопрос наличия максимума эффективности извлечения. При статической сорбции в усло-

виях термодинамического равновесия при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ равновесной величине адсорбции A_e соответствует определенная равновесная концентрация адсорбива в растворе c_e , причем данная зависимость является нелинейной. Согласно экспериментальным данным, скорость роста A_e убывает с увеличением c_e и стремится к 0. При $m = \text{const}$ и $V = \text{const}$ рост c_0 приводит к увеличению c_e ; эта зависимость при малых концентрациях c_0 также нелинейна. Число центров адсорбции в каждом эксперименте постоянно при $m = \text{const}$. При заполнении пор сорбента раствором на центрах адсорбции размещены как NH_4^+ -ионы, так и молекулы воды. Если центров адсорбции много, а NH_4^+ -ионов мало, то это не означает, что все NH_4^+ -ионы будут извлечены сорбентом, так как их концентрации в объеме раствора, удерживаемого в порах сорбента, и в наружном растворе являются равновесными. Если NH_4^+ -ионов намного больше, чем центров адсорбции, то не все центры адсорбции будут заняты ими, часть центров будет занята молекулами воды, т. е. достичь эффективность извлечения в 100% при статической сорбции в условиях термодинамического равновесия невозможно.

Наличие максимума эффективности извлечения при малых концентрациях NH_4^+ -ионов можно объяснить физико-химическими свойствами сорбента и адсорбата, а также энергией взаимодействия между центром адсорбции и адсорбатом, которые оказывают воздействие на термодинамическое равновесие в системе ионы аммония—прокаленный сорбент. Для полного объяснения максимума эффективности очистки при некоторых концентрациях адсорбива необходимо обобщить значительное количество экспериментальных данных по различным сорбентам и адсорбатам.

Трехпараметрические изотермы адсорбции

Рассмотрим трехпараметрические изотермы адсорбции Редлиха—Петерсона и Ленгмюра—Фрейндлиха, сочетающие в себе моно- и полимолекулярную адсорбцию.

Изотерма Редлиха—Петерсона имеет вид [22]

$$A_e = \frac{Ac_e}{1 + Bc_e^\beta}, \quad (13)$$

где A , B , β — константы Редлиха—Петерсона.

Для поиска констант уравнение Редлиха—Петерсона (13) преобразуем к виду

$$\frac{c_e}{A_e} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}c_e^\beta. \quad (14)$$

Таблица 4
 Расчетные значения равновесной величины адсорбции A_e , начальной концентрации адсорбции c_0 , коэффициента распределения K_d (константы физической адсорбции) и эффективности извлечения E ионов аммония фазового равновесия

c_e $\text{МГ} \cdot \text{дм}^{-3}$	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндалиха			Изотерма Гемкина			Изотерма Еловича		
	A_e $\text{МГ} \cdot \text{Г}^{-1}$	c_0 $\text{МГ} \cdot \text{дм}^{-3}$	K_d $\text{дм}^3 \cdot \text{Г}^{-1}$	$E, \%$	A_e $\text{МГ} \cdot \text{Г}^{-1}$	c_0 $\text{МГ} \cdot \text{дм}^{-3}$	K_d $\text{дм}^3 \cdot \text{Г}^{-1}$	$E, \%$	A_e $\text{МГ} \cdot \text{Г}^{-1}$	c_0 $\text{МГ} \cdot \text{дм}^{-3}$	K_d $\text{дм}^3 \cdot \text{Г}^{-1}$	$E, \%$
0.3	0.0324	3.52	0.1078	91.91	0.0977	10.06	0.3258	97.17	0.0235	2.64	0.0785	89.21
0.5	0.0529	5.77	0.1059	91.77	0.1203	12.51	0.2407	96.20	0.1053	11.01	0.2107	95.69
1	0.1013	11.08	0.1013	91.43	0.1596	16.91	0.1596	94.39	0.2163	22.58	0.2163	95.80
5	0.3761	42.36	0.0752	88.79	0.3075	35.49	0.0615	86.63	0.4740	52.14	0.0948	90.90
10	0.5691	66.40	0.0569	85.70	0.4078	50.27	0.0408	81.11	0.5849	67.99	0.0585	86.04
20	0.7655	95.54	0.0383	80.12	0.5408	73.07	0.0270	74.01	0.6959	88.58	0.0348	78.56
30	0.8650	114.98	0.0288	75.23	0.6380	92.28	0.0213	69.14	0.7608	104.57	0.0254	72.76
40	0.9251	130.49	0.0231	70.90	0.7173	109.71	0.0179	65.38	0.8069	118.66	0.0202	68.00
50	0.9654	144.01	0.0193	67.04	0.7856	126.03	0.0157	62.33	0.8426	131.73	0.0169	63.96
60	0.9942	156.38	0.0166	63.57	0.8462	141.58	0.0141	59.77	0.8718	144.14	0.0145	60.48
70	1.0159	168.05	0.0145	60.45	0.9010	156.56	0.0129	57.55	0.8965	156.11	0.0128	57.43
80	1.0328	179.23	0.0129	57.62	0.9514	171.09	0.0119	55.61	0.9179	167.74	0.0115	54.72
90	1.0463	190.08	0.0116	55.05	0.9981	185.26	0.0111	53.88	0.9367	179.12	0.0104	52.30
100	1.0574	200.68	0.0106	52.69	1.0419	199.13	0.0104	52.32	0.9536	190.30	0.0095	50.11
120	1.0745	221.37	0.0090	48.54	1.1222	226.15	0.0094	49.62	0.9828	212.21	0.0082	46.31
140	1.0870	241.61	0.0078	44.99	1.1950	252.41	0.0085	47.34	1.0075	233.66	0.0072	43.12
160	1.0966	261.56	0.0069	41.92	1.2618	278.08	0.0079	45.37	1.0288	254.79	0.0064	40.38
180	1.1042	281.31	0.0061	39.25	1.3238	303.27	0.0074	43.65	1.0477	275.66	0.0058	38.01
200	1.1103	300.91	0.0056	36.90	1.3819	328.07	0.0069	42.12	1.0646	296.34	0.0053	35.92

Таблица 5
Параметры изотермы Редлиха–Петersonа

Параметр	$\beta = 1$	$\beta = 0.9$	$\beta = 0.8$	$\beta = 0.7$
$A, \text{дм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.1109	0.1474	0.2467	1.6846
$B, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1}$	0.0949	0.2139	0.6072	7.0354
R^2	0.9918	0.9965	0.9985	0.9965

Линейные зависимости построены в координатах $c_e/A_e = f(c_e^\beta)$ при изменении параметра β от 0.7 до 1.0 [22]. Найденные параметры изотермы Редлиха–Петersonа приведены в табл. 5. При $\beta = 1.0$ уравнение (13) переходит в уравнение Ленгмюра (5), где параметр A можно представить как произведение $A = A_{\max}B$ ($B = k_L$) для случая, когда $B > 0$.

Лучшее согласование расчетных и экспериментальных данных достигнуто при $\beta = 0.8$ (рис. 3). Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0.9985$.

Изотерма Ленгмюра–Фрейндлиха имеет вид [22]

$$A_e = \frac{(A_{\text{mLF}} k_{\text{LF}} c_e)^\beta}{1 + (k_{\text{LF}} c_e)^\beta}, \quad (15)$$

где A_{mLF} , k_{LF} , β — константы Ленгмюра–Фрейндлиха.

Для поиска констант уравнение Ленгмюра–Фрейндлиха (15) преобразуем к виду

$$\frac{c_e^\beta}{A_e} = \frac{1}{A_{\text{mLF}} k_{\text{LF}}^\beta} + \frac{1}{A_{\text{mLF}}} c_e^\beta. \quad (16)$$

Линейные зависимости построены в координатах $c_e^\beta/A_e = f(c_e)$ при изменении параметра β от 0.5 до 1.0. Параметры изотермы Ленгмюра–Фрейндлиха приведены в табл. 6. При $\beta = 1.0$ уравнение (15) переходит в уравнение Ленгмюра.

Лучшее согласование, на наш взгляд, достигнуто при $\beta = 0.6$ (рис. 4) при коэффициенте детерминации $R^2 = 0.8686$, несмотря на то что при $\beta = 1.0$ коэффициент детерминации составил $R^2 = 0.9918$.

Для обеих изотерм аналогично проведен расчет коэффициента распределения K_d : при $\beta = 0.8$ для изотермы Редлиха–Петersonа и при $\beta = 0.6$ для изо-

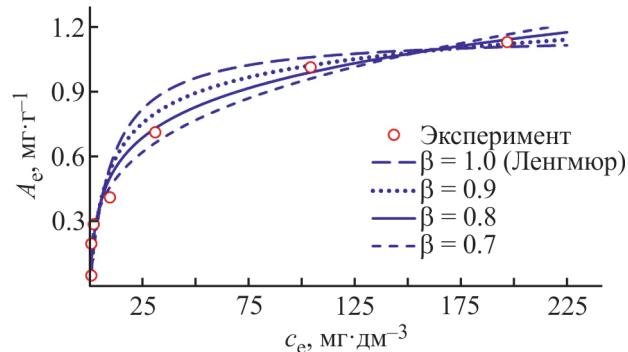


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по изотерме Редлиха–Петersonа (линии — расчетные данные).

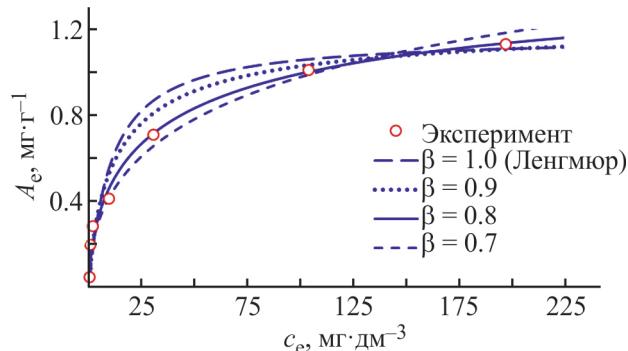


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по изотерме Ленгмюра–Фрейндлиха (линии — расчетные данные).

термы Ленгмюра–Фрейндлиха (рис. 5). В области малых концентраций ионов аммония от 0 до 30 мг·дм⁻³ функция $K_d = f(c_0)$ является монотонно убывающей и не имеет экстремума для обеих трехпараметрических

Таблица 6
Параметры изотермы Ленгмюра–Фрейндлиха

Параметр	$\beta = 1.0$	$\beta = 0.8$	$\beta = 0.6$	$\beta = 0.5$
$A_{\text{mLF}}, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	1.1688	1.2430	1.5896	2.4848
$k_{\text{LF}}, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1}$	0.0949	0.0720	0.0236	0.0042
R^2	0.9918	0.9841	0.8686	0.4013

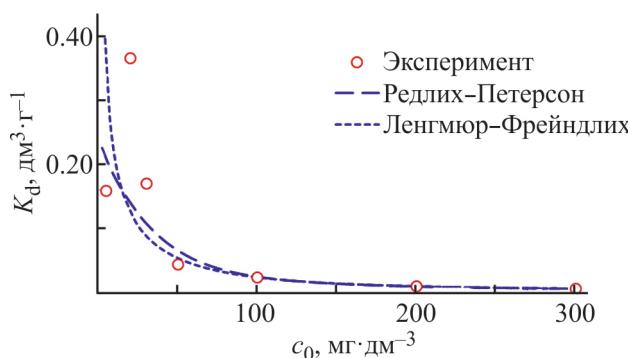


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и расчетных данных зависимости коэффициента распределения K_d от начальной концентрации c_0 ионов аммония в растворе по трехпараметрическим изотермам адсорбции (линии — расчетные данные).

изотерм адсорбции, что не отвечает экспериментальным данным.

По результатам исследований можно сделать вывод, что прокаленный сорбент характеризуется мономолекулярной адсорбцией. Удовлетворительное описание зависимости $A_e = f(c_e)$ получено по двухпараметрическим изотермам Темкина и Еловича и трехпараметрическим Редлиха–Петерсона и Ленгмюра–Фрейндлиха.

Таким образом, кривые, построенные с использованием двухпараметрических изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Еловича и трехпараметрических Редлиха–Петерсона и Ленгмюра–Фрейндлиха, являются монотонно убывающими функциями, которые прогнозируют высокую эффективность очистки раствора от ионов аммония при малых их концентрациях в исходном растворе, что не всегда согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными [18, 19].

Авторами предпочтение отдано изотерме Темкина, качественно верно прогнозирующей зависимость коэффициента распределения K_d и эффективность извлечения E ионов аммония из раствора от начальной концентрации ионов аммония c_0 в растворе.

Неоднородность поверхности адсорбента обусловлена наличием различных химических элементов в золошлаке Новочеркасской ГРЭС. Кроме того, адсорбент является пористым, т. е. структура слоя частицы сорбента как по ее толщине, так и по наружной и внутриворовой поверхности также имеет неодинаковый химический состав, что приводит к наличию адсорбционных центров с различной энергией адсорбции.

Выходы

Подтверждена возможность использования сорбента на основе золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики для удаления ионов аммония из производственных сточных вод. Экспериментальная зависимость коэффициента распределения (константы фазового равновесия) K_d от начальной концентрации ионов аммония в растворе c_0 имеет точку максимума при дозе сорбента 5 г на 50 см³ раствора и концентрации адсорбтива в растворе 20 мг·дм⁻³. Расчетная кривая $K_d = f(c_0) = A_e/c_e$, построенная при вычислении сорбционной емкости A_e по изотерме Темкина, также характеризуется точкой максимума. Предпочтение отдано изотерме Темкина, описывающей мономолекулярную адсорбцию.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/57 (грант КНФ, № гос. регистрации 122101000007-2).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Короткова Т. Г., д.т.н., доцент, проф.
Scopus Author ID 56195415000
ResearcherID AAQ-3126-2021
SPIN-код РИНЦ 3212-7120
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Закюкина Алина Маратовна
Scopus Author ID 57208885358
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9879-531X>
Бушумов Святослав Андреевич
Scopus Author ID 57192814144
SPIN-код РИНЦ 9871-2551
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Список литературы

- [1] Грузинов В. М., Дьяков Н. Н., Мезенцева И. В., Мальченко Ю. А., Жохова Н. В., Коршенко А. Н. Источники загрязнения прибрежных вод Севастопольского района // Океанология. 2019. Т. 59. № 4. С. 579–590.
<https://doi.org/10.31857/S0030-1574594579-590>

- [2] Ашихмина Т. Я., Скугорева С. Г., Адамович Т. А., Товстик Е. В. Оценка состояния поверхностных вод объектов в районе полигона захоронения ядохимикатов // Теорет. и прикл. экология. 2021. № 1. С. 104–111.
<https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-104-111> [Ashikhmina T. YA., Skugoreva S. G., Adamovich T. A., Tovstik E. V. Assessment of the state of surface water bodies in the area of the landfill for pesticides // Theoret. Appl. Ecology. 2021. N 1. P. 104–111. [https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-104-111\].](https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-104-111)
- [3] Gupta V. K., Sadegh H., Yari M., Shahryari Ghoshekandi R., Maazinejad B., Chahardor M. Removal of ammonium ions from wastewater. A short review in development of efficient methods // Global J. of Environmental Science and Management (GJESM). 2015. V. 1. N 2. P. 149–158.
<https://doi.org/10.7508/gjesm.2015.02.007>
- [4] Seruga P., Krzywonos M., Pyżanowska J., Urbanowska A., Pawlak-Kruczek H., Niedźwiecki Ł. Removal of ammonia from the municipal waste treatment effluents using natural minerals // Molecules. 2019. V. 24. P. 3633.
<https://doi.org/10.3390/molecules24203633>
- [5] Kotowska U., Włodarczyk T., Witkowska-Walczak B., Baranowski P., Ślawiński C. Wastewater purification by muck soil and willow (*salix americana*) // Polish J. Environ. Stud. 2009. V. 18. N 2. P. 305–312.
<https://www.researchgate.net/publication/286112350>
- [6] Myllymäki P., Pesonen J., Nurmesniemi E.-T., Romar H., Tynjälä P., Hu T., Lassi U. The use of industrial waste materials for the simultaneous removal of ammonium nitrogen and phosphate from the anaerobic digestion reject water // Waste and Biomass Valorization. 2020. V. 11. P. 4013–4024.
<https://doi.org/10.1007/s12649-019-00724-8>
- [7] Grace M. A., Clifford E., Healy M. G. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes // J. Cleaner Prod. 2016. V. 137. P. 788–802.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.113>
- [8] Федорова Н. В., Шафорост Д. А., Кривобок Е. А. О возможности использования золошлаковых отходов угольных электростанций Ростовской области в качестве углеродсодержащих сорбентов // Экология пром. пр-ва. 2016. № 1 (93). С. 20–24.
<https://www.elibrary.ru/waahob>
- [9] Черенцова А. А. Эколого-технологическая оценка состава и свойств золошлаковых отходов на примере Хабаровской ТЭЦ-3 // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. 2014. Т. 19. № 5. С. 1733–1736. <https://www.elibrary.ru/smocax>
- [10] Хантургаева Г. И., Ширеторова В. Г. Утилизация летучей золы энергетических углей // Актуальные вопросы безопасности в техносфере. Материалы 7-й Всерос. науч.-практ. конф., посвящ. 50-летию ВСГУТУ (25–30 июня 2012 г.). ВСГУТУ. Улан-Удэ, 2013. С. 29–33. https://lib.esstu.ru/cgi-bin/irbis64r_123/cgiirbis_64.exe?LNG=&P21DBN=KONF&I21DBN=KONF_PRINT&S21FMT=fullw_print&C21COM=F&Z21MFN=482
- [11] Косарев А. С., Смолов В. А., Скориков А. В. Оценка возможности использования золошлаковых отходов теплоэнергетики при производстве гранулированного пористого заполнителя для легких бетонов и теплоизоляционных засыпок // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Техн. науки. 2018. № 4. С. 111–117.
<http://dx.doi.org/10.17213/0321-2653-2018-4-111-117>
- [12] Korotkova T. G., Bushumov S. A., Ksandopulo S. Yu., Istoshina N. Yu. Determination of the hazard class of ash-and-slag from a thermal power plant accumulated on ash dumps under the scheme hydraulic ash removal // Int. J. Mechanical Eng. Technol. (IJMET). 2018. V. 9. N 10. P. 715–723.
<https://www.elibrary.ru/yloqpr>
- [13] Bushumov S. A., Korotkova T. G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal // RASĀYAN J. Chem. 2020. V. 13. N 3. P. 1619–1626.
<https://doi.org/10.31788/RJC.2020.1335454>
- [14] Короткова Т. Г., Заколюкина А. М., Бушумов С. А. Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2023. Т. 13. № 2. С. 291–303. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>
- [15] Taherian M., Maleki A., Zolghadri S., Yousefnia H., Shiri-Yekta Z., Sarfi S., Aghayan H., Momenzadeh S. Distribution coefficient of nickel on alluvium soil of anarak nuclear repository in iran // J. Nuclear Research and Applications. 2022. V. 2. N 3. P. 34–41.
<https://doi.org/10.24200/jon.2022.1025>
- [16] Boopathy R., Karthikeyan S., Mandal A. B., Sekaran G. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies // Environ. Sci. Pollution Research. 2012. V. 20. N 1. P. 533–542.
<https://doi.org/10.1007/s11356-012-0911-3>
- [17] Zhang L. Y., Zhang H. Y., Guo W., Tian Y. L. Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: Slag, honeycomb-cinder and coal gangue // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2013. V. 10. N 6. P. 1309–1318.
<https://doi.org/10.1007/s13762-012-0168-x>
- [18] Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J., Tuomikoski S., Hu T., Lassi U., Kangas T. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent // Chem Eng. 2023. V. 7. N 1. Article 5.
<https://doi.org/10.3390/chemengineering7010005>

- [19] Zhao Y., Luan H., Yang B., Li Z., Song M., Li B., Tang X. Adsorption of low-concentration ammonia nitrogen from water on alkali-modified coal fly ash: Characterization and mechanism // Water. 2023. V. 15. N 5. Article 956. <https://doi.org/10.3390/w15050956>
- [20] Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters // J. Hazard. Mater. 2007. V. 147. N 1–2. P. 381–394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>
- [21] Ji X. D., Zhang M. L., Ke Y. Y., Song Y. C. Simultaneous immobilization of ammonium and phosphate from aqueous solution using zeolites synthesized from fly ashes // Water Sci. Technol. 2013. V. 67. N 6. P. 1324–1331. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.690>
- [22] Musah M., Azez Y., Mathew J. T., Umar M. T., Abdulhamid Z., Muhammad A. I. Adsorption kinetics and isotherm models: A review // Caliphate J. Sci. Technol (CaJoST). 2022. N 1. P. 20–26. <https://dx.doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>
- [23] Benmessaoud A., Nibou D., Mekatel El Hadj, Amokrane S. A comparative study of the linear and non-linear methods for determination of the optimum equilibrium isotherm for adsorption of Pb^{2+} ions onto Algerian treated clay // Iranian J. Chem. Chem. Eng. 2020. V. 39. N 4. P. 153–171. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2019.35116>
- [24] Olasehinde E. F., Abegunde S. M., Adebayo M. A. Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies of methylene blue dye removal using *Raphia taedigera* seed activated carbon // Caspian J. Environ. Sci. 2020. V. 18. N 4. P. 329–344. <https://doi.org/10.22124/cjes.2020.4279>
- [25] Кинякин В. Н., Милевская Ю. С. Некоторые предостережения по проверке качества модели регрессии с помощью коэффициента детерминации // Вестн. Москов. ун-та МВД России. 2014. № 8. С. 200–204. <https://www.elibrary.ru/smdr>
- [26] Короткова Т. Г., Бушумов С. А. Статическая сорбция нефтепродуктов сорбентом из золошлаковых отходов теплоэнергетики // Хим. технология. 2023. Т. 24. № 11. С. 423–431 <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА

© А. В. Маркелов^{1,2}, Ю. П. Осадчий³

¹ Ярославский государственный технический университет (ЯГТУ),
150023, г. Ярославль, Московский пр., д. 88

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

³ Ивановский государственный политехнический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 21
E-mail: aleksandr203.37@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 декабря 2024 г.

После доработки 27 декабря 2024 г.

Принята к публикации 27 декабря 2024 г.

Исследован процесс регенерации отработанных моторных масел с использованием ультрафильтрационных полимерных мембранных на основе фторопласта. Показано, что на сопротивление массопереносу через мембрану в процессе ультрафильтрации отработанных моторных масел оказывает значительное влияние концентрирование в примембранным слое задерживаемых продуктов деструкции масла. В результате проведенных экспериментов была определена зависимость сопротивления концентрационной поляризации от времени. Полученная эмпирическая зависимость использовалась для численно-аналитического решения задачи по определению удельной производительности мембран и концентрации продуктов окисления масла в питающем резервуаре. Верификация модели путем сравнения экспериментальных и расчетных значений концентрации примесей показала погрешность не более 5%, а удельной производительности — в пределах 10–15%. Данный подход можно использовать для определения периодичности профилактических воздействий по восстановлению проницаемости мембранных в инженерных расчетах подобных баромембранных аппаратов.

Ключевые слова: отработанное моторное масло; ультрафильтрация; полимерные мембранны; концентрационная и гелевая поляризация; моделирование

DOI: 10.31857/S0044461824110070; EDN: PTNOLY

Российский рынок отработанных моторных масел (ОММ) является самым крупным в Европе. По разным оценкам, объем подобных отходов составляет около 1 млн тонн [1]. В Российской Федерации глубокой переработке подвергаются около 15–25% от собранного объема отработанных моторных масел [1], а основным методом утилизации является их сжигание [1], в то время как в странах ЕС и США этот показатель составляет 50–75% [2, 3].

В процессе эксплуатации в моторных маслах накапливаются продукты деструкции, связанные с их разложением, окислением, полимеризацией, конденсацией углеводородов, разбавлением топливом и водой. В результате протекания комплекса процессов старения образуются вязкие высокомолекулярные асфальто-смолистые соединения, соли, кислоты, продукты кокса, сажи в виде взвешенных частиц, а также механические примеси [4]. Однако отработанные

масла в своем составе содержат от 70 до 80% ценно-го базового сырья, которое целесообразно вернуть в производственный цикл [4].

Методы очистки ОММ основаны на физических, физико-химических, химических и комбинированных процессах. Физические и физико-химические методы хорошо удаляют взвешенные частицы размером от 1 до 100 мкм [5, 6], химические методы позволяют отделить асфальто-смолистые и другие высокомолекулярные продукты окисления [7, 8], но имеют ряд существенных недостатков, основные из которых — это высокие затраты энергии и образование опасных трудноутилизируемых отходов, например кислых гудронов [9].

На современном этапе развития технологии пред-ставляется возможным использовать для регенерации отработанных моторных масел мембранные техноло-гии, которые малоотходны, не требуют использования химических реагентов, низкоэнергозатратны, компактны в аппаратурном оформлении [10] и позволяют отделять как взвешенные коллоидные частицы, так и вязкие продукты окисления. Однако в процессе мембранных разделений на поверхности фильтров происходит повышение концентрации указанных веществ, что ухудшает эффективность процесса [11]. Для уменьшения влияния концентрационной поляризации на процесс ультрафильтрации жидких сред используется ряд технологических решений (определенные гидродинамические режимы [12], волновое облучение [1], коагуляция [13], комбинированное воздействие [12] и др.).

Один из подходов к описанию процессов ультра-фильтрации основан на методе последовательных сопротивлений [14, 15]. Основой данной модели яв-ляется закон Дарси [16]:

$$u = \frac{k}{\eta} \text{grad} p, \quad (1)$$

где p — внешнее давление (Па), η — коэффициент динамической вязкости (Па·с), k — коэффициент проницаемости материала фильтра (м^2), u — скорость фильтрата через проницаемую перегородку ($\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$).

Из уравнения (1) следует, что скорость потока через фильтр прямо пропорциональна градиенту дав-ления и обратно пропорциональна гидравлическому сопротивлению через него.

Суммарное гидравлическое сопротивление (рис. 1) определяется по выражению [17]

$$R_{\Sigma} = R_m + R_p + R_a + R_{cp} = R_m + R_t, \quad (2)$$

где R_m , R_p , R_a , R_{cp} , R_t — типы сопротивлений массопе-реносу в процессе ультрафильтрации соответственно: мембранные, перекрытия пор, адсорбции, повышенной концентрации растворенных веществ, суммарные гидравлические сопротивления без учета сопротивления самой мембранны (м^{-1}).

Удельную производительность мембранны G , $\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, можно найти по выражению [17].

$$G = \frac{\Delta p}{\eta R_{\Sigma}}, \quad (3)$$

где Δp — перепад давления на мембране (Па).

В результате анализа экспериментальных данных при тупиковой фильтрации был сделан вывод о том, что механизм изменения общего гидравлического сопротивления происходит под действием параллель-ных процессов: полное или частичное закупорива-

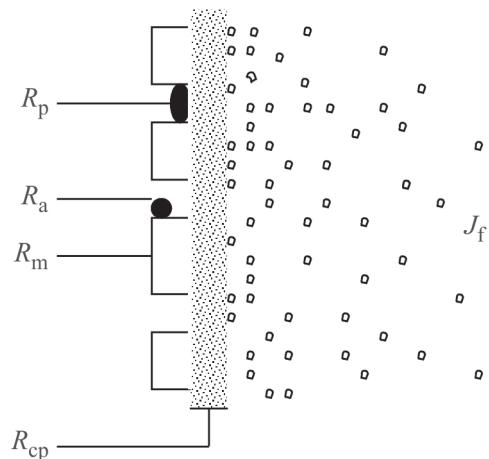


Рис. 1. Различные типы сопротивлений массопереносу через мембрану.

R_p — перекрывание пор, R_a — адсорбция, R_m — мембрана, R_{cp} — слой повышенной концентрации растворенных веществ.

ние пор, постепенное закупоривание с образованием осадка и др. [14, 15].

Цель исследования — разработка методик для инженерного расчета и проектирования баромембранных аппаратов для ультрафильтрации ОММ с использованием трубчатого мембранных модуля проточного типа, которые основаны на подходе последовательных сопротивлений.

Задачи теоретического и экспериментального характера:

— определить гидравлические сопротивления мембранны и слоя повышенной концентрации асфальто-смолистых веществ у ее поверхности;

— определить концентрацию асфальто-смолистых примесей (дисперсной фазы) в резервуаре с исходным ОММ в зависимости от времени ведения процесса разделения в режиме рецикла;

— разработать численно-аналитическую модель изменения удельной производительности процесса разделения;

— провести верификацию полученной модели.

Экспериментальная часть

Разделяемой средой являлось отработанное моторное масло марки Лукойл Luxe 5W40 с содержанием

вязких продуктов окисления — асфальто-смолистых соединений 5–7 мас%. В качестве ультрафильтров использовались трубчатые ультрафильтрационные мембранны на основе фторопласта Ф-42Л марки УФФК (ЗАО НТЦ «Владипор»).

Очистка отработанных моторных масел осуществлялась на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 2.

Перед ультрафильтрацией оно подвергалось предварительной очистке от механических частиц размером более 5 мкм и воды на центробежном сепараторе. Полученный раствор из резервуара 1 насосом подавался в трубчатую одноканальную мембранны ячейку. При этом пермеат (очищенное масло) отводился в мерный стакан, а концентрат (асфальто-смолистые вещества) возвращались в резервуар, и цикл повторялся.

Ультрафильтрация отработанных моторных масел проводилась при следующих наиболее эффективных рабочих режимах [13]: давление над мембранный $\Delta p = 0.4$ МПа, температура раствора $t = 353$ К, скорость входящего потока в трубчатую мембранны $\mathfrak{U} = 5$ м·с⁻¹.

Поток разделяемого раствора проходит трубчатый мембранный модуль за 0.12 с, а общее время разделения составляет $36 \cdot 10^2$ с. Таким образом, весь процесс разделения разбивается на 30 000 циклов по

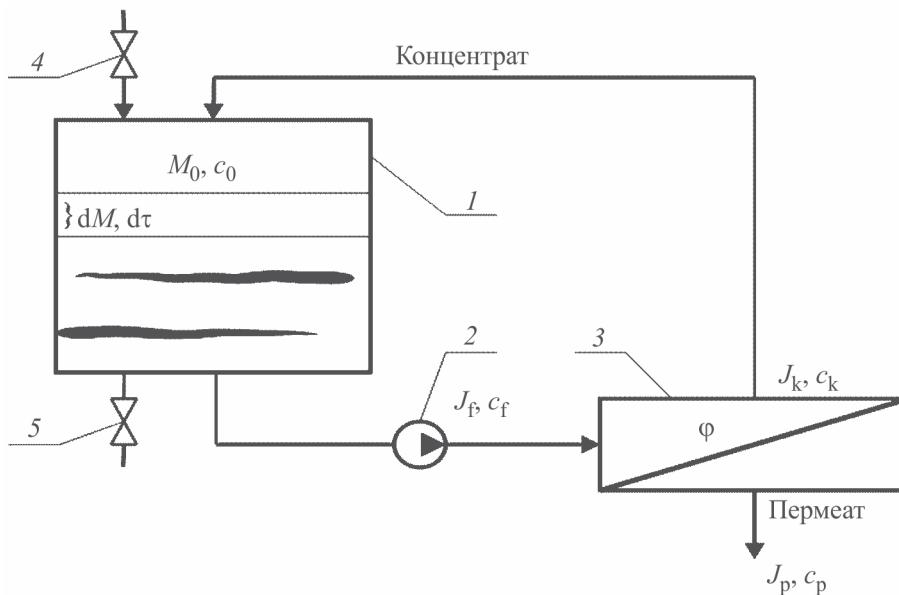


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторной установки.

1 — резервуар с ОММ, 2 — насос, 3 — трубчатый мембранный модуль, 4 — вентиль для заполнения резервуара, 5 — вентиль для отвода концентратного потока.

M_0, c_0 — масса (кг) и концентрация примесей в потоке отработанного масла в резервуаре (кг·кг⁻¹) в начальный момент времени при $\tau = 0$; J_f, J_k, J_p — соответственно массовые расходы масла на входе в мембранный модуль, в концентрате и пермеате (кг·с⁻¹); c_f, c_k, c_p — соответственно массовые концентрации вредных примесей в потоках масла на входе в мембранный модуль, в концентрате и пермеате; φ — коэффициент селективности; dM — изменение массы масла в резервуаре за единицу времени $d\tau$.

0.12 с каждый. Через каждые 3000 циклов был произведен анализ пробы раствора в исходном резервуаре. Определяли концентрацию асфальто-смолистых примесей стандартным гравиметрическим методом с добавлением осадителя — эфир петролейный с температурным пределом перегонки 40–70°C, химически чистый 95 об% производства АО «Экос-1» — и стабилизатора — толуол чистый 99.8 мас% для анализа в нефтехимической промышленности производства АО «Экос-1». Коэффициент динамической вязкости определяли на ротационном вискозиметре LVT-2C (PingXuan).

Удельную производительность мембранны определяли объемом пермеата V , получаемого с единицы рабочей поверхности мембранны F_m в единицу времени τ . Объем пермеата определяли с помощью мерного стакана, время — секундомером.

Гидравлическое сопротивление мембранны R_m было определено предварительно на чистом масле той же марки после выхода удельной производительности мембранны G_0 на плато (рис. 3) по выражению (4) и составляло $7 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-1}$.

$$R_m = \frac{\Delta p}{G_0 \eta_0}, \quad (4)$$

где G_0 — удельная производительность мембранны по чистому маслу ($\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), η_0 — коэффициент динамической вязкости чистого масла при температуре $t = 353 \text{ K}$, $\eta_0 = 16 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Гидравлические сопротивления слоя повышенной концентрации асфальто-смолистых примесей на поверхности мембранны R_t можно найти, используя формулу (3) после экспериментального определения удельной проницаемости G отработанных моторных масел и гидравлического сопротивления мембранны R_m (5).

$$R_t = \frac{\Delta p}{G \eta} - R_m. \quad (5)$$

Данный подход широко используется для подобных расчетов при исследовании баромембранных процессов разделения водных растворов [18].

Различия заключаются в том, что для определения сопротивления самой мембранны используется дистиллированная вода, поскольку она наиболее близка по своим вязкостно-температурным свойствам к пермеату. В нашем случае сопротивление мембранны рассчитывается по чистому моторному маслу, так как оно не содержит асфальто-смолистых продуктов деструкции, образующих концентрационную поляризацию в примембранным слое потока, и оно наиболее близко по коэффициенту динамической вязкости к пермеату.

Численно-аналитическая модель изменения удельной производительности процесса разделения отработанных моторных масел. При решении поставленной задачи были приняты следующие допущения: подача насоса принимается постоянной; в исходном резервуаре режим идеального смещивания; режим течения разделяемой жидкости ламинарный; мембранный модуль является аппаратом идеального вытеснения.

Численно-аналитическая модель строится на системе дифференциальных уравнений: баланса массовых расходов по растворителю в исходном резервуаре 6, баланса массовых расходов по асфальто-смолистым примесям в исходном резервуаре 7, материально-го баланса мембранным модуля по асфальто-смолистым примесям 8, а также на уравнении материального баланса входящего потока в мембранным модуле 9.

$$dM = -J_f d\tau + J_k d\tau, \quad (6)$$

$$d(Mc_f) = -J_f c_f d\tau + J_k c_k d\tau, \quad (7)$$

$$c_f dM + M dc_f = -J_p c_p d\tau + J_k c_k d\tau, \quad (8)$$

$$J_f = J_k + J_p \quad (9)$$

при начальных условиях

$$M(0) = M_0 \text{ и } \tau(0) = 0. \quad (10)$$

Разделяемый поток масла проходит через мембранный модуль и возвращается в резервуар. Для первого цикла циркуляции уравнение материального баланса по асфальто-смолистым примесям описывается уравнением (11). Из литературы [19] извест-

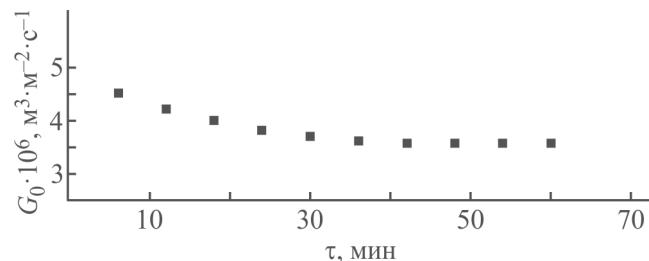


Рис. 3. Удельная производительность мембранны УФФК по чистому моторному маслу марки Лукойл Luxe 5W40.

но, что связь между концентрациями примесей в исходном потоке c_f и пермеате c_p определяется коэффициентом наблюдаемой селективности φ (12). С учетом выражений (11) и (12) уравнения (7) и (8) после соответствующих преобразований примут вид (13) и (14).

$$J_f c_f = J_p c_p + J_k c_k, \quad (11)$$

$$\varphi = \frac{c_f - c_p}{c_f}, \quad (12)$$

$$Mdc_f = c_f J_p d\tau - J_p c_f (1 - \varphi) d\tau, \quad (13)$$

$$\frac{dc_f}{d\tau} = \frac{c_f J_p \varphi}{M}. \quad (14)$$

Массовый поток пермеата J_p ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) можно записать в виде уравнения (15). Тогда при подстановке уравнения (15) выражения (13) и (14) преобразуются в выражения (16) и (17).

$$J_p = G \rho F_m, \quad (15)$$

где F_m — полезная площадь мембраны (м^2), ρ — плотность разделяемой жидкости ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

$$\frac{dM}{d\tau} = -G \rho F_m, \quad (16)$$

$$\frac{dc_f}{d\tau} = \frac{c_f G \rho F_m \varphi}{M}. \quad (17)$$

В процессе проведения экспериментов по очистке ОММ было установлено (рис. 4), что суммарное гидравлическое сопротивление (рис. 1) на поверхности мембраны R_t (2) изменяется во времени по зависимости, которую можно аппроксимировать линейной функцией (18). Тогда выражение (3) для определения

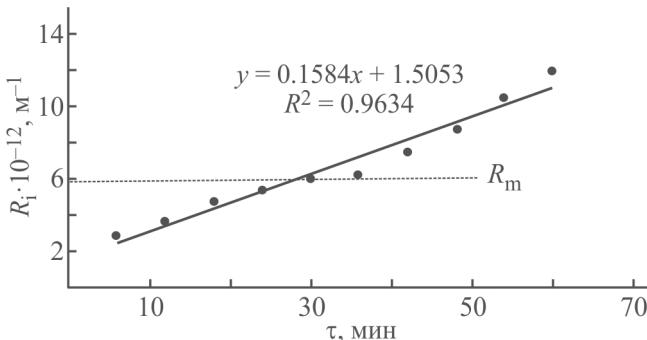


Рис. 4. Изменение гидравлического сопротивления на мембране УФФК в зависимости от времени при $\Delta p = 0.4 \text{ МПа}$, $t = 363 \text{ К}$, $v = 5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

удельной производительности мембранны можно записать в виде уравнения (19).

$$R_t = a\tau + b, \quad (18)$$

где a, b — коэффициенты аппроксимации.

$$G = \frac{\Delta p}{\eta(R_m + a\tau + b)}. \quad (19)$$

Аппроксимация экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволила найти эмпирическую формулу (20) для функции $R_t = f(\tau)$. Формула (20) справедлива для ультрафильтрации отработанного моторного масла через мембрану УФФК при указанных выше рабочих режимах ведения эксперимента. С учетом уравнения (20) выражение (19) по определению удельной производительности мембранны УФФК примет вид (21).

$$R_t = 0.1584\tau + 1.5053, \quad (20)$$

$$G = \frac{\Delta p}{\eta[R_m + (0.1584\tau + 1.5053) \cdot 10^{12}]} \quad (21)$$

С учетом (21) равенства (16) и (17) примут вид

$$\frac{dM}{d\tau} = -F_m \rho \frac{\Delta p}{\eta(R_m + a\tau + b)}, \quad (22)$$

$$\frac{dc_f}{d\tau} = -c_{f_0} F_m \rho \varphi \frac{\Delta p}{M \eta(R_m + a\tau + b)}. \quad (23)$$

Между коэффициентами кинематической v и динамической вязкости η имеется зависимость (24). После разделения переменных и интегрирования уравнение (22) с учетом (24) можно записать в виде (25).

$$\eta = vp, \quad (24)$$

$$M = -\frac{F_m \Delta p}{v} \frac{1}{a} \ln|\alpha\tau + R_m + b| + c_1. \quad (25)$$

При начальных условиях (10) константа интегрирования определяется по выражению (26). Тогда выражение для определения изменения массы разделяемой жидкости в исходном резервуаре примет вид (27).

$$c_1 = M_0 + \frac{F_m \Delta p}{v a} \ln|R_m + b|, \quad (26)$$

$$M = M_0 + \frac{F_m \Delta p}{v a} \ln \left| \frac{R_m + b}{\alpha\tau + R_m + b} \right|. \quad (27)$$

После подстановки выражения (27) в дифференциальное уравнение (23) оно примет вид (28). После разделения переменных интегральное выражение

$$\frac{dc_f}{d\tau} = c_{f_0} F_m \varphi \frac{\Delta p a}{\left[M_0 v a + F_m \Delta p \left(\ln \left| \frac{R_m + b}{a\tau + R_m + b} \right| \right) (a\tau + R_m + b) \right]}, \quad (28)$$

$$c_f = \int c_{f_0} F_m \varphi \frac{\Delta p a}{\left[M_0 v a + F_m \Delta p \left(\ln \left| \frac{R_m + b}{a\tau + R_m + b} \right| \right) (a\tau + R_m + b) \right]} d\tau + c_2. \quad (29)$$

Введем новую переменную (30). Интегрирование уравнения (29) с учетом выражения (30) дает решение первообразной функции в виде (31).

$$Z = \frac{R_m + b}{a\tau + R_m + b}, \quad (30)$$

$$c_f = -\varphi c_{f_0} \ln \left(\frac{F_m \Delta p \ln Z}{M_0 a v} + 1 \right). \quad (31)$$

За один цикл поток разделяемой жидкости проходит через ультрафильтр и поступает в исходный резервуар. Число циклов можно представить в виде выражения (32). Изменение концентрации асфальто-смолистых примесей в резервуаре после каждого цикла можно записать в виде уравнения (33).

$$n = \frac{\tau}{\tau_c}, \quad (32)$$

где τ — общее время концентрирования асфальто-смолистых примесей (мин); τ_c — время цикла, равное одному проходу жидкости через мембранный элемент (мин).

$$c_f^B = \frac{M_0^A - J_f c_f \tau_c + J_k c_k \tau_c}{M_0^M - (J_f q + J_p F_m) \tau_c}, \quad (33)$$

где M_0^A — исходная масса продуктов деструкции в резервуаре (кг), M_0^M — исходная масса ОММ без учета асфальто-смолистых примесей в резервуаре (кг), q — массовая доля чистого масла в исходном потоке.

Для определения отношения массы асфальто-смолистых примесей, содержащихся в резервуаре, к объему жидкости в нем можно использовать выражение

$$c_f^{B'} = \frac{M_0^A - J_f c_f \tau_c + J_k c_k \tau_c}{V_B}, \quad (34)$$

где V_B — объем жидкости в исходном резервуаре (м^3).

для определения концентрации асфальто-смолистых примесей в резервуаре имеет вид (29).

$$\frac{dc_f}{d\tau} = c_{f_0} F_m \varphi \frac{\Delta p a}{\left[M_0 v a + F_m \Delta p \left(\ln \left| \frac{R_m + b}{a\tau + R_m + b} \right| \right) (a\tau + R_m + b) \right]}, \quad (28)$$

$$c_f = \int c_{f_0} F_m \varphi \frac{\Delta p a}{\left[M_0 v a + F_m \Delta p \left(\ln \left| \frac{R_m + b}{a\tau + R_m + b} \right| \right) (a\tau + R_m + b) \right]} d\tau + c_2. \quad (29)$$

Обсуждение результатов

Для верификации полученного численно-аналитического решения задачи по определению изменения производительности в зависимости от роста гидравлического сопротивления производились замеры объема отобранного пермеата и концентрации примесей в исходном резервуаре и сравнение их значений с расчетными (рис. 5, 6).

Анализ графиков на рис. 5 подтверждает адекватность предложенного решения, так как относительная погрешность экспериментальных и расчетных значений концентрации асфальто-смолистых примесей в процессе ультрафильтрации отработанных моторных масел через мембрану УФФК в исходном резервуаре составляет в среднем 3.6%.

Относительная погрешность расчетных и экспериментальных значений удельной производительности не превышает 10% до 120 циклов, или 18 мин ведения процесса разделения отработанных моторных масел. Затем погрешность составляет 10–15% (рис. 6). Данное явление можно объяснить тем, что

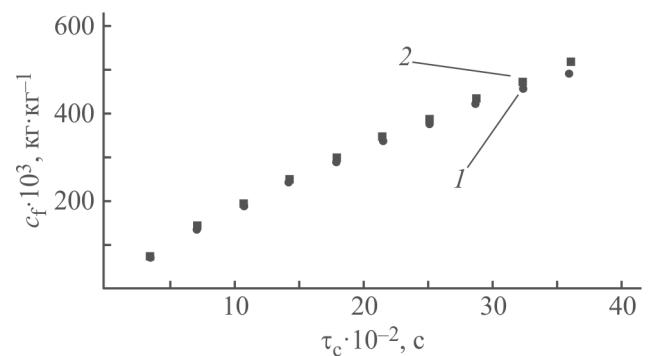


Рис. 5. Изменение концентрации асфальто-смолистых примесей в процессе ультрафильтрации отработанных моторных масел через мембрану УФФК в исходном резервуаре во времени.
1 — экспериментальные данные, 2 — расчетные значения.

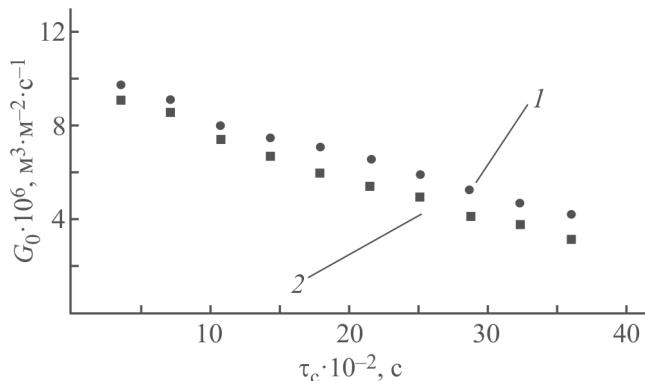


Рис. 6. Изменение удельной производительности мембранны УФФК при ультрафильтрации отработанного моторного масла во времени.

1 — расчетные значения, 2 — экспериментальные данные.

на процесс образования лимитирующего слоя кроме концентрационной поляризации влияет осаждение осадка из потока на поверхность мембранны, которое в данном исследовании не учитывалось.

Выводы

Верификация предложенного численно-аналитического решения показывает возможность применения подхода последовательных сопротивлений при исследовании процесса ультрафильтрации отработанных моторных масел и разработки на ее основе метода инженерного расчета аппаратов по очистке отработанных моторных масел. Модель позволяет определять зависимость падения удельной производительности от времени ведения процесса и обоснованно определить периодичность профилактических мероприятий по регенерации мембранных элементов.

Математическая обработка результатов эксперимента показывает, что основными гидравлическими сопротивлениями массопереноса через мембранны в процессе ультрафильтрации отработанных моторных масел являются концентрационная поляризация и образование осадка на поверхности мембранны.

Введенная новая переменная z может быть интерпретирована как коэффициент, влияющий на изменение производительности процесса ультрафильтрации отработанного моторного масла с учетом образования дополнительного гидравлического сопротивления на поверхности мембранны вследствие образования слоя повышенной концентрации растворенных веществ.

Данный подход может быть использован для различных отработанных вязких нефтепродуктов (транс-

форматорные, гидравлические, трансмиссионные, компрессорные, индустриальные и другие масла), но в каждом конкретном случае необходимо провести ряд экспериментов по определению падения удельной производительности с целью определения коэффициентов аппроксимации точечных значений суммарных гидравлических сопротивлений R_t на поверхности мембранны от времени.

Финансирование работы

Работа выполнена на средства гранта по договору 3642ГС1/60673 от 06.08.2020 Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере».

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Маркелов Александр Владимирович, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7125-6570>

Осадчий Юрий Павлович, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2279-0990>

Список литературы

- [1] Выборнова Т. С., Власова Г. В., Пименов Ю. Т. Очистка минеральных и синтетических моторных масел от механических примесей посредством физических воздействий // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2023. № 2. С. 172–184. <https://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2023-2-172-184>
- [2] Jurny M., Elbourawi M., Zorgani E. Recycling of used engine oil using extraction by single solvent // Am. J. Chem. Eng. 2023. V. 11. N 2. P. 33–38. <https://doi.org/10.11648/j.ajche.20231102.11>
- [3] Pinheiro C. T., Quina M. J., Gando-Ferreira L. M. Management of waste lubricant oil in Europe: A circular economy approach // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2021. V. 51. P. 2015–2050. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1771887>
- [4] Остриков В. В., Афоничев Д. Н., Оробинский В. И., Балабанов В. И. Удаление продуктов старения из работающих моторных масел без их слива из картеров двигателей машин // Химия и технология топлив и масел. 2020. № 3 (619). С. 18–21. <https://www.elibrary.ru/kklsjd>
[Ostrikov V. V., Afonichev D. N., Orobinskii V. I., Balabanov V. I. Removal of aging products from

- working motor oils without draining them from engine crankcases // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2020. V. 56. N 3. P. 347–351.
<https://doi.org/10.1007/s10553-020-01162-2>.
- [5] Sholl D. S., Lively R. P. Seven chemical separations to change the world // Nature. 2016. V. 532. N 7600. P. 435–437. <https://doi.org/doi:10.1038/532435a>
- [6] Картощкин А. П. Концепция сбора и переработки отработанных смазочных масел // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 4 (518). С. 3–5. <https://elibrary.ru/phgvxr?ysclid=m5u00243pb769144386>
[Kartoshkin A. P. The notion of collection and treatment of spent lube oils // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2003. V. 39. N 4. P. 155–158.
[https://doi.org/10.1023/A:1025436609440

\[7\] Mandloi H., Thakur L. S. A Review on recycle of waste lubricant oil and its properties enhancement // Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol. 2023. N 11. P. 4368–4371. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2023.54461>

\[8\] Nissar A., Hanief M., Mir F. Q. Critical retrospection and evaluation of waste engine oil recycling methods // Int. J. Energy Water Resour. 2023. N 7. P. 453–464. <https://doi.org/10.1007/s42108-023-00240-5>

\[9\] Nebesskaya A., Kanateva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A. Polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for separation of used engine oil // Polymers. 2024. V. 16. N 20. ID 2910. <https://doi.org/10.3390/polym16202910>

\[10\] Sarkar S., Datta D., Deepak K. S., Mondal B. K., Das B. Comprehensive investigation of various re-refining technologies of used lubricating oil: A review // J. Mater. Cycles Waste Manag. 2023. N 25. P. 1935–1965.
<https://doi.org/10.1007/s10163-023-01685-w>

\[11\] Markelov A. V., Sokolov A. V. Regeneration of ultrafiltration membranes in the process of separating oil-water systems // ChemChemTech. 2023. V. 66. N 1. P. 114–119.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6718>

\[12\] Markelov A. V., Nebesskaya A. P., Shvorobey Yu. V., Yushkin A. A., Volkov A. V., Volkov V. V. Regeneration of used engine oil with ultra filtration membranes // Processes of Petrochemistry and oil Refining. 2024. N 4. P. 1064–1071.
<https://doi.org/10.62972/1726-4685.2024.4.1064>

\[13\] Федосов С. В., Маркелов А. В., Соколов А. В., Осадчий Ю. П. Коагуляция и ультрафильтрация: гибридный процесс очистки отработанных моторных масел // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 341–350.
<https://doi.org/10.31857/S2218117222050054>
\[Fedosov S. V., Markelov A. V., Sokolov A. V., Osadchy Yu. P. Coagulation and ultrafiltration: A hybrid process for purification of used engine oils // Membranes and Membrane Technologies. 2022. V. 4. N 5. P. 297–305.
<https://doi.org/10.1134/S2517751622050055>\]

\[14\] Wang L., Cao T., Dykstra J. E., Porada S., Biesheuvel P. M., Elimelech M. Salt and water transport in reverse osmosis membranes: Beyond the solution-diffusion model // Environ. Sci. Technol. 2021. V. 55. N 24. P. 16665–16675.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05649>

\[15\] Ho C.-C. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 232. N 2. P. 389–399. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7231>

\[16\] Жужиков В. А. Теория и практика фильтрования суспензий. М.: Химия, 1971. С. 24–41.

\[17\] Waite T. D., Schäfer A. I., Fane A. G., Heuer A. Colloidal fouling of ultrafiltration membranes: Impact of aggregate structure and size // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 212 \(2\). P. 264–274.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.6040>

\[18\] Costa A. R., de Pinho M. N., Elimelech M. Mechanism of colloidal natural organic matter in ultrafiltration // J. Membr. Sci. 2006. V. 281. P. 716–725.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.044>

\[19\] Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. С. 59–61.](https://doi.org/10.1023/A:1025436609440)

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аверкиев И. К. 367
Агабеков В. Е. 554
Агаева М. У. 752
Акчурин Т. К. 764
Алексеев А. А. 114
Алентьев А. Ю. 545
Алентьев Д. А. 504
Алиев А. Ш. 170
Алиев Г. С. 170
Аликина Ю. А. 114
Алсалхи Кусай Ф. 451
Аль-Саммаррайи И. Ш. А. 451
Амирова Л. М. 92
Андреев Е. В. 244
Андреянов Ф. А. 545
Андианова К. А. 92
Антонов С. А. 461
Антонова Н. П. 190, 198
Арисова В. Н. 444
Арутюнов В. С. 294, 470
Аюпова А. Р. 221

Б

Багирова В. Л. 179
Баженова М. А. 680
Базунова М. В. 347
Барская Е. Е. 621
Бекетова А. В. 179
Белых А. Г. 401
Бельжин Е. 14
Бельская О. Б. 4
Бердников Р. А. 354
Беркович А. К. 752
Бермешев М. В. 21, 545
Боброва М. С. 31
Богданов А. И. 444
Богданова Ю. Г. 323
Болдушевский Р. Э. 461
Болдырев Д. В. 52
Борисенко М. С. 77
Борисов С. В. 764
Бороноев М. П. 63
Бочков М. А. 161
Бубис Н. А. 389

Буравов Б. А. 764
Бушумов С. А. 783

В

Ваганов Г. В. 335
Вагин А. А. 77
Ваниев М. А. 444, 764
Веселовская Ж. В. 485
Владимцева И. В. 444
Войтов И. В. 656
Волкова Р. А. 277
Воробьев В. Л. 367
Восмериков С. В. 395

Г

Гаврилюк А. Н. 656
Ганеева Ю. М. 621
Герасименко Е. О. 309
Глазунова М. Г. 148
Гоголишвили В. О. 209
Голомазова Т. А. 198
Голубева М. А. 575
Голубева О. Ю. 114
Горбунов Д. Н. 566
Горшков Н. И. 77
Горьковенко А. Н. 451
Гофман И. В. 233
Гребенкина А. В. 309
Григорьева Т. Ф. 395
Громов Д. Г. 45
Губин А. С. 52
Гусев В. Ю. 209

Д

Девяткина Е. Т. 395
Делягина М. С. 70
Джавадова С. П. 170
Джафарова С. Ф. 170
Диденко А. Л. 335
Довбыш С. И. 277
Должикова В. Д. 323
Дормешкин О. Б. 656
Дроздов В. А. 70
Друзь Ю. И. 401

Дубиняк А. М. 592

Е

Евдокимов А. А. 52
 Евдокимова О. В. 179
 Ежова Н. Н. 317
 Елиманова Г. Г. 161
 Емельянов В. В. 641

Ж

Желтоброхов В. Ф. 444
 Жилин И. А. 367
 Жорник В. И. 395

З

Заболотных С. А. 209
 Зайцев К. В. 504
 Заколюкина А. М. 783
 Захарова Е. М. 221

И

Иванов А. Г. 233
 Иванов Д. В. 148
 Иванова Ю. Ф. 641
 Иванютина Н. Л. 277
 Игнатович Я. С. 554
 Исаев О. Ю. 354
 Исмаилова Р. А. 170
 Исупов Н. Ю. 367

К

Кабарухин В. К. 244
 Каблов В. Ф. 424, 532
 Кажуро И. П. 633
 Казанцев Д. А. 776
 Казанцева И. С. 367
 Калашников А. А. 148
 Калиновская И. В. 495
 Камалов А. М. 335
 Каракин Э. А. 161
 Караканов Э. А. 592
 Кардашева Ю. С. 63, 566, 592
 Карлов С. С. 752
 Карпов Г. О. 21
 Каҳраманова С. Д. 190, 198

Кейбал Н. А. 532

Кириллов А. С. 77
 Клеусов Б. С. 31
 Климов В. В. 444
 Клоков С. В. 582
 Кобелев А. А. 764
 Ковалёва С. А. 395
 Козлов Д. В. 485
 Козлова М. А. 504
 Колбе К. А. 335

Колесникова Е. Е. 438
 Колесниченко Н. В. 317, 438
 Колобов Ю. Р. 294
 Кольцов Н. И. 417
 Конькова Т. В. 31
 Корниенко Н. В. 70
 Короткова Т. Г. 783
 Корчагин Е. П. 45
 Костыро Я. А. 287
 Косулина Т. П. 309
 Котельников С. А. 354
 Кочетков В. Г. 424, 532
 Кошевар В. Д. 633

Крайкин В. А. 221
 Красиков В. Д. 77
 Крюкова Д. А. 424, 532
 Крючков М. Д. 724
 Кудашев С. В. 444
 Кудрявцев В. В. 335
 Кузнецова Л. М. 389
 Кузнецова К. Я. 776
 Куликов Л. А. 592, 680, 724
 Кулинич Н. В. 14
 Курочкин В. Е. 389
 Кустов А. Л. 582
 Кучугурина С. А. 198
 Кушнир А. А. 52

Л

Лавренов А. В. 70
 Лазнев К. В. 554
 Лакиза Н. В. 138
 Лебедев Н. В. 382
 Лебедева О. Е. 540
 Леванова С. В. 641
 Лесневская Н. Б. 382
 Либерман Е. Ю. 31
 Литвиненко Е. В. 382

Литвинова Л. С. 233
 Ломова Н. В. 367
 Лотоцкий М. В. 37, 410
 Лунин А. О. 545
 Луньков С. С. 132
 Людикайнен А. А. 382

М

Макеева Д. А. 680
 Максимов А. Л. 724
 Мальнева 424
 Мангов М. К. 21
 Манкаев Б. Н. 752
 Манохин С. С. 294
 Маркелов А. В. 795
 Мартынов О. Н. 485
 Маталин В. А. 382
 Мацукевич И. В. 14
 Меджидзаде В. А. 170
 Мисин В. М. 614
 Михайлов В. И. 401
 Московских Д. О. 582
 Муллагалиев И. Н. 347
 Мухтарова М. 575
 Мягкова Л. А. 233
 Мякин С. В. 389

Н

Неласов И. В. 294
 Ненашева М. В. 566, 680
 Нестерова А. С. 233
 Нестерова А. С. 335
 Неудачина Л. К. 776
 Нефедова Н. В. 31
 Нечаев А. Н. 244
 Никитин А. В. 294, 470
 Никитина М. М. 138
 Никифоров Р. Ю. 545
 Николаева М. Н. 559
 Никулин С. С. 614
 Никулина Н. С. 614
 Никульшин П. А. 461
 Нилидин Д. А. 444
 Новаков И. А. 764
 Новопольцева О. М. 424, 532
 Ножко В. В. 277
 Нуриев В. Н. 752

О

Обухова Т. К. 317, 438
 Озерский А. В. 294, 470
 Осадчий Ю. П. 795
 Осетрова Л. В. 382
 Остальцова А. Д. 347
 Отнельченко В. В. 294
 Охотникова Е. С. 621

П

Панин А. А. 317
 Патрушев Ю. В. 647
 Пеганова Н. В. 382
 Пестов А. В. 776
 Петрова Ю. С. 776
 Петухов И. Н. 45
 Печилин В. А. 382
 Писарева И. А. 614
 Писарева Т. А. 362, 668
 Письменская А. С. 633
 Повоцкий А. В. 132
 Полицимако И. А. 444
 Попова Е. Н. 233
 Пронченков И. А. 461
 Прохватилова С. С. 190, 198
 Пугачева И. Н. 614
 Пьянова Л. Г. 70

Р

Решетников С. М. 362, 668
 Ризванова А. М. 362
 Рогачев А. А. 554
 Рогачев М. С. 45
 Рогов В. А. 485
 Ролдугина Е. А. 63
 Росляков С. И. 582
 Рязанов Р. М. 45

С

Сабирова Т. М. 451
 Савилов С. В. 582
 Савченко В. И. 470
 Салихов Р. Б. 347
 Салихов Т. Р. 347
 Сафаргалин И. Н. 347
 Сафронов А. П. 138

Светличный В. М. 233

Седанова А. В. 70

Седов И. В. 294, 470

Семенова Н. Е. 198

Синикова Н. А. 566, 592

Ситников П. А. 401

Смирнова Н. В. 335

Смыслов Р. Ю. 233

Соколов Д. В. 592

Соколов П. Э. 764

Сумцов М. А. 268

Суханов П. Т. 52

Т

Тагиев Д. Б. 170

Тарасевич Б. Н. 752

Тарасов Б. П. 37, 410

Тверьянович Ю. С. 132

Терегулов Т. Б. 347

Теренина М. В. 566, 592

Терехова Е. Н. 4

Терзиян Т. В. 138

Тимофеев С. В. 752

Тимофеева В. В. 540

Торлопов М. А. 401

Трофимов А. А. 451

У

Уржумов Д. А. 532

Ф

Фадейкина И. Н. 244

Фазылзянова Г. Р. 621

Фокин В. Н. 37, 410

Фокин И. Г. 294

Фокина Э. Э. 37, 410

Фурсиков П. В. 37, 410

Х

Харанжевский Е. В. 668

Харламов В. О. 444

Харлампиidi Х. Э. 161

Хименко Л. Л. 354

Хорошутин А. В. 592

Ц

Цокур О. С. 309

Ч

Чаусов Ф. Ф. 367

Чурилина Е. В. 614

Ш

Шакиров И. И. 63

Шалыгин А. С. 485

Швець А. А. 268

Шевченко Н. Н. 77

Шевченко О. Г. 401

Шемерянкина Т. Б. 179

Шефер Е. П. 190, 198

Шешковас А. Ж. 485

Шишов М. А. 335

Шкадрецова В. Г. 633

Шмыков А. Ю. 389

Штерн М. Ю. 45

Штерн Ю. И. 45

Шыхалиев Н. И. 170

Э

Эльберт Е. В. 277

Ю

Юдин В. Е. 335

Юмагулова Р. Х. 221

Юн Э. А. 31

Юренков Д. И. 244

Юсупова Т. Н. 621

Я

Ягудин Д. И. 161

Яковлева Е. Ю. 647

Якурнова О. Д. 776

Янгиров Т. А. 221

Ярославцев Н. А. 764

Яшина О. В. 438

**Годовое содержание
Журнала прикладной химии
№ 1–12, 2024 г.**

Журнал прикладной химии, № 1, 2024

Катализ

<i>Терехова Е. Н., Бельская О. Б.</i>	4
Углерод-минеральные материалы из сапропеля как носители для катализаторов гидродехлорирования	4
<i>Мацукевич И. В., Кулинич Н. В., Бельжин Е.</i>	
Мезопористые титанаты магния в процессах фотокатализитического окисления полициклических ароматических углеводородов	14
<i>Карпов Г. О., Мангов М. К., Бермешев М. В.</i>	
Комплексы палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами в аддитивной полимеризации норборнена и его производных	21
<i>Либерман Е. Ю., Боброва М. С., Юн Э. А., Клеусов Б. С., Конькова Т. В., Нефедова Н. В.</i>	
Катализическая активность высокодисперсных твердых растворов $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.10}\text{Me}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me — La, Nd, Gd, в реакции полного окисления метана	31

Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Фокин В. Н., Фурсиков П. В., Фокина Э. Э., Лотоцкий М. В., Тарасов Б. П.</i>	37
Гидрирование интерметаллического соединения TiFe в присутствии твердого раствора водорода $\text{TiFeH}_{\sim 0.1}$	37
<i>Корчагин Е. П., Штерн Ю. И., Петухов И. Н., Громов Д. Г., Штерн М. Ю., Рогачев М. С., Рязанов Р. М.</i>	
Контакты для термоэлементов с барьерными слоями на основе вольфрама	45

Прочие физико-химические процессы

<i>Губин А. С., Суханов П. Т., Кушнир А. А., Евдокимов А. А., Болдырев Д. В.</i>	52
Управление магнитными сорбентами в системах динамического онлайн-концентрирования для эффективного извлечения фенольных ксеноэстрогенов из водных растворов	52

Органический синтез и технология органических производств

<i>Родугина Е. А., Боронеев М. П., Шакиров И. И., Кардашева Ю. С.</i>	63
Гидрирование фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты в присутствии Pd катализатора, нанесенного на мезопористый цирконосиликат	63

Сорбционные и ионообменные процессы

<i>Седанова А. В., Корниенко Н. В., Делягина М. С., Пьянова Л. Г., Дроздов В. А., Лавренов А. В.</i>	70
Совместная адсорбция красителей метиленового синего и метанилового желтого на углеродных сорбентах	70
<i>Кириллов А. С., Вагин А. А., Борисенко М. С., Шевченко Н. Н., Красиков В. Д., Горшков Н. И.</i>	
Сверххшитые полимерные сорбенты, модифицированные 4-винилпиридином: синтез, адсорбционные свойства и применение для выделения полимерной соли цефуроксима в режиме флэш-хроматографии	77

Юбилей

<i>К 75-летию со дня рождения И. А. Новакова</i>	89
--	----

Журнал прикладной химии, № 2, 2024

<i>Андранинова К. А., Амирова Л. М.</i>	
Функционально-градиентные материалы: получение, свойства, применение (обзор)	92
<i>Аликина Ю. А., Алексеев А. А., Голубева О. Ю.</i>	
Геополимерные материалы: проблемы, достижения и перспективы (обзор)	114

Водородные технологии

<i>Тверьянович Ю. С., Поволоцкий А. В., Луньков С. С.</i>	
Эффективность плазмохимического получения водорода из пропана под действием лазерного излучения	132

Сорбционные и ионообменные процессы

<i>Терзян Т. В., Никитина М. М., Лакиза Н. В., Сафонов А. П.</i>	
Сорбенты на основе альгината кальция и смешанного полиакриламида: получение, характеристика, сорбция ионов свинца	138

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Иванов Д. В., Глазунова М. Г., Калашников А. А.</i>	
Структура и свойства фенолоформальдегидных смол, синтезированных при разных содержаниях щелочи в реакционной смеси	148

Катализ

<i>Ягудин Д. И., Карапин Э. А., Бочков М. А., Елиманова Г. Г., Харламтиди Х. Э.</i>	
Палладий, нанесенный на гидротермально модифицированный оксид алюминия: физико-химические и катализитические свойства	161

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

<i>Меджидзаде В. А., Алиев Г. С., Джавадова С. П., Джасфарова С. Ф., Шыхалиев Н. И., Исмаилова Р. А., Алиев А. Ш., Тагиев Д. Б.</i>	
Математическое моделирование процесса электрохимического синтеза тонких пленок Sb_2S_3	170

Журнал прикладной химии, № 3, 2024

Прикладная химия — фармации

<i>Бекетова А. В., Евдокимова О. В., Шемерянкина Т. Б., Багирова В. Л.</i>	
Возможность использования высокоэффективной жидкостной хроматографии для анализа сердечных гликозидов в лекарственных средствах ландыша (обзор)	179

<i>Кахраманова С. Д., Шефер Е. П., Прохватилова С. С., Антонова Н. П.</i>	
Идентификация флавоноидов в горца перечного траве и горца птичьего траве методом тонкослойной хроматографии: разработка методики	190

<i>Шефер Е. П., Антонова Н. П., Семенова Н. Е., Голомазова Т. А., Кахраманова С. Д., Прохватилова С. С., Кучугурина С. А.</i>	
Методы количественного определения действующих веществ в плодах боярышника и препаратах на его основе	198

Сорбционные и ионообменные процессы

Гоголишвили В. О., Гусев В. Ю., Заболотных С. А.

Азопроизводные *n*-сульфаниловой, 3- и 4-аминобензойных кислот с фенолом, *n*-крезолом, нафтолом-1 и -2 как собиратели для флотации сульфидных руд.

209

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Юмагулова Р. Х., Янгиров Т. А., Аюпова А. Р., Захарова Е. М., Крайкин В. А.

Термические свойства сополиариленфталидов и полиариленфталид-стирольных сополимеров

221

Светличный В. М., Нестерова А. С., Мягкова Л. А., Иванов А. Г., Литвинова Л. С., Гофман И. В., Попова Е. Н., Смыслов Р. Ю.

Пленкообразующие композиции на основе растворимых индоло[3,2-*b*]карбазол-полиэтиленгликолей, обладающие фотолюминесцентными свойствами

233

Композиционные материалы

Фадейкина И. Н., Андреев Е. В., Юреков Д. И., Кабарухин В. К., Нечаев А. Н.

Синтез наночастиц серебра для получения гибридных трековых мембран и их дальнейшего использования в качестве сенсорных материалов

244

Журнал прикладной химии, № 4, 2024

Прикладная химия — фармации

Швець А. А., Сумцов М. А.

Влияние конфигурации системы ввода на результаты испытаний методом парофазной газовой хроматографии (сравнительное исследование).

268

Иванютина Н. Л., Довбыш С. И., Ноjsко В. В., Эльберт Е. В., Волкова Р. А.

Оценка устойчивости методики электрофореза в полиакриламидном геле с натрия додецилсульфатом при определении молекулярной массы белков на модели интерферона альфа-2b

277

Костыро Я. А.

Изучение процесса гелеобразования при масштабировании технологии получения лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%»

287

Органический синтез и технология органических производств

Озерский А. В., Отнельченко В. В., Никитин А. В., Фокин И. Г., Арутюнов В. С., Манохин С. С., Неласов И. В., Колобов Ю. Р., Седов И. В.

Влияние состава окислителя на матричную конверсию пропан-бутановой смеси и деградацию фехралевой матрицы.

294

Косулина Т. П., Гребенкина А. В., Цокур О. С., Герасименко Е. О.

Органические вещества в составе отработанных диатомитовых фильтровальных порошков процесса рафинации подсолнечного масла и их применение

309

Катализ

Панин А. А., Обухова Т. К., Ежова Н. Н., Колесниченко Н. В.

Влияние состава сырья и давления на выход С₂-углеводородов в окислительной конверсии метана

317

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Богданова Ю. Г., Должикова В. Д.

Метод измерения краевых углов в оптимизации выбора полимеров при создании функциональных материалов (обзор) 323

Диденко А. Л., Камалов А. М., Шишов М. А., Смирнова Н. В., Колбе К. А., Нестерова А. С., Ваганов Г. В., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В.
Получение пористых электропроводящих композитов на основе сополиуретанимидов и наночастиц графена для клеточных технологий 335

Базунова М. В., Салихов Р. Б., Терегулов Т. Б., Муллагалиев И. Н., Салихов Т. Р., Сафаргалин И. Н., Остальцова А. Д.
Нанокомпозитные тонкоплечевые материалы на основе полисахаридов и наночастиц иодида серебра для использования в сенсорных устройствах 347

Неорганический синтез и технология неорганических производств

Бердников Р. А., Хименко Л. Л., Котельников С. А., Исаев О. Ю.

Модифицирование терморасширенного графита оксидами металлов и оксидом кремния 354

Журнал прикладной химии, № 5, 2024

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

Писарева Т. А., Ризванова А. М., Решетников С. М.

Получение электродного материала с развитой поверхностью и выраженной электроактивностью путем карбонизации скорлупы ореха *Juglans Regia* 362

Жилин И. А., Часов Ф. Ф., Ломова Н. В., Казанцева И. С., Исупов Н. Ю., Воробьев В. Л., Аверкиев И. К.
Влияние медно-цинковых хелатных комплексов нитрило-тристис-метиленфосфоновой кислоты на коррозионно-электрохимическое поведение стали в водной среде 367

Литвиненко Е. В., Лесневская Н. Б., Людикайнен А. А., Маталин В. А., Печилин В. А., Лебедев Н. В.,
Осетрова Л. В., Пеганова Н. В.
Электрохимическое фторирование N-замещенных солей пиридина и морфолина 382

Композиционные материалы

Шмыков А. Ю., Мякин С. В., Кузнецов Л. М., Бубис Н. А., Курочкин В. Е.

Разработка композиционных материалов тонкопленочных функциональных слоев для электромиграционных методов анализа 389

Григорьева Т. Ф., Ковалёва С. А., Девяткина Е. Т., Восмериков С. В., Жорник В. И.
Консолидация механохимически полученного композита HfC/Fe 395

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Белых А. Г., Друж Ю. И., Михайлов В. И., Ситников П. А., Торлопов М. А., Шевченко О. Г.

Флуоресцентные наноматериалы из нанокристаллической целлюлозы 401

Катализ

Фокин В. Н., Фурсиков П. В., Фокина Э. Э., Лотоцкий М. В., Тарасов Б. П.

Гидрирование TiFe в присутствии интерметаллида CeCo₃ как активирующей добавки 410

Физико-химические исследования систем и процессов

Кольцов Н. И.

Динамика химической реакции с кинетикой Марселина–Де Донде в закрытом реакторе 417

Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Крюкова Д. А., Кочетков В. Г., Мальнева А. Д.

Влияние режима обработки микроволокон низкотемпературной плазмой в установке MD-20ST на свойства эластомерных огнестойкозащитных материалов 424

Опечатки и исправления в Журнале прикладной химии, № 4 2024 год 436

Журнал прикладной химии, № 6, 2024

Катализ

Колесникова Е. Е., Обухова Т. К., Яшина О. В., Колесниченко Н. В.

Влияние синтез-газа на каталитические свойства цеолитовых катализаторов конверсии диметилового эфира в низшие олефины 438

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Кудашев С. В., Полицимако И. А., Владимицева И. В., Ваниев М. А., Нилидин Д. А., Арисова В. Н., Богданов А. И., Харламов В. О., Климов В. В., Желтобрюхов В. Ф.

Истирание и биостойкость полиуретанового эластомера, модифицированного полифторированными полиэтиленполиаминалами 444

Аль-Саммаррай И. Ш. А., Горьковенко А. Н., Трофимов А. А., Сабирова Т. М., Алсалхи Кусай Ф.

Характеристики и эффективность синтезированных фазово-инверсионным методом поливинилхлоридных плосколистовых мембран 451

Органический синтез и технология органических производств

Пронченков И. А., Антонов С. А., Никульшин П. А., Болдушевский Р. Э.

Многостадийный процесс обезмасливания гачей с различным содержанием масла методом статической кристаллизации 461

Савченко В. И., Озерский А. В., Никитин А. В., Седов И. В., Арутюнов В. С.

Анализ процессов в послепламенной зоне при некатализитическом парциальном окислении богатых метан-кислородных смесей 470

Сорбционные и ионообменные процессы

Шешиковас А. Ж., Веселовская Ж. В., Рогов В. А., Шалыгин А. С., Мартьянов О. Н., Козлов Д. В.

Композитные сорбенты CO₂ на основе 1-этил-3-метилимидазолия глицинат: зависимость сорбционных свойств от текстуры носителя и анализ потребления тепловой энергии 485

Неорганический синтез и технология неорганических производств

Калиновская И. В.

Новые люминесцирующие гидроксифенилантранилаты тербия(III) 495

Журнал прикладной химии, № 7–8, 2024

Алентьев Д. А., Козлова М. А., Зайцев К. В.

Каталитическое гидросилирирование циклоолефинов в присутствии комплексов переходных металлов (обзор)	504
--	-----

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Кейбал Н. А., Новопольцева О. М., Крюкова Д. А., Уржумов Д. А.	
Полифункциональный модификатор на основе конденсированных соединений азота, фосфора и бора для огнестойких эластомерных материалов	532
Тимофеева В. В., Лебедева О. Е.	
Твердые дисперсии фумаровой кислоты с поливинилпирролидоном К-12	540
Андреянов Ф. А., Лунин А. О., Никифоров Р. Ю., Алентьев А. Ю., Бермешев М. В.	
Аддитивный полимер на основе 5-дифенилметилсилил-замещенного норборнена: синтез и газотранспортные свойства	545
Лазнев К. В., Игнатович Я. С., Рогачев А. А., Агабеков В. Е.	
Модифицированные микросфера из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта	554

Композиционные материалы

Николаева М. Н.	
Влияние размеров одностенных углеродных нанотрубок в составе композита с полистиролом на их электрическое сопротивление	559

Катализ

Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Теренина М. В., Синикова Н. А., Кардашева Ю. С.	
Гетерогенные родийсодержащие катализаторы гидроаминометрирования на основе гибридных органо-неорганических материалов	566
Мухтарова М., Голубева М. А.	
Влияние растворителя на гидропревращения терефталевой кислоты на оксидах молибдена и вольфрама	575
Клоков С. В., Росляков С. И., Кустов А. Л., Московских Д. О., Савилов С. В.	
Метод золь-гель горения как способ получения железосодержащих катализаторов гидрирования углекислого газа	582

Журнал прикладной химии, № 9–10, 2024

Теренина М. В., Кардашева Ю. С., Соколов Д. В., Синикова Н. А., Хорошутин А. В., Дубиняк А. М., Куликов Л. А., Карабанов Э. А.	
Полимерсодержащие катализаторы в селективном гидрировании левулиновой кислоты и фурфурола (обзор)	592

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Никулин С. С., Мисин В. М., Никулина Н. С., Чурилина Е. В., Пугачева И. Н., Писарева И. А.	
Коагулирующий агент на основе бензилtrimетиламмоний хлорида в процессе производства бутадиен-стирольного каучука	614

Особые технологические решения

Фазылзянова Г. Р., Охотникова Е. С., Барская Е. Е., Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н. Оценка совместимости модельных и товарных битумов переменного состава и вторичных полиэтиленов	621
--	-----

Кошевар В. Д., Кажуро И. П., Письменская А. С., Шкадрецова В. Г. Влияние фемтосекундного лазерного облучения на структурно-фазовое состояние поверхности металлических сплавов	633
--	-----

Органический синтез и технология органических производств

Иванова Ю. Ф., Емельянов В. В., Леванова С. В. Оценка влияния органических растворителей на кинетику этерификации масляной кислоты пентаэритритом	641
--	-----

Сорбционные и ионообменные процессы

Яковлева Е. Ю., Патрушев Ю. В. Использование капиллярной колонки с пористым слоем поли(1-триметилсилил-1-пропина) для определения хладонов	647
--	-----

Неорганический синтез и технология неорганических производств

Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Войтов И. В. Получение смешанных удобрений с использованием различных видов фосфат- и магнийсодержащих компонентов	656
---	-----

Композиционные материалы

Писарева Т. А., Харанжевский Е. В., Решетников С. М. Наноструктурный углеродный материал, полученный короткоимпульсным лазерным излучением	668
Опечатки и исправления в Журнале прикладной химии, № 7–8 2024 год	678

Журнал прикладной химии, № 11–12, 2024

Макеева Д. А., Ненашева М. В., Баженова М. А., Куликов Л. А. Контроль активности и селективности Pd-катализаторов гидрирования алкинов путем модификации структурой носителей различной природы гетероатомами N, S и P (обзор)	680
Крючков М. Д., Куликов Л. А., Максимов А. Л. Углекислотная конверсия метана: основы низкоуглеродной стратегии получения синтез-газа и водорода (обзор)	724

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Нуриев В. Н., Агаева М. У., Манкаев Б. Н., Тимофеев С. В., Тарасевич Б. Н., Беркович А. К., Карлов С. С. Новые сополимеры N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана и диэтилентриаминов: синтез и исследование свойств	752
--	-----

Композиционные материалы

Борисов С. В., Ярославцев Н. А., Кобелев А. А., Буравов Б. А., Ваниев М. А., Соколов П. Э., Акчурин Т. К., Новаков И. А. Стеклополимеры на основе эпоксизоцианатных связующих с повышенными тепло-, термостойкостью и физико-механическими характеристиками	764
--	-----

Сорбционные и ионообменные процессы

<i>Кузнецова К. Я., Якурнова О. Д., Казанцев Д. А., Петрова Ю. С., Пестов А. В., Неудачина Л. К.</i>	
Синтез полимерного материала на основе поли(<i>n</i> -винилимидазола) и оценка его сорбционных свойств по отношению к палладию(II) и золоту(III)	776

<i>Короткова Т. Г., Заколюкина А. М., Бушумов С. А.</i>	
Применение адсорбента на основе золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики для удаления ионов аммония	783

Особые технологические процессы

<i>Маркелов А. В., Осадчий Ю. П.</i>	
Применение модели последовательных сопротивлений для описания процесса ультрафильтрационной очистки отработанного моторного масла	795
Авторский указатель	803
Годовое содержание	807