



КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные теоретические и экспериментальные работы по всем разделам кинетики и катализа.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, Номер 6, 2023

Обзор

Гомогенные катализаторы окислительно-восстановительных процессов на основе растворов гетерополикислот. V. Разработка двухстадийного процесса окисления пропилена в ацетон <i>Ю. А. Родикова, Е. Г. Жижина</i>	667
Влияние образования микрогетерогенных частиц сажи на газофазную конверсию метана в синтез-газ. Роль добавок H_2O и CO_2 <i>А. Р. Ахуньянов, П. А. Власов, В. Н. Смирнов, А. В. Арутюнов, Д. И. Михайлов, В. С. Арутюнов</i>	681
Кинетика, механизм и реакционная способность интермедиатов церий(IV)-оксалатной реакции в сульфатной среде <i>О. О. Воскресенская, Н. А. Скорик</i>	697
Кинетика реакции оксиэтилирования спиртов с учетом влияния ассоциации. Кинетические аспекты ассоциации <i>Б. Я. Стуль</i>	710
Кинетические закономерности процесса окисления <i>пара-трет</i> -бутилкумола в присутствии <i>N</i> -гидроксифталимида <i>А. С. Фролов, Е. А. Курганова, В. Н. Сапунов, Р. А. Козловский, Г. Н. Кошель, Е. М. Яркина</i>	720
Ингибированное токоферолом и аскорбиновой кислотой радикально-цепное окисление тетрагидрофурана <i>Л. Р. Якупова, А. Р. Мигранов, Р. А. Насибуллина, Р. Л. Сафиуллин</i>	730
Различение линейного и нелинейного (кооперативного) механизмов активации субстратов в “безлигандных” “безмедных” условиях реакции Соногаширы <i>Е. В. Ларина, А. А. Курохтина, Н. А. Лагода, А. Ф. Шмидт</i>	737
Первое применение палладий-фосфорных катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода: причины промотирующего действия фосфора <i>Л. Б. Бельх, Н. И. Скрипов, Т. П. Стеренчук, В. В. Акимов, В. Л. Таусон, М. Н. Лихацкий, Е. А. Миленская, Т. А. Корнаухова, Ф. К. Шмидт</i>	749
Синтез и разложение аммиака на нанесенных рутениевых катализаторах <i>Д. А. Шляпин, В. А. Борисов, В. Л. Темерев, К. Н. Иост, З. А. Федорова, П. В. Снытников</i>	761
О механизме разложения моногидрата гидразина на Pd/Al_2O_3 методом ИК-спектроскопии <i>in situ</i> <i>В. А. Матышак, О. Н. Сильченкова, А. Н. Ильичев, М. Я. Быховский, Р. А. Мнацаканян</i>	773
Изменение каталитической активности и селективности кобальта в окислении этилена при ступенчатом окислении его поверхности <i>В. Ю. Бычков, Ю. П. Тюленин, А. А. Гулин, В. Н. Корчак</i>	785
Карбонилирование диметилового эфира на цеолите H-MOR, модифицированном Cu, Co, Mg <i>М. А. Кипнис, Р. С. Галкин, Э. А. Волнина, И. А. Белостоцкий, Г. Н. Бондаренко, О. В. Арапова</i>	798
Влияние носителя на характеристики Mn-нанесенных катализаторов в O_3 -каталитическом окислении ЛОС <i>Д. А. Бокарев, И. В. Парамошин, А. В. Рассолов, С. А. Канаев, Г. О. Брагина, А. Ю. Стахеев</i>	811
Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния для определения размеров наночастиц золота в катализаторах Au/C: преимущества перед другими методами <i>Ю. В. Ларичев, Б. Л. Мороз, П. А. Пыряев, В. И. Бухтияров</i>	822

Исследование методом РФЭС процесса приготовления моноцентровых катализаторов на основе комплексов Ir(I) и Rh(I), закрепленных на поверхности SiO₂ с помощью Р-содержащего линкера

М. Ю. Смирнов, Л. М. Ковтунова, А. В. Калинин, И. В. Сковпин, И. В. Коптюг, В. И. Бухтияров 837

Краткие сообщения

Перспективы использования рутения в составе трехмаршрутных палладий-родиевых катализаторов

Ю. В. Шубин, П. Е. Плюснин, Р. М. Кенжин, А. А. Ведягин 853

Палладийсодержащие катализаторы на основе функционализированных УНВ для дегидрирования метилциклогексана

Г. Б. Веселов, Д. М. Шивцов, С. Д. Афонникова, И. В. Мишаков, А. А. Ведягин 857

УДК 542.97::542.943::547.313.3+547.384

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ. V. РАЗРАБОТКА ДВУХСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В АЦЕТОН

© 2023 г. Ю. А. Родикова^а, *, Е. Г. Жижина^а^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: rodikova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 21.04.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Представлены исследования по разработке гомогенного бесхлоридного 2-стадийного процесса (1 — целевая реакция, 2 — регенерация катализатора) окисления пропилена в ацетон кислородом в присутствии катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Mo-V-P-гетерополикислота}$ (ГПК- x , x — число атомов V). Получено кинетическое уравнение целевой реакции, предложен механизм. Показано, что наиболее эффективны катализаторы на основе высокованадиевых модифицированных (некеггиновских) составов ГПК- $x_{\text{м}}$. Кинетика окисления C_3H_6 в присутствии растворов кеггиновских ГПК- x и ГПК- $x_{\text{м}}$ одинакова, однако *технологичными* оказались только катализаторы $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-}x_{\text{м}}$. Они имеют высокую термостойкость (до 180°C), позволяющую осуществлять быструю регенерацию катализатора кислородом. Это выгодно отличает катализаторы на основе ГПК- $x_{\text{м}}$ от кеггиновских ГПК- x , термостойкость которых ограничена 140°C. Возможность быстрой регенерации катализатора позволила замкнуть 2-стадийный каталитический цикл окисления C_3H_6 в ацетон кислородом и открыла перспективу для практической реализации процесса в присутствии $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-}x_{\text{м}}$. Проведены успешные испытания катализатора на стабильность.

Ключевые слова: гомогенный металлокомплексный катализ, пропилен, окисление, Pd-содержащие каталитические системы, гетерополикислота

DOI: 10.31857/S045388112306014X, EDN: KWCNUQ

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение
2. Особенности кинетики окисления пропилен в растворе аквакомплекса Pd^{II} и n -бензохинона
3. Особенности двухстадийного процесса окисления пропилен в растворе аквакомплекса Pd^{II} и Mo-V-P-гетерополикислот

Сокращения и обозначения: ГПК — гетерополикислота; ГПК- x — Mo-V-P-гетерополикислота; x — число атомов ванадия(V); ОДО — обратимо действующий окислитель; Q — n -бензохинон; МЭК-процесс — реакция окисления n - C_4H_8 в метилэтилкетон; ГПК- $7_{\text{м}}$ — Mo-V-P-гетерополикислота брутто-состава $\text{H}_{11}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{87}$; $\text{H}_m\text{ГПК-}x$ — восстановленная на m электронов форма ГПК- x ; m — степень восстановления раствора катализатора; ГПА — гетерополианион; ГПК- $10_{\text{м}}$ — Mo-V-P-гетерополикислота брутто-состава $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$; E — редокс-потенциал; НВЭ — нормальный водородный электрод; ν — частота встряхиваний реактора; E_a — кажущаяся энергия активации; W — скорость реакции; ρ — плотность; η — вязкость.

4. Особенности окисления пропилен в растворах аквакомплекса Pd^{II} и модифицированных ГПК- $x_{\text{м}}$
5. Кинетика и механизм окисления пропилен в растворе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-}7_{\text{м}}$ брутто-состава $\text{H}_{11}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{87}$
 - 5.1. Синтез 0.25 М раствора ГПК- $7_{\text{м}}$ и приготовление катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-}7_{\text{м}}$
 - 5.2. Методика окисления C_3H_6 и полученные кинетические кривые
 - 5.3. Механизм реакции (IV) окисления C_3H_6 в ацетон в растворе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Mo-V-P-ГПК}$
6. Регенерация раствора катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-}x_{\text{м}}$ кислородом
7. Многоцикловые испытания катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-}x_{\text{м}}$ и вопросы технологии двухста-

дийного процесса окисления пропилена кислородом

8. Заключение

1. ВВЕДЕНИЕ

Селективное окисление олефинов молекулярным кислородом в оксигенированные соединения с применением металлокомплексных катализаторов является важной реакцией, часто используемой в органическом синтезе и в промышленной химии [1–5]. Первым примером такого процесса, реализованным на практике фирмами “Wacker-Chemie” и “Farbwerke Hoechst”, стало превращение этилена в ацетальдегид в присутствии гомогенной *Вакер*-системы $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$, предложенной еще в конце 1950-х гг. [6, 7] и претерпевшей за последующие годы целый ряд модификаций [8]. В такой системе в водном растворе катализатора сначала протекает стехиометрическая реакция взаимодействия PdCl_2 с олефином, в результате которой образуется продукт, а PdCl_2 восстанавливается до Pd^0 (лимитирующая стадия процесса). Затем Cu^{II} регенерирует Pd^{II} , восстанавливаясь до Cu^{I} , которая, в свою очередь, легко окисляется кислородом, замыкая каталитический цикл [9]. Следовательно, CuCl_2 в этой гомогенной каталитической системе является *обратимо действующим окислителем* (ОДО).

Последующее расширение круга окисляемых олефинов потребовало увеличения активности каталитической системы, для чего использовались высокие концентрации CuCl_2 в сильно кислых растворах HCl . Повышение $[\text{Cl}^-]$ приводило к возрастанию редокс-потенциала пары $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ вследствие большей устойчивости хлоридных комплексов Cu^{I} , а также стабилизации Pd^0 в растворе, обеспечивая эффективную регенерацию Pd^{II} . Однако в таких условиях росла коррозионная активность гомогенной системы $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$, а также увеличивалось количество побочно образующихся хлоркетонов (>10%). Указанные недостатки ограничивали широкое распространение *Вакер*-системы на процессы окисления большого ряда олефинов в кетоны, поэтому решением возникших проблем могло стать кардинальное изменение состава катализатора путем перехода на *бесхлоридные* системы.

Реакция окисления пропилена в ацетон представляет значительный практический интерес ввиду широкого использования последнего в лакокрасочной и текстильной промышленности, производстве химических веществ, искусственной кожи и т.д. В своей ранней работе [10] мы уже проводили исследование данной реакции, когда приступили к разработке *бесхлоридного* гомогенного катализатора для окисления кислородом низших

алкенов $\text{C}_2\text{--C}_4$ в карбонильные соединения. В указанной работе каталитическое окисление C_3H_6 было изучено в системе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + n$ -бензохинон (Q). Следует отметить, что Q, в отличие от CuCl_2 , не является ОДО, поскольку его восстановленная форма, гидрохинон, не окисляется молекулярным кислородом. Следовательно, двухстадийный процесс окисления олефина кислородом в такой каталитической системе организовать нельзя. Тем не менее основные кинетические закономерности, полученные в бесхлоридной системе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Q}$ (см. раздел II), позволили сделать ряд важных выводов о механизме окисления C_3H_6 в отсутствие хлорид-ионов. Эти результаты оказались весьма полезны, когда в качестве ОДО для гомогенных катализаторов на основе аквакомплекса Pd^{II} были предложены растворы Мо-V-P-гетерополиоксидот (ГПК-х, х – число атомов V), восстановленные формы которых способны окисляться молекулярным кислородом (см. раздел III). В течение длительного времени катализатор $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-х}$ для окисления низших олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ непрерывно совершенствовался [11–18]. При этом в ходе экспериментальных исследований наше внимание было сосредоточено главным образом на процессе окисления $n\text{-C}_4\text{H}_8$ в метилэтилкетон (МЭК-процесс).

Следует отметить, что долгое время для разработки катализаторов применяли растворы ГПК-х традиционного состава Кеггина ($\text{H}_3 + x\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$) [19], имеющие, как оказалось, ряд существенных недостатков. Однако впоследствии удалось разработать способы синтеза высокованадиевых модифицированных (некеггиновских) растворов ГПК – ГПК-х_м, обладающих высокими термостойкостью и окислительной емкостью [20]. Как

будет показано ниже, именно катализаторы $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-х}_m$ на основе модифицированных растворов Мо-V-P-ГПК оказались наиболее технологичными в окислении низших олефинов, что открыло перспективу для практического использования двухстадийного процесса.

Целью настоящего исследования была разработка высокоселективного бесхлоридного способа окисления C_3H_6 в ацетон кислородом в присутствии катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-х}_m$, обладающего высокой термостойкостью и легкой регенерируемостью. В работе обобщаются ранее полученные результаты в присутствии систем $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Q}$ и $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-х}$, а также проводится сопоставление с новой системой $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + 0.25 \text{ М ГПК-7}_m$ брутто-состава $\text{H}_{11}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{87}$, оказавшейся наиболее эффективной и технологичной.

2. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В РАСТВОРЕ АКВАКОМПЛЕКСА Pd^{II} И *n*-БЕНЗОХИНОНА

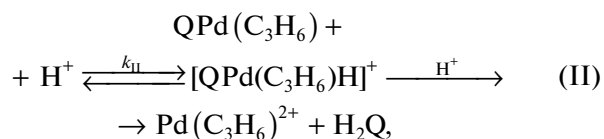
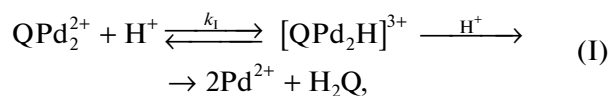
Прежде чем приступить к обсуждению результатов, полученных при окислении C_3H_6 в присутствии каталитической системы $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м, важно проанализировать главные особенности окисления пропилена в бесхлоридной каталитической системе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + Q, установленные нами в работе [10]. В кислом водном растворе Pd^{II} , находящийся в виде аквакомплекса, быстро восстанавливается пропиленом до комплекса Pd^0 , который стабилизируется координацией с двумя молекулами C_3H_6 и протоном кислоты. Образовавшийся палладий-дипропиленовый комплекс неустойчив в присутствии даже следов хлорид-ионов в растворе. Прямое измерение показало, что при добавлении ионов Cl^- к данному комплексу последний быстро разрушается с выделением $\text{Pd}_{\text{мет}}$ и 2 г-молей C_3H_6 на каждый г-атом палладия в газовую фазу. Очевидно, что разрушение $\text{HPd}(\text{C}_3\text{H}_6)_2^+$ под действием ионов Cl^- обусловлено их π -донорными свойствами и передачей электронов на орбитали центрального атома. Анализ кинетической кривой позволяет выделить два участка: 1) начальный, нестационарный, характеризующийся быстрым и большим поглощением C_3H_6 , который расходуется на восстановление $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ и образование комплексов с Pd^0 ; 2) стационарный, линейный участок, скорость на котором определяется скоростью окисления комплексов Pd^0 *n*-бензохиноном [10]. Сравнение скоростей реакции на этих участках, а также сопоставление кинетических кривых взаимодействия C_3H_6 с $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ в присутствии и в отсутствие Q показало, что стадия восстановления $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ протекает значительно быстрее и, следовательно, не является лимитирующей. Скорость каталитической реакции определяется стадией окисления восстановленного палладия сокатализатором — Q. Это является кардинальным отличием бесхлоридной системы от хлоридной *Вакер*-системы $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$, в которой лимитирует этап восстановления Pd^{II} [3, 4, 9].

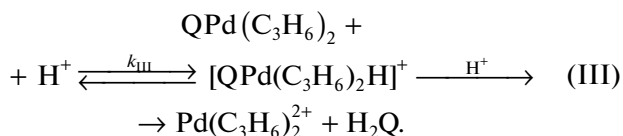
Изучение кинетики реакции в присутствии каталитической системы $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + Q позволило установить, что скорость окисления C_3H_6 прямо пропорциональна концентрации Pd при следующих условиях: $[\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}] = 5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}$ г-ион/л; $[\text{C}_3\text{H}_6] = 4.5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{HClO}_4] = 0.5$ моль/л; $[\text{Q}] = 4 \times 10^{-2}$ моль/л; $T = 20^\circ\text{C}$ [10]. По окислителью наблюдается нулевой порядок реакции, о чем свидетельствует линейный участок на кривых поглощения C_3H_6 вплоть до глубокого восстановле-

ния *n*-бензохинона (до $[\text{Q}] : [\text{Pd}] = 1$). Стационарные участки ряда кривых, полученных при различных начальных $[\text{Q}]$, совпадают между собой, что также говорит о нулевом порядке по окислителю. Его можно объяснить образованием прочного комплекса Q с восстановленным Pd. Это предположение подтверждается выделением из реакционного раствора красного комплекса состава $\text{QPd}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащего *n*-бензохинон и восстановленный палладий формально в степени I, как это наблюдалось и при окислении этилена в работе [21]. В растворах серной кислоты комплекс осаждается в виде соли с сульфат-ионами, а

в присутствии ClO_4^- такой комплекс формируется в растворе, окрашивая его в интенсивно красный цвет, но не выпадает из-за высокой растворимости перхлоратной соли. Вид кинетических кривых и закономерности реакции сохраняются при переходе от кислых растворов $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ к растворам PdSO_4 , в которых последний также находится в виде аквакомплекса [22]. Следует отметить, что красный дипалладиевый комплекс возникает при малой концентрации пропилена: $[\text{C}_3\text{H}_6] \leq 1 \times 10^{-3}$ моль/л при $[\text{HClO}_4] = 0.5$ моль/л. С ростом концентрации кислоты область существования этого комплекса смещается в сторону еще меньших концентраций C_3H_6 . При большой концентрации C_3H_6 красный комплекс, являясь промежуточным соединением, появляется только в самый начальный момент каталитической реакции и исчезает при выходе ее на стационарный режим. Увеличенное поглощение C_3H_6 в начальный момент указывает на присутствие пропиленовых комплексов Pd^0 , которые и определяют реакционный путь на стационарном участке.

При окислении C_3H_6 *n*-бензохиноном установлено также, что скорость каталитической реакции повышается с ростом концентрации кислоты: $W \sim [\text{H}^+]$ при $[\text{HClO}_4] = 0.1 - 0.5$ моль/л. Однако при $[\text{HClO}_4] \geq 1.0$ моль/л она уже перестает зависеть от концентрации кислоты [10]. Ускорение реакции кислотой свидетельствует о том, что медленной стадией является редокс-превращение комплексов восстановленного палладия с Q и протонами кислоты по реакциям (I)–(III):





На основании этой схемы скорость реакции должна возрастать с ростом $[\text{H}^+]$ до достижения постоянного значения при полном смещении равновесных частей реакций (I)–(III) в сторону образования протонированных частиц, что полностью согласуется с экспериментом. Протонированный комплекс более устойчив вследствие уменьшения электронной плотности на атоме Pd, так как H^+ является сильным акцептором электронов. С использованием методов ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии доказано, что переходные металлы в низшей степени окисления, стабилизированные π -акцепторными лигандами (например, CO, $\text{P}(\text{Ph})_3$), образуют в водных растворах сильных кислот металл-водородные связи [23, 24].

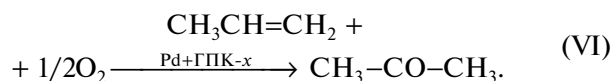
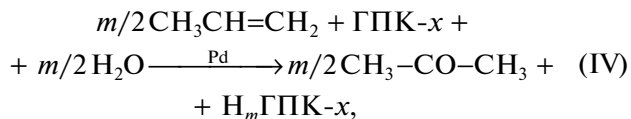
Важные данные были получены также при сравнении реакционных способностей C_3H_6 и C_2H_4 в бесхлоридной системе [10]. Оказалось, что дипропиленовый комплекс восстановленного Pd значительно активнее диэтиленового [21]: в одинаковых условиях C_3H_6 окисляется существенно быстрее C_2H_4 ($k_{\text{III}}/\text{C}_3\text{H}_6 : k_{\text{III}}/\text{C}_2\text{H}_4 \approx 40$). Пониженная акцепторная способность C_3H_6 по сравнению с C_2H_4 приводит к меньшей делокализации электронной плотности Pd^0 на π -орбитали C_3H_6 , что облегчает протекание лимитирующего этапа – окисления восстановленного палладия *n*-бензохиноном.

3. ОСОБЕННОСТИ ДВУХСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА КИСЛОРОДОМ В РАСТВОРАХ АКВАКОМПЛЕКСА Pd^{II} И Мо-V-P-ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Поиск обратимо действующего окислителя для создания эффективных бесхлоридных катализаторов окисления низших олефинов C_2 – C_4 привел нас к новой каталитической системе на основе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$, для которой в качестве ОДО был предложен ряд растворов Мо-V-P-ГПК-х [25, 26]. Как упомянуто выше, их уникальная особенность заключается в том, что восстановленные формы ГПК-х способны окисляться молекулярным кислородом. Поэтому при их использовании, в отличие от Q, оказалось возможным реализовать двухстадийные каталитические процессы окисления низших олефинов кислородом в гомогенной системе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-х}$.

В присутствии таких растворов каталитические процессы (IV) окисления олефинов обычно проводят в две стадии (IV) + (V) в разных реакторах методом нестационарного катализа [15]. ГПК-х в этих процессах – ОДО. Формально же,

по сумме реакций (IV) + (V), ГПК-х является компонентом гомогенного катализатора реакции (VI). Для окисления C_3H_6 в ацетон эти реакции можно записать как:



Здесь $\text{H}_m\text{ГПК-х}$ ($\text{H}_{3+x} + m \text{PV}_m^{\text{IV}} \text{V}_{x-m}^{\text{V}} \text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$) – восстановленная на m электронов форма ГПК-х, в ней m ионов V^{IV} .

Важно отметить, что водные растворы ГПК-х представляют собой сложные равновесные системы, содержащие различные гетерополианионы $\text{H}_{x-1}\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}^{4-}$ (ГПА-х) и катионы VO_2^+ [27, 28]. Эти катионы и являются окислителями восстановленного палладия в реакции (IV). В свою очередь, частично восстановленные растворы $\text{H}_m\text{ГПК-х}$ – еще более сложные системы, в которых наряду с окислителями присутствуют их восстановленные формы, т.е. анионы $\text{H}_{x+m-1}\text{PV}_m^{\text{IV}} \text{V}_{x-m}^{\text{V}} \text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}^{4-}$ и катионы VO^{2+} [29]. В ходе редокс-превращений ГПК-х меняются концентрации всех этих частиц, что сильно усложняет исследование различных редокс-реакций типа (IV) и (V) в растворах Мо-V-P-ГПК.

Важные преимущества бесхлоридных процессов типа (VI) по сравнению с другими методами получения кетонов из олефинов – высокая селективность и отсутствие отходов. Так, селективность окисления C_3H_6 в ацетон в присутствии катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-х}$ превышает 99%, а бутена-1 в бутанон – 98%. Однако возможность промышленного использования процесса типа (VI) зависит от того, насколько быстро можно осуществить регенерацию катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-х}$ кислородом по реакции (V). Эта реакция протекает значительно медленнее целевой реакции (IV) и не идет до самого конца. Поэтому можно сказать, что для практической реализации процессов типа (VI) стадия регенерации раствора катализатора по реакции (V) является *ключевой*. На скорость и глубину регенерации катализаторов на основе Мо-V-P-ГПК-х влияют общая концентрация ванадия в растворе, температура и давление O_2 [30–32].

Для понимания экспериментальных результатов важно было знать, в какой форме Pd^{II} находится в исследуемых нами контактных растворах

PdSO_4 + ГПК-х. Хорошо известно, что в кислых водных растворах Pd^{II} находится в виде аквакомплекса [22]. В спектре поглощения аквакомплекса Pd^{II} максимум поглощения при 380 нм, соответствующий $d-d$ -переходу, очень чувствителен к комплексообразованию Pd^{II} . В начале наших работ с каталитическими системами на основе ГПК-х было доказано [26], что положение максимума Pd^{II} и его интенсивность не изменяются при добавлении раствора окисленной ГПК-х. Это указывало на отсутствие комплексообразования между Pd^{II} и ГПК-х, то есть Pd^{II} находился в виде аквакомплекса. Значительно позже методом ЯМР на ядрах ^{17}O , ^{31}P и ^{51}V [33] было подтверждено, что в присутствии $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ полиоксометаллат сохраняет свою структуру и не образует связи с Pd^{II} .

Первые сравнительные исследования кинетики реакций окисления C_3H_6 и C_2H_4 при использовании катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-х были представлены нами в работе [34]. Основные результаты в ней получены на кеггиновских растворах ГПК-х ($x = 1-4$). Оба этих олефина однотипны по строению, поэтому можно было ожидать, что их окисление протекает по одному и тому же механизму. Там же были приведены первые кинетические данные по окислению C_3H_6 и C_2H_4 с участием модифицированной ГПК-х_м. Однако скорость регенерации растворов $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-х кислородом, ограниченная термостойкостью кеггиновских ГПК-х до 140°C, оказалась слишком низкой, чтобы обеспечить технологичность процессов типа (VI), а впервые опробованный высокованадиевый 0.2 М раствор кислой соли ГПК-10_м брутто-состава $\text{Na}_{1.2}\text{H}_{15.8}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$ оказался неустойчивым: в процессе эксплуатации он выделял ванадийсодержащие осадки, постепенно снижая свою производительность. Поэтому исследованные в работе [34] растворы ГПК-х не могли стать основой для создания промышленного катализатора двухстадийного процесса окисления C_3H_6 в ацетон кислородом. Состав раствора ГПК-х необходимо было оптимизировать.

4. ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В РАСТВОРАХ АКВАКОМПЛЕКСА Pd^{II} И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГПК-х_м

Для разработки промышленных процессов гомогенного каталитического окисления низших олефинов C_2-C_4 , в частности C_3H_6 и C_2H_4 , требовалось максимально повысить производительность катализатора. Наиболее рациональным путем для решения этой задачи было бы использование концентрированных растворов ГПК-х с высоким содержанием ванадия ($x > 4$). Однако

при нагревании кеггиновских растворов ГПК-х с $x > 4$ и $[\text{ГПК-х}] > 0.2$ М до температур выше 140°C (при регенерации) наблюдается образование ванадийсодержащих осадков, свидетельствующее о недостаточной термической устойчивости таких растворов и являющееся серьезным препятствием для их промышленного применения.

Проблема термостойкости Мо–V–Р-растворов ГПК-х была решена только после разработки эффективных методов синтеза ряда модифицированных растворов ГПК-х_м с высоким содержанием ванадия. Брутто-составы таких растворов отличаются от кеггиновских. Они соответствуют общей формуле $\text{H}_a\text{P}_z\text{Mo}_y\text{V}_x\text{O}_b$, где $1 \leq z \leq 4$; $8 \leq y \leq 16$; $1 \leq x \leq 12$; $a = 2b - 6y - 5(x + z)$; $40 \leq b \leq 89$ [20, 35].

Спектры ^{31}P и ^{51}V ЯМР доказали, что растворы как кеггиновских ГПК-х [27, 28], так и ГПК-х_м [15, 20] представляют собой очень сложные равновесные системы. Важно отметить, что для растворов ГПК-х и ГПК-х_м спектры оказались практически одинаковыми. Это означает, что растворы обоих типов ГПК содержат один и тот же набор частиц: смесь кеггиновских ГП-анионов $\text{H}_{x-1}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}^{4-}$ с разными значениями x , H_3PO_4 , катионы VO_2^+ , а также продукты их взаимодействия между собой. Однако в растворах высокованадиевых ГПК-х_м концентрация фосфора, как правило, выше, чем в растворах ГПК-х, но концентрация свободных катионов VO_2^+ при этом ниже. Линия H_3PO_4 в спектрах ^{31}P ЯМР растворов ГПК-х_м хорошо различима в разбавленных растворах (< 0.05 М), но она сильно уширяется с ростом $[\text{ГПК-х}_m]$. Это можно объяснить усилением обмена между свободной и связанной H_3PO_4 . Доля связанной H_3PO_4 увеличивается не только с ростом $[\text{ГПК-х}_m]$, но и с повышением температуры. Вероятно, связанная форма H_3PO_4 — это комплекс фосфат-аниона с катионами ванадия. Благодаря их взаимодействию сильно возрастает устойчивость растворов ГПК-х_м, особенно при высоких температурах (170–180°C). Поэтому в модифицированных растворах ГПК-х_м значительно ниже доля несвязанных оксокатионов VO_2^+ , обычно провоцирующих осадкообразование.

При концентрировании растворов ГПК-х_м нам не удалось выделить кристаллические вещества стехиометрических составов. На основании этого сделан вывод о том, что ГПК-х_м модифицированных составов, по всей видимости, могут существовать только в водных или уксуснокислых растворах. То, что брутто-формулы модифицированных растворов ГПК-х_м мы записываем по аналогии с индивидуальными ГПК-х состава Кеггина, безусловно, является определенным упрощением для лучшего понимания результатов, полученных

при их сравнении. Тем не менее, нужно всегда иметь в виду, что модифицированный раствор ГПК- x_m — это сложная *равновесная смесь* со строго заданным соотношением элементов P : Mo : V.

В работе [34], где раствор катализатора Pd_{aq}^{2+} + ГПК- x_m был опробован в окислении C_3H_6 и C_4H_8 , установлено, что скорость реакции (IV) зависит только от природы олефина и не зависит от состава раствора Mo-V-P-ГПК. Кинетические закономерности окисления обоих олефинов по реакции (IV) оказались одинаковыми для катализаторов на основе ГПК- x и ГПК- x_m . Это вполне объяснимо, поскольку главным определяющим фактором в реакциях с их участием является наличие достаточно высокой концентрации V^V в растворе (см. ниже механизм реакции (IV)). Однако увеличение термической устойчивости растворов ГПК- x_m дало возможность снизить до минимума время их регенерации по реакции (V). Это стало главным отличием катализаторов на основе ГПК- x_m от кеггиновских ГПК- x , термостойкость которых ограничена температурой 140°C. Окисление H_m ГПК- x_m кислородом при температурах до 170°C позволило существенно уравнивать скорости целевой реакции и регенерации в каталитическом цикле окисления C_3H_6 в ацетон кислородом. Кроме того, дополнительное преимущество катализаторов Pd_{aq}^{2+} + ГПК- x_m — их высокая *окислительная емкость*, достигаемая благодаря значительной концентрации V^V , непосредственно участвующего в реакции (IV). Так, в 0.3 М растворе модифицированной ГПК-10 $_m$ концентрация V^V составляет 3.0 М, что в 3.75 раза выше, чем в 0.2 М кеггиновском растворе ГПК-4 (0.8 М). Поэтому и производительность растворов ГПК- x_m в качестве катализаторов окисления в несколько раз больше, чем кеггиновских ГПК- x .

5. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В РАСТВОРЕ Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7 $_m$ БРУТТО-СОСТАВА $H_{11}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$

Экспериментально нами было установлено, что устойчивость *высокованадиевого* раствора ГПК- x_m можно улучшить изменением его состава в направлении увеличения содержания фосфора. Исследования по разработке наиболее устойчивого раствора ГПК- x_m продолжались довольно долго. Итогом оптимизации стало то, что вместо катализатора на основе раствора $H_{10}P_3Mo_{18}V_7O_{84}$, детально опробованного в пилотном варианте МЭК-процесса [11, 12], был предложен более стабильный катализатор модифицированного состава $H_{11}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$ (ГПК-7 $_m$) с большим содержанием фосфора. Поэтому дальнейшие исследования кинетики окисления C_3H_6 в ацетон были

проведены в присутствии, на наш взгляд, самого перспективного катализатора Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7 $_m$.

5.1. Синтез 0.25 М раствора ГПК-7 $_m$ и приготовление катализатора Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7 $_m$

Для целей эксперимента синтез $H_{11}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$ проводили из V_2O_5 , H_3PO_4 , MoO_3 и H_2O_2 по разработанной нами методике, детально представленной в работах [20, 35]. Кратко отметим, что в начале синтеза V_2O_5 растворяли в охлажденной (4–5°C) дистиллированной воде с последующим добавлением 30% раствора H_2O_2 . Данная процедура приводила к образованию разбавленного раствора $H_6V_{10}O_{28}$, который сразу же стабилизировали добавлением избытка H_3PO_4 . Образовавшийся раствор дробно добавляли к постепенно упариваемой суспензии MoO_3 + H_3PO_4 . В итоге получали гомогенный 0.25 М раствор ГПК-7 $_m$ объемом 200 мл, концентрация ванадия в котором составляла 1.75 моль/л. Состав раствора контролировали методом ЯМР на ядрах ^{31}P и ^{51}V . Спектры ЯМР записывали на спектрометре AVANCE 400 (“Bruker”, Германия) при рабочих частотах 162.0 и 105.24 МГц в присутствии 85% H_3PO_4 и $VOCl_3$ в качестве внешних стандартов. Растворы ГПК-7 $_m$ других концентраций готовили разбавлением или концентрированием синтезированного 0.25 М раствора.

Для приготовления катализатора Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7 $_m$ к 20 мл раствора ГПК-7 $_m$ заданной концентрации добавляли расчетное количество раствора $PdSO_4$ для создания нужного содержания Pd в диапазоне 5×10^{-5} — 1×10^{-3} моль/л. Затем раствор упаривали до 20 мл, охлаждали до комнатной температуры и измеряли значение редокс-потенциала E . Величины E окисленных и восстановленных растворов катализаторов измеряли при комнатной температуре на pH-метре InoLab pH 730 (“WTW”, Германия) с использованием комбинированного Pt-электрода SenTix ORP. Постоянство значений E достигалось за 1–2 мин с точностью до ± 0.005 В. Значения E приведены относительно нормального водородного электрода (НВЭ). Отметим, что присутствие $PdSO_4$ в растворе катализатора в концентрациях на 2–3 порядка ниже, чем [ГПК-7 $_m$], не оказывает существенного влияния на значение E катализатора, поскольку оно определяется редокс-системой VO_2^+/VO^{2+} (для которой стандартное значение E^0 равно 1.004 В).

Раствор сульфата палладия получали по следующей методике. Металлический палладий растворяли в кипящей азотной кислоте с малыми добавками HCl. Из кислого раствора $Pd(NO_3)_2$ в HNO_3 осаждали гидроксид палладия ~10%-ным раствором

NaOH. Осадок тщательно отмывали от следов ионов Cl^- горячей водой и раствором Na_2SO_4 и растворяли в серной кислоте. Концентрацию PdSO_4 определяли осаждением и взвешиванием его комплекса с диметилглиоксимом [36]. Отсутствие хлорид-ионов контролировали реакцией с AgNO_3 .

5.2. Методика окисления C_3H_6 и полученные кинетические кривые

Целевую реакцию двухстадийного процесса окисления C_3H_6 кислородом исследовали при атмосферном давлении и температурах 30–60°C во встряхиваемом термостатированном стеклянном реакторе объемом 170 мл. Вначале через реактор с 20 мл катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_m$ продували C_3H_6 без барботажа, затем соединяли реактор с бюреткой, заполненной пропиленом. Эксперимент начинали встряхиванием реактора с частотой (ν) 1000 мин^{-1} . Установлено, что при ν выше 800 мин^{-1} скорость реакции (IV) W_{IV} не зависела от частоты встряхиваний, поэтому во всех экспериментах реакция протекала в кинетической области. $W_{\text{IV}} = dV_{\text{C}_3\text{H}_6}/dt$ (моль $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) определяли на начальном участке (первые 10 мин) кинетической кривой $V_{\text{C}_3\text{H}_6} = f(\tau)$, на котором она была постоянной. Для получения усредненных величин W_{IV} каждый опыт воспроизводили 2–3 раза со свежей порцией катализатора. Содержание V^{IV} находили титрованием растворов с использованием KMnO_4 в присутствии H_3PO_4 при комнатной температуре [37]. Степень восстановления катализатора (m) рассчитывали по формуле:

$$m = [V^{\text{IV}}]/[\text{ГПК-7}_m].$$

Опыты с вариацией парциального давления C_3H_6 ($P_{\text{C}_3\text{H}_6}$) в интервале 20–80 кПа проводили с газовыми смесями $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{N}_2$. Из бюретки подавали чистый пропилен. Вследствие того, что парциальное давление C_3H_6 над водным раствором катализатора уменьшается с ростом температуры, все значения W_{IV} были пересчитаны на $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1 \text{ атм}$ (101.3 кПа).

На рис. 1 представлены полученные зависимости объемов C_3H_6 , поглощенных растворами $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_m$, от времени. Для всех исследованных растворов с различными концентрациями ГПК-7_m (0.1, 0.2, 0.25 и 0.3 М) кинетические кривые поглощения пропилена $V_{\text{C}_3\text{H}_6} = f(\tau)$ имеют начальный линейный участок с постоянной скоростью W_{IV} . Этот участок удлиняется с увеличением $[\text{ГПК-7}_m]$, но скорость реакции на нем не зависит от значения последней. С повышением $[\text{ГПК-7}_m]$ (или с ростом общей концентрации V^{V} в растворе)

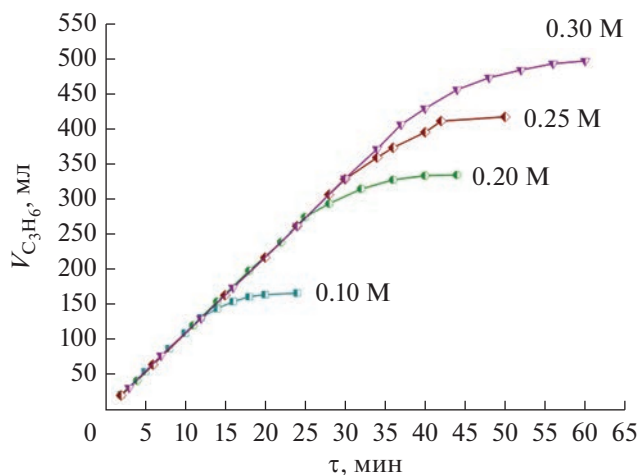


Рис. 1. Зависимость объема C_3H_6 , поглощенного раствором $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_m$, от времени для растворов с $[\text{ГПК-7}_m]$ в диапазоне 0.1–0.3 М. Условия: $[\text{PdSO}_4] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ГПК-7}_m] = 0.1\text{--}0.3$ моль/л, $V_{\text{кат}} = 20$ мл, $T_{\text{IV}} = 45^\circ\text{C}$.

возрастает только суммарный объем поглощенного C_3H_6 . На скорость реакции (IV) на линейном участке кинетической кривой окисления C_3H_6 не влияет кислотность раствора катализатора. Это легко объяснить тем, что растворы Мо-V-P-ГПК являются сильными бренстедовскими кислотами (сильнее минеральных кислот). Кислотность высокованадиевых модифицированных растворов ГПК- x_m значительно выше, чем кеггиновских [35]. Значения pH невосстановленных растворов ГПК- x_m лежат ниже 0, а у полностью восстановленных растворов pH приближается к 0.5 [38]. Поэтому в каталитической системе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_m$ в ходе реакции (IV) все равновесия типа (I)–(III) для палладиевых комплексов полностью сдвинуты в сторону образования протонированных частиц.

Перед проведением реакции (IV) у всех исследованных растворов $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_m$ измеряли редокс-потенциалы. Значения E окисленных растворов были близки к 1.0 В (НВЭ). В ходе реакции (IV) величины E постепенно снижались за счет уменьшения концентрации окислителя, однако на линейном участке любой кинетической кривой (рис. 1) они были заведомо выше 0.76 В. Поскольку концентрация палладия в катализаторе на 2–3 порядка ниже концентрации ГПК-7_m , Pd претерпевает много циклов редокс-превращений ($\text{Pd}_{\text{ox}} \rightarrow \text{Pd}_{\text{red}} \rightarrow \text{Pd}_{\text{ox}}$) по мере восстановления раствора ГПК-7_m в ходе реакции (IV). Порядок реакции по Pd оказался равным 0.5, а порядок реакции по пропилену был первым во всей исследованной области $P_{\text{C}_3\text{H}_6}$. Найдено, что кажущаяся

энергия активации (E_a) окисления C_3H_6 в присутствии катализатора $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_m$ в области температур $30-60^\circ C$ составляет 20.5 ± 2 кДж/моль. Таким образом, скорость окисления C_3H_6 в присутствии каталитической системы $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_m$ можно выразить эмпирическим кинетическим уравнением (1):

$$W_{IV} = k [C_3H_6][Pd]^{0.5} e^{20.5/RT}. \quad (1)$$

Следует отметить, что растворы ГПК-х и ГПК-х_м, используемые для окисления Pd^0 в Pd^{II} , должны обладать достаточно высокими потенциалами E для предотвращения выпадения металлического палладия, так как Pd^0 лишь слабо стабилизируется молекулами олефинов, например, этилена [21]. По оценкам, сделанным в работе [39], формальный потенциал пары ГПК-х/ H_m -ГПК-х составляет ~ 0.7 В. Это значение заметно ниже E^0 пары $Pd_{aq}^{2+}/Pd_{мет}$, которое равно 0.915 В [40, 41], однако в растворах ГПК-х каталитическая реакция окисления олефина протекает практически до полного восстановления всего V^V до V^{IV} (E снижается до ~ 0.6 В), причем выпадения металлического Pd , как правило, не наблюдается. Это указывает на то, что в катализаторах $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-х_m$ работает не система $Pd^{2+}/Pd_{мет}$ со стандартным редокс-потенциалом 0.915 В, а другая система Pd_{ox}/Pd_{red} с более низким значением E (см. далее уравнение (XI)). Отсюда следует, что растворы Мо-V-P-ГПК обладают еще одним, кроме обратимой окисляемости, важным для катализа свойством — способностью *стабилизировать мелкодисперсные частицы Pd^0* , препятствуя образованию металла. Это приводит к заметному снижению E пары Pd^{II}/Pd^0 . Незначительное выпадение $Pd_{мет}$ может наблюдаться только в том случае, если раствор полностью восстановленного катализатора оставлен на длительное время без доступа кислорода. Данный факт свидетельствует о том, что ГПК-х_м стабилизируют восстановленный Pd , препятствуя быстрому формированию фазы металла.

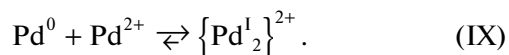
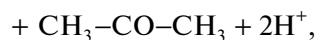
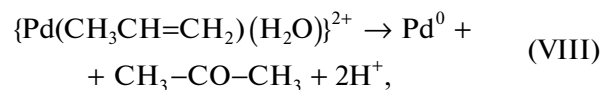
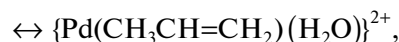
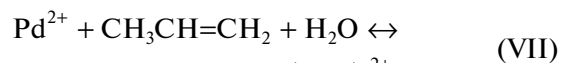
Возможность стабилизации Pd^0 в растворах Мо-V-P-ГПК связана с взаимодействием Pd^0 с ГПА-х, которое не может быть представлено как образование соединений, подобных π -комплексу восстановленного палладия с Q [42]. Природа стабилизации Pd^0 заключается, по всей видимости, в изоляции атомов или коллоидных частиц палладия поверхностью высоко заряженных ГП-анионов. Данные представления подтверждаются работами Максимова Г.М. [43, 44], который в процессе приготовления катализаторов гидрирования получил довольно устойчивые растворы полиоксометаллатов Мо, W и Nb, содержащие высокодисперсные частицы восстановленного

палладия (металл : $Pd = 1 : 2$). В настоящее время химия полиоксометаллатов содержит большое число примеров [45], когда атом металла в низкой степени окисления, существующий в виде π -комплекса, прочно связывается с поверхностными атомами кислорода в V- или Nb-замещенных ГП-анионах, образуя устойчивые соединения, например, $[(OC)_2IrP_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{8-}$.

Следует напомнить, что кинетические зависимости реакций окисления C_3H_6 и C_4H_8 в присутствии раствора $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-х$ очень похожи [34]. Различие наблюдается лишь в порядках реакций по палладию (для бутилена он равен 0.66) и кажущейся энергии активации (для бутилена $E_a = 58$ кДж/моль). Кинетика реакции (IV) в присутствии каталитической системы $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_m$ оказалась аналогичной кинетике реакции в присутствии кеггиновских ГПК-х, что говорит о родственном механизме. Главным отличием ГПК-х и ГПК-х_м является очень высокая концентрация ванадия(V) в растворах последних (1.75–3.0 М), что обеспечивает их эффективность в качестве обратимо действующих окислителей, обладающих значительной окислительной емкостью.

5.3. Механизм реакции (IV) окисления C_3H_6 в ацетон в растворе $Pd_{aq}^{2+} + Mo-V-P-ГПК$

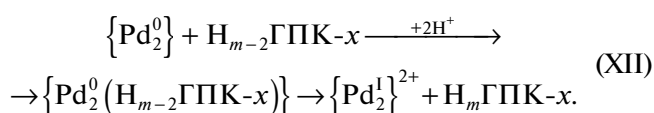
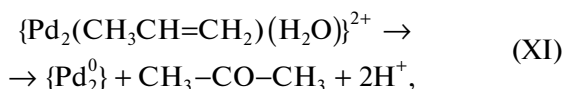
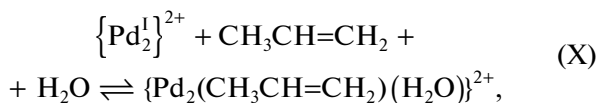
Ранее было установлено, что все Мо-V-P-ГПК работают как одноэлектронные окислители, последовательно принимающие по одному электрону [27, 46, 47]. Кроме того, при исследовании кинетики окисления CO в CO_2 в присутствии катализатора $Pd_{aq}^{2+} + W-V-P-ГПК$ нами было предположено формирование димерного комплекса Pd_2^{2+} [47]. Полагаем, что аналогичный комплекс работает и на стационарном участке кинетической кривой при окислении низших олефинов, в частности C_3H_6 . Его быстрое образование в начальный момент реакции можно выразить уравнениями (VII)–(IX):



В состав сложных комплексов, заключенных в фигурные скобки, по всей видимости, входят ГП-анионы и H^+ -ионы.

Образование димерных комплексов Pd^I и их реакционная способность в различных реакциях

давно находятся в поле зрения ученых. Накопленные данные рассмотрены, например, в обзоре [48] и работах [49, 50]. Отсутствие влияния концентрации ГПК- x_m и кислотности раствора на скорость окисления C_3H_6 свидетельствует о том, что ГПК- x_m не участвует в лимитирующей стадии реакции (IV). Лимитирующим этапом в ней, по всей видимости, является редокс-распад комплекса $\{Pd_2(CH_3-CH=CH_2)(H_2O)\}^{2+}$ по реакции (XI).



Окисление $\{Pd_2^0\} \rightarrow \{Pd_2^I\}^{2+}$ ГП-кислотой по реакции (XII) протекает быстро. При этом внутри комплекса $\{Pd_2^0(H_{m-2}ГПК-х)\}$ происходят последовательные одноэлектронные переходы от Pd^0 на ГП-анион. Предлагаемый механизм сложной реакции (IV) полностью согласуется с экспериментальными данными, подтверждая тот факт, что Мо-V-P-ГПК (как кеггиновская, так и модифицированная) не участвует в лимитирующей стадии сложной реакции (IV).

На примере катализатора на основе модифицированного раствора ГПК-7_м подтверждено, что этот механизм реализуется до тех пор, пока в растворе в значительной степени не израсходуется V^V и значение E не опустится ниже ~ 0.6 В, при котором реакция (IV) прекращается.

6. РЕГЕНЕРАЦИЯ РАСТВОРА КАТАЛИЗАТОРА $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-х_m$ КИСЛОРОДОМ

Выше было отмечено, что для обеспечения технологичности гомогенного катализатора $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-х_m$ двухстадийного процесса (VI) окисления C_3H_6 в ацетон кислородом необходимо, чтобы стадия его регенерации (V), замыкающая каталитический цикл процесса, протекала достаточно быстро. Мы установили, что реакция успешно идет при температурах 160–170°C под давлением O_2 ($P_{O_2} \leq 0.4$ МПа). Исследование механизма реакции (V) и оптимизация условий ее реализации детально обсуждены в работах [30–32].

Как было сказано ранее, одним из ключевых факторов, влияющих на скорость и глубину реге-

нерации каталитической системы, является температура, максимальное значение которой ограничено термостойкостью раствора Мо-V-P-ГПК. Кеггиновские растворы ГПК- x ($x \leq 4$) с концентрациями не ниже 0.2 М (чтобы обеспечить достаточно высокую окислительную емкость) не удовлетворяют условиям термостойкости, поскольку в ходе циклической эксплуатации катализаторов на их основе по реакциям (IV) + (V) наблюдается постепенное образование ванадийсодержащих осадков в том случае, когда температура реакции (V) превышает 140°C. Мы полагаем, что в таких растворах осадки, представляющие собой, как правило, смешанные оксиды V^V и V^{IV} , появляются за счет реакций между оксокаатионами VO_2^+ и VO^{2+} , ГП-анионами и водой. При этом нарушается сложная система равновесий, имеющих место в водных растворах Мо-V-P-ГПК [15], и растворы постепенно обедняются ванадием.

Кинетика реакции (V) сложна и изменяется по мере ее протекания. Так, при высоких степенях восстановления m (при $[V^{IV}] > \sim 0.65$ М) скорость окисления $H_mГПК-х$ очень высока, в этой области на регенерацию может влиять диффузионное торможение [51]. По мере снижения $[V^{IV}]$ реакция (V) замедляется и при $[V^{IV}] < 0.5$ М переходит в кинетический режим. В исследованиях этой реакции при атмосферном давлении [30, 31] показано, что при низких степенях восстановления ГПА- x происходит смена лимитирующей стадии реакции. При этом установлено [31], что активные по отношению к кислороду Мо-V-P-ГП-анионы содержат не менее трех ионов V^{IV} . Именно в сильно восстановленных растворах их концентрация высока, поэтому высока и скорость регенерации катализатора. По мере уменьшения концентрации V^{IV} в ходе реакции (V) снижается ее скорость, которая очень резко падает в области низких $[V^{IV}]$. В этой области сильно возрастает кажущееся значение E_a (с 10 кДж/моль для $[V^{IV}] > \sim 0.75$ М до 190 кДж/моль для $[V^{IV}] \approx 0.15-0.20$ М). Этот факт свидетельствует об эндотермичности образования активных по отношению к O_2 анионов ГПА- x с тремя или более ионами V^{IV} [31].

В каталитическом процессе (VI) окисления C_3H_6 кислородом необходимо создать такие условия для стадии регенерации катализатора, чтобы V^{IV} максимально полно окислялся в V^V , поскольку именно его высокая концентрация способна обеспечить достаточную окислительную емкость катализатора на следующем цикле реакции (IV). Поэтому для суммарного процесса (VI) определяющее значение имеет увеличение скорости реакции (V) при относительно низких степенях восстановления ГП-анионов, что позволит в ходе регенерации катализатора $Pd_{aq}^{2+} + Мо-V-P-ГПК$

Таблица 1. Результаты испытания гомогенного катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м на стабильность в 6 циклах процесса окисления C_3H_6 в ацетон по реакциям (IV) + (V)^а

№ цикла	E , В	τ_{IV} , мин	$V_{\text{C}_3\text{H}_6}$, мл	Δm^b	$W_{\text{IV нач}} \times 10^4$, моль л ⁻¹ мин ⁻¹	$E_{\text{ред}}$, В	$E_{\text{ок}}$, В
1	1.086	38	395	6.58	4.67	0.513	1.005
2	1.005	30	306	5.10	4.63	0.512	0.999
3	0.999	31	304	5.07	4.58	0.509	1.011
4	1.011	30	310	5.17	4.67	0.511	1.007
5	1.007	30	306	5.10	4.63	0.510	1.005
6	1.005	32	314	5.23	4.58	0.512	1.008

^а Условия: $[\text{PdSO}_4] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ГПК-7}_m] = 0.25$ моль/л, $V_{\text{кат}} = 20$ мл, $T_{\text{IV}} = 45^\circ\text{C}$; $T_{\text{V(per)}} = 160^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{рег}} = 20$ мин. Перед 1-м циклом $m_0 = 0.22$. Селективность реакции (IV) во всех циклах выше 99%. Во всех циклах раствор сохранял гомогенность.
^б $m = [V^{\text{IV}}]/[\text{ГПК-7}_m]$; Δm – разность значений m после реакции и до нее.

достичь практически исходного значения E его раствора перед последующим циклом двухстадийного процесса (VI) (табл. 1). Чтобы реализовать это, на стадии (V) нужны температуры, заметно превышающие 140°C .

Решение данной проблемы обеспечили модифицированные термостойкие (до 180°C) высокованадиевые растворы ГПК- x_m , которые, кроме того, что имеют высокую общую концентрацию ванадия, способны быстро и глубоко регенерироваться кислородом. В рамках настоящего исследования регенерацию катализатора проводили в термостатированном автоклаве из нержавеющей стали объемом 150 мл, оснащенный стеклянным вкладышем (стакан) с магнитным стержнем и обратным холодильником. Восстановленный раствор (20 мл) катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м после целевой реакции и отпарки продукта (ацетона) вливали в стеклянный стакан, который помещали в автоклав. Автоклав закрывали крышкой и ставили на магнитную мешалку. Раствор катализатора термостатировали в течение 15 мин при температуре 160°C без подачи O_2 и перемешивания. Затем подавали кислород до $P_{\text{O}_2} = 0.4$ МПа. Реакцию начинали включением перемешивания со скоростью 700 об/мин и вели 15–20 мин. По окончании регенерации перемешивание отключали, автоклав быстро охлаждали и вскрывали, сбросив избыток O_2 через обратный холодильник. Окисленный раствор катализатора охлаждали до комнатной температуры, доводили его объем до 20 мл и измеряли значение редокс-потенциала E . Регенерированный раствор $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м вновь был готов к окислению пропилена на следующем цикле.

7. МНОГОЦИКЛОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК- x_m И ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ ДВУХСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА КИСЛОРОДОМ

Для доказательства высокой эффективности катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м в двухстадийном процессе (VI) окисления C_3H_6 кислородом были проведены испытания этой каталитической системы на стабильность в 6 циклах реакций (IV) + (V). Полученные данные приведены в табл. 1.

Представленные результаты демонстрируют стабильную работу каталитической системы, важным фактором которой является *сохранение гомогенности* раствора катализатора во всех шести циклах, т.е. весь ванадий, отвечающий за редокс-процесс, все время оставался в растворе. В ходе регенерации катализатора кислородом за 20 мин при 160°C достигалось практически исходное значение редокс-потенциала E , которое гарантировало сохранение высокой окислительной емкости раствора в целевой реакции на следующем цикле. Нагрузка на катализатор (количество поглощенного C_3H_6), как и начальная скорость целевой реакции, были во всех циклах (начиная со 2-го) практически одинаковыми.

Подводя итог этим исследованиям, можно заключить, что раствор $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м является эффективным и технологичным гомогенным катализатором двухстадийного процесса (VI) окисления пропилена в ацетон кислородом. Однако при подготовке к реализации таких процессов обычно встают задачи технологического плана, при которых особую значимость приобретают сведения о физико-химических свойствах растворов Мо-V-P-ГПК (плотность (ρ), вязкость (η), E) и их циклических изменениях в ходе редокс-процессов.

На рис. 2 представлена зависимость E раствора катализатора на основе 0.25 М ГПК-7_м от $[V^{IV}]$ (фактически от степени восстановления ГПК-7_м), а также зависимость E от $[V^V]$. Из рис. 2 видно, что значение E раствора падает в ходе целевой реакции вследствие снижения концентрации окисленной формы ГПК-7_м и роста $[V^{IV}]$, т.е. уменьшения соотношения V^V/V^{IV} . В ходе регенерации катализатора происходит рост E за счет увеличения концентрации $[V^V]$ и падения $[V^{IV}]$. Использование полученных зависимостей в качестве калибровочных кривых позволяет легко контролировать состояние раствора катализатора в ходе реализации двухстадийного процесса.

Зависимости ρ и η для 0.25 М раствора ГПК-7_м от степени восстановления катализатора и температуры представлены в табл. 2 и 3. Если плотность раствора (табл. 2) незначительно увеличивается с ростом m и немного снижается с повышением температуры, то вязкость 0.25 М раствора ГПК-7_м сильно зависит от этих параметров (табл. 3). С ростом степени восстановления (до $m = 6.10$) значение η возрастает на 32%, тогда как с повышением температуры от 50 до 90°C оно снижается примерно в 2.3 раза. Экстраполяция позволила рассчитать, что с поднятием температуры до 160°C (температура регенерации катализатора) вязкость раствора уменьшается более существенно: если при 90°C этот показатель для окисленного раствора равен 0.7879 сПз, то при 160°C значение η будет около 0.45 сПз. Эти данные особенно важны в том случае, если раствор катализатора при реализации процесса необходимо будет перекачивать из одного реактора в другой.

Правильное применение катализатора на основе 0.25 М ГПК-7_м, не допускающее перегрева раствора выше 170°C и его упаривания выше концентрации 0.35 М, обеспечит высокую эффективность и стабильность каталитической системы Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_м в двухстадийном процессе (VI) окисления C_3H_6 в ацетон. Реализовать такой процесс можно по той же технологической схеме, которая была использована нами при проведении пилотных испытаний процесса окисления n -бу-

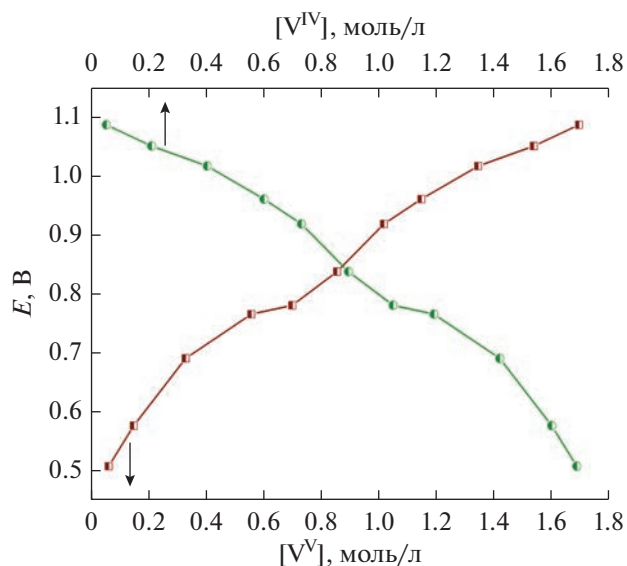


Рис. 2. Зависимость E от $[V^V]$ и $[V^{IV}]$ для 0.25 М раствора ГПК-7_м.

тилена в метилэтилкетон [11, 12]. По аналогии с МЭК-процессом предлагаемая схема установки процесса окисления пропилена в ацетон (рис. 3) представляет собой замкнутый цикл. Вся система заполнена раствором катализатора (Pd + ГПК-7_м), который непрерывно движется из реактора в реактор. Процесс осуществляется двухстадийно в разных реакторах. На первой стадии при 45°C пропилен реагирует с раствором катализатора в *каталитическом реакторе*. Восстановленный катализатор вместе с ацетоном поступает в отпарную колонну, где из него отпаривается продукт. После этого катализатор движется в *воздушный реактор*, где при 160–170°C происходит окисление восстановленного катализатора кислородом воздуха под давлением. Регенерированный раствор вновь перемещается в каталитический реактор, начиная следующий цикл реакции. Таким образом, процесс осуществляется двухстадийно, а сьем продукта происходит непрерывно.

Таблица 2. Зависимость плотности (ρ , г/см³) 0.25 М раствора ГПК-7_м от степени восстановления (m) при разных температурах

$[V^{IV}]$, моль/л	m^*	Температура, °C				
		50	60	70	80	90
0.088	0.35	1.682	1.675	1.668	1.662	1.659
0.530	2.12	1.689	1.686	1.675	1.669	1.665
1.055	4.22	1.691	1.688	1.676	1.671	1.666
1.525	6.10	1.692	1.689	1.678	1.672	1.667

* $m = [V^{IV}]/[ГПК-7_m]$.

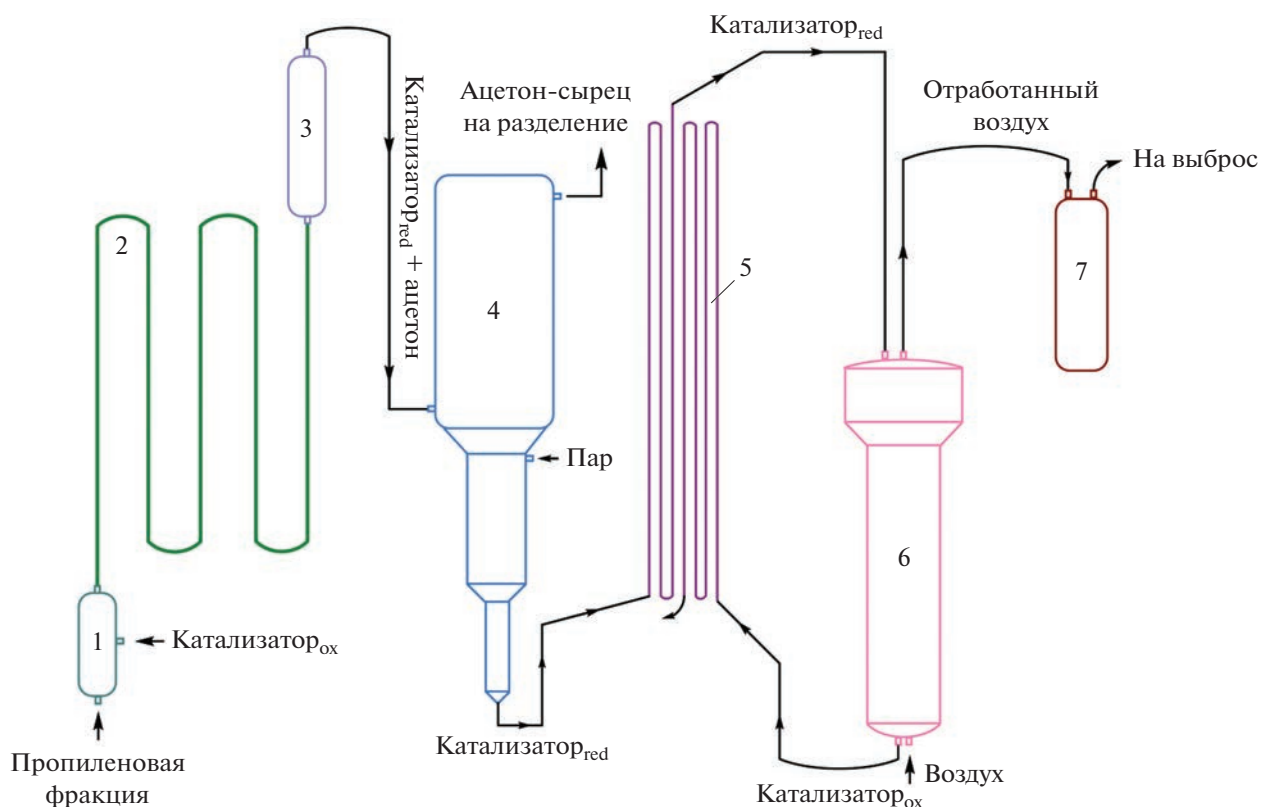
Таблица 3. Зависимость вязкости (η , сПз) 0.25 М раствора ГПК-7_м от температуры при разных степенях восстановления (m)

[V ^{IV}], моль/л	m^*	Температура, °С		
		50	60	90
0.088	0.35	1.7935	1.3836	0.7879
1.525	6.10	2.3718	1.8490	1.0415

* $m = [V^{IV}]/[ГПК-7_m]$.

Важно отметить, что при промышленной реализации процесса окисления пропилена в ацетон в присутствии гомогенного катализатора $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_m$ нет необходимости вводить палладий в раствор в виде $PdSO_4$. При приготовлении катализатора можно применять перхлорат палладия или хлористый палладий. Требование полного отсутствия ионов Cl^- в растворе катализатора было необходимо в процессе исследования кинетики и механизма окисления олефинов в бесхлоридной системе. Однако если использовать $PdCl_2$ при получении раствора катализатора, то в ходе его циклической работы по реакциям (IV) + (V)

не будет фактически никакой разницы в его поведении по сравнению с $PdSO_4$. Низкая концентрация ионов хлора в растворе (на 2–3 порядка ниже $[ГПК-7_m]$), непрерывное изменение степени восстановления Pd и его лигандного окружения в ходе процесса приведут к распределению ионов Cl^- по объему раствора катализатора, исключив образование хлорированных производных. Таким образом, достаточно стабильный и активный раствор $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_m$, способный быстро регенерироваться кислородом (воздухом), может обеспечить *технологичность* двухстадийного каталитического процесса окисления пропилена в ацетон.

**Рис. 3.** Технологическая схема узла синтеза ацетона опытной установки: 1 — регулятор расхода, 2 — пропиленовый реактор, 3 — расширитель, 4 — отпарная колонна, 5 — теплообменник, 6 — воздушный реактор, 7 — ловушка.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В присутствии бесхлоридной гомогенной каталитической системы $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м на основе модифицированного высокоэффективного раствора гетерополиокислоты брутто-состава $\text{H}_{11}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{87}$ пропилен окисляется в ацетон с селективностью выше 99%. Исследование кинетики реакции показало, что скорость целевой реакции имеет первый порядок по C_3H_6 , порядок 0.5 по палладию и нулевой порядок по ГПК-7_м. Установлено, что зависимость от концентрации H^+ -ионов отсутствует, а кажущаяся энергия активации окисления C_3H_6 составляет 20.5 кДж/моль.

На основе полученных данных предложен механизм каталитического окисления C_3H_6 в ацетон в растворе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м, включающий образование активного димерного комплекса Pd^{I} , определяющего скорость реакции на стационарном участке кинетической кривой.

Показано, что кинетика окисления C_3H_6 в высокованадиевом растворе ГПК-7_м модифицированного состава аналогична кинетике этой реакции в присутствии традиционных кеггиновских ГПК-х. Однако раствор ГПК-7_м выгодно отличается от кеггиновских ГПК-х более высокой термической стабильностью (140 против 180°C). Это позволяет существенно повысить (до 160–170°C) температуру регенерации катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м кислородом, при которой резко возрастает ее скорость. Возможность быстрой регенерации модифицированных растворов обеспечивает *технологичность* катализаторов $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-х_м, в частности катализатора на основе ГПК-7_м для двухстадийного окисления пропилена в ацетон.

Проведены успешные многоцикловые испытания (6 циклов) нового гомогенного катализатора двухстадийного процесса окисления C_3H_6 в ацетон кислородом на стабильность. Получены зависимости технологических параметров (E , ρ , η) 0.25 М раствора ГПК-7_м от степени восстановления и температуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390007-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cornell C.N., Sigman M.S. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 1903.
2. Gligorich K.M., Sigman M.S. // Chem. Commun. 2009. P. 3854.
3. McDonald R.I., Liu G., Stahl S.S. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 2981.
4. Sigman M.S., Werner E.W. // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. № 6. P. 874.
5. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г. // Катализ в промышленности. 2021. Т. 21. № 1–2. С. 67. Gogin L.L., Zhizhina E.G. // Catalysis in Industry. 2021. V. 13. № 3. P. 263.
6. Smidt J., Hafner W., Jira R., Sedlmeier J., Sieber R., Kojer H., Rüttinger R. // Angew. Chem. 1959. V. 71. P. 176.
7. Pat. 1049845 DE, 1959.
8. Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 2. С. 121. (Rodikova Y.A., Zhizhina E.G. // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 2. P. 105.)
9. Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 595.
10. Жижина Е.Г., Шитова Н.Б., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 6. С. 1451. (Zhizhina E.G., Shitova N.B., Matveev K.I. // Kinet. Catal. 1981. V. 22. № 6. P. 1153.)
11. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2014. № 3. С. 32. (Matveev K.I., Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Parmon V.N. // Catal. Indust. 2014. V. 6. № 3. P. 202.)
12. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Матвеев К.И., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2015. № 1. С. 18. (Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Matveev K.I., Parmon V.N. // Catal. Indust. 2015. V. 7. № 2. P. 111.)
13. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 6. С. 849. (Odyakov V.F., Zhizhina E.G. // Kinet. Catal. 2011. V. 52. № 6. P. 828.)
14. Жижина Е.Г., Гогин Л.Л. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 5. С. 536. (Zhizhina E.G., Gogin L.L. // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 5. P. 580.)
15. Жижина Е.Г., Гогин Л.Л., Родикова Ю.А., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 2. С. 135. (Zhizhina E.G., Gogin L.L., Rodikova Y.A., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 2. P. 197.)
16. Пат. 2230612 C1 RU, 2004.
17. Пат. 2243818 C1 RU, 2005.
18. Пат. 2275960 C1 RU, 2006.
19. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 5. С. 795. (Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I. // Kinet. Catal. 1995. V. 36. № 5. P. 733.)
20. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 342. P. 126.
21. Шитова Н.Б., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук. 1973. Т. 25. № 1. С. 25.
22. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 3. Москва: Мир, 1969. 592 с. (Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text. 2nd revised and augmented edition. Interscience publishers: a division of John Wiley & Sons.)
23. Kingston J.V., Scollary G.R.A. // Chem. Commun. 1969. № 9. P. 455.
24. Deeming A.T., Yonson B.F.G., Lewis I. // J. Organometal. Chem. 1969. V. 17. № 3. P. 40.

25. Pat. 826603 BE, 1975.
26. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Шитова Н.Б., Кузнецова Л.И. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 380. (Matveev K.I., Zhizhina E.G., Shitova N.B., Kuznetsova L.I. // Kinet. Catal. 1977. V. 18. № 2. P. 320.)
27. Максимовская Р.И., Федотов М.А., Масихин В.М., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. С. 117.
28. Zhizhina E.G., Kuznetsova L.I., Maksimovskaya R.I., Pavlova S.N., Matveev K.I. // J. Mol. Catal. 1986. V. 38. P. 345.
29. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Матвеев К.И. // ЖНХ. 2000. Т. 45. С. 1379. (Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Matveev K.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 8. P. 1258.)
30. Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Simonova M.V., Matveev K.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 2003. V. 78. № 2. P. 373.
31. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 3. С. 380. (Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Simonova M.V., Matveev K.I. // Kinet. Catal. 2005. V. 46. № 3. P. 354.)
32. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. V. 46. I. 9. P. 567.
33. Максимов Г.М., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. // ЖНХ. 1997. Т. 42. № 6. С. 990.
34. Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 319. P. 91.
35. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Rodikova Yu.A., Gogin L.L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 22. P. 3618.
36. Матвеев К.И., Шитова Н.Б., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 893. (Matveev K.I., Shitova N.B., Zhizhina E.G. // Kinet. Catal. 1976. V. 17. № 4. P. 779.)
37. Dikshitulu L.S.A., Gopala Rao G. // Analyt. Bioanalyt. Chem. 1962. T. 189. № 5. С. 421.
38. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 358. № 2. P. 254.
39. Одяков В.Ф., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // ЖНХ. 1978. Т. 23. № 2. С. 457.
40. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Eds. Bard A.J., Parsons R. New York: Dekker, 1985.
41. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. Санкт-Петербург: АНО НПО "Профессионал", 2004. С. 19.
42. Шитова Н.Б., Кузнецова Л.И., Юрченко Э.Н., Овсянникова И.А., Матвеев К.И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1973. № 8. С. 1453.
43. Пат. 1420714 A1 SU, 1995.
44. Пат. 1555941 A1 SU, 1995.
45. Gouzerh P., Proust A. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 77.
46. Кожеевников И.В., Тарабанько В.Е., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 619.
47. Жижина Е.Г., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 130. (Zhizhina E.G., Kuznetsova L.I., Matveev K.I. // Kinet. Catal. 1988. V. 29. P. 113.)
48. Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 117.
49. Путин А.Ю., Кацман Е.А., Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 654.
50. Путин А.Ю., Кацман Е.А., Брук Л.Г. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 199.
51. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // Катализ в промышленности. 2005. № 2. С. 17.

Homogeneous Catalysts for Redox Processes Based on Heteropolyacids Solutions. V. Developing Two-Stage Process for Oxidation of Propylene to Acetone

Yu. A. Rodikova¹, * and E. G. Zhizhina¹

¹Boriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, prosp. Acad. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: rodikova@catalysis.ru

Investigations on the development of homogeneous chloride-free two-stage process (1st stage – target reaction, 2nd stage – catalyst regeneration) for oxidizing C₃H₆ to acetone with oxygen in the presence of catalyst Pd_{aq}²⁺ + Mo-V-P heteropoly acid (HPA-*x*, *x* is the number of V atoms) have been presented. The kinetic equation of the target reaction has been obtained, and its mechanism has been proposed. It has been shown that catalysts based on high-vanadium modified (non-Keggin) compositions HPA-*x*_m are the most efficient. The kinetics of C₃H₆ oxidation in the presence of Keggin HPA-*x* and HPA-*x*_m solutions has been the same, but only the Pd_{aq}²⁺ + HPA-*x*_m catalysts have turned out to be technologically feasible. These have a high thermal stability (up to 180°C), which allows the catalyst to be rapidly regenerated with oxygen. This favorably distinguishes the catalysts based on HPA-*x*_m from Keggin HPA-*x*, the thermal stability of which is limited to 140°C. The possibility of rapid regeneration of the catalyst has made it possible to close the 2-stage catalytic cycle of C₃H₆ oxidation to acetone with oxygen and has opened up prospects for the practical use of the process in the presence of Pd_{aq}²⁺ + HPA-*x*_m. The catalyst has been successfully tested for stability.

Keywords: homogeneous metal complex catalysis, propylene, oxidation, Pd-containing catalytic systems, heteropolyacids

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ ЧАСТИЦ САЖИ НА ГАЗОФАЗНУЮ КОНВЕРСИЮ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ. РОЛЬ ДОБАВОК H₂O И CO₂

© 2023 г. А. Р. Ахуньянов^{а, *}, П. А. Власов^{а, b}, В. Н. Смирнов^а,
А. В. Арутюнов^а, Д. И. Михайлов^а, В. С. Арутюнов^{а, c}

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

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ” Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

^cФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
проспект Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: shocktube@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.04.2023 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принята к публикации 15.06.2023 г.

Методом кинетического моделирования исследовано влияние образования микрогетерогенных частиц сажи на газофазную конверсию в синтез-газ богатых смесей метана с кислородом в диапазоне температур от 1500 до 1800 К в условиях адиабатического реактора. Изучена также роль добавок CO₂ и H₂O в этом процессе. Появление частиц сажи наблюдается в богатых смесях, начиная с коэффициента избытка топлива $\phi = 3.33$. При относительно низких температурах ~1500 К образуется небольшое количество микрогетерогенных частиц сажи, которые не оказывают существенного воздействия на остальные компоненты реагирующей системы. Заметное влияние частиц сажи при этой температуре происходит при более высоком значении $\phi = 8.0$. Наиболее ярко это проявляется на температурном профиле процесса, на котором при добавлении воды в реагирующую смесь наблюдаются два максимума на временах порядка 0.01 и 0.1 с. В случае смесей, содержащих CO₂, второй максимум на профиле температуры почти не выражен. Сложный профиль температуры приводит к появлению второго максимума концентрации гидроксильных радикалов OH на временах ~0.1 с. Добавки H₂O и CO₂ позволяют в широких пределах изменять отношение H₂/CO в синтез-газе, что необходимо для синтеза различных продуктов. Поскольку содержащийся в реагирующей смеси CO₂ в этих условиях реально вовлекается в химический процесс, его частичная рециркуляция из продуктов конверсии дает возможность снизить его эмиссию при получении синтез-газа.

Ключевые слова: метан, синтез-газ, CO₂, H₂O, матричная конверсия, микрогетерогенные частицы сажи, кинетическое моделирование

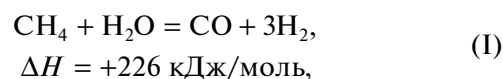
DOI: 10.31857/S0453881123060011, **EDN:** JTLUGG

ВВЕДЕНИЕ

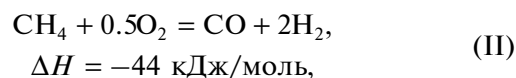
В связи с постепенным снижением доступности нефтяных ресурсов и увеличением их стоимости постоянно повышается интерес к использованию природного газа не только в качестве энергетического топлива, но и сырья для синтеза базовых химических продуктов. Из-за высокой стабильности основного компонента природного газа — метана — практически все крупнотоннажные процессы его применения для производства химических продуктов основаны на его предварительной конверсии в синтез-газ [1]. Синтез-газ является также основным промышленным источником получения водорода, интерес к использованию которого растет в связи с наблюдаемыми климатическими процессами [2].

Из трех основных процессов конверсии метана в синтез-газ:

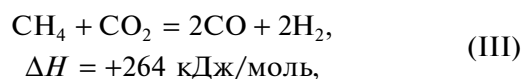
паровая конверсия метана



парциальное окисление метана



углекислотная конверсия метана



в качестве самостоятельных в промышленных масштабах используют первые два, а также различные их комбинации (комбинированный риформинг, автотермический риформинг, тририформинг) [1]. Однако высокие капитальные и энергетические затраты на получение синтез-газа этими методами, на которые приходится до 60–70% всех затрат на производство конечных продуктов химической переработки природного газа, существенно сдерживают развитие газохимии и особенно тех ее направлений, в которых предпочтительны малотоннажные процессы, например, утилизацию попутных нефтяных газов (ПНГ).

В связи с этим ведется активная разработка альтернативных технологий конверсии природного газа в синтез-газ и водород. В последнее время большое внимание благодаря относительной простоте, гибкости и низкой чувствительности к составу газа и различным примесям привлекают некаталитические газофазные процессы конверсии природного газа. Одной из наиболее перспективных в этом отношении технологий является матричная конверсия, основанная на некаталитическом газофазном окислении метана вблизи поверхности проницаемой для газа твердой матрицы [3, 4]. В серии недавних исследований [5–7] была проанализирована кинетика газофазной конверсии углеводородов в условиях, характерных для матричного конвертора, в том числе роль таких неизбежных продуктов конверсии, как H_2O и CO_2 , а также влияние их специальных добавок на процесс конверсии метана. Принципиально важным результатом этих исследований было установление того, что в диапазоне температур 1500–1800 К в газофазных условиях при отсутствии катализаторов в бескислородной среде конверсия метана и других углеводородов происходит путем их пиролиза в ацетилен, когда присутствие H_2O и CO_2 почти не играет никакой роли. А вот последующее превращение ацетилена в синтез-газ протекает уже в результате его паровой и уголекислотной конверсии. Был установлен характер влияния добавок H_2O и CO_2 на выход продуктов, и предложено использовать этот процесс для частичной утилизации CO_2 с целью снижения его эмиссии в атмосферу.

Однако при моделировании конверсии углеводородов в этих работах не учитывалась возможность появления в этих условиях микрогетерогенных частиц сажи. Как было показано в нашей предыдущей работе [8], именно в этом диапазоне температур происходит интенсивное формирование микрогетерогенных частиц сажи, которое может оказывать серьезное влияние не только на материальный, но и на тепловой баланс процесса.

Целью настоящего исследования был анализ влияния образования микрогетерогенных частиц сажи на конверсию метана в синтез-газ и температуру процесса в условиях, характерных для мат-

ричной конверсии, а также воздействия на эти процессы добавок H_2O и CO_2 , и сравнение с изученным нами ранее эффектом от их введения в условиях более высокотемпературных экспериментов в ударных волнах [9].

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В настоящее время имеется большое количество детальных кинетических механизмов, описывающих пиролиз и окисление как простых, так и достаточно сложных углеводородов. Современные детальные кинетические механизмы окисления даже относительно простых углеводородов насчитывают тысячи элементарных реакций с сотнями участвующих в них химических компонентов. Однако надежные экспериментальные данные, позволяющие установить адекватность всего механизма, имеются только для небольшого числа компонентов, которые обычно и используются для тестирования рассматриваемых детальных кинетических механизмов.

Кинетическое моделирование процесса образования микрогетерогенной дисперсной фазы в химической реагирующей системе представляет собой еще более сложную проблему. Помимо кинетического описания химических реакций в газовой фазе в этом случае необходимо описание процессов возникновения зародышей новой фазы, их поверхностного роста и коагуляции и, как следствие перехода в новое качество, в гетерогенные частицы, которые, в свою очередь, также участвуют в процессах поверхностного роста и коагуляции. В конечном итоге формируется ансамбль микрогетерогенных частиц с определенной функцией распределения частиц по размерам. Объединение в единой компьютерной программе процессов в газовой фазе и процессов появления частиц новой фазы и их роста, коагуляции и окисления представляет очень сложную математическую задачу. Насколько нам известно, в настоящее время существует лишь несколько подходов к решению данной проблемы. Это метод моментов [10–14], метод ячеек (ящиков) [15] и дискретный метод Галеркина [16, 17], который применяли в настоящей работе для описания кинетики образования частиц микрогетерогенной дисперсной фазы (частиц сажи).

Моделирование появления в реагирующей системе частиц сажи проводили с использованием кинетического механизма, развитого в [8], который основан на модели USC-Mech II [18], описывающей окисление H_2 , CO , а также высокотемпературный пиролиз и окисление углеводородов C_1 – C_4 . Этот механизм был взят за основу для нашего единого кинетического механизма образования частиц сажи [19], при разработке которого механизм [18] был дополнен реакциями с участием C_5 - и C_7 -компонентов [20, 21]. Были также учтены реак-

ции с участием ароматических компонентов (бензола и толуола) [21, 22] и высших алканов (*n*-гексана и *n*-гептана) [23]. При расширении механизма мы включали в него только те новые реакции и компоненты, которые отсутствовали в первоначальной версии нашего механизма. Хотя такой подход не может полностью гарантировать абсолютное соответствие всех кинетических параметров модели, он, безусловно, улучшает ее предсказательные способности. Константы скорости реакций в предложенном нами механизме не варьировали за исключением отдельных случаев, описанных ниже, что позволило обеспечить лучшее согласование с результатами экспериментальных измерений.

В модифицированном газофазном механизме, который использовали в настоящей работе, основной блок реакций пиролиза и окисления углеводородов C_1 – C_4 из [18], который применялся в нашем старом механизме, полностью заменен на более современный блок реакций из [8]. Термодинамические данные были также существенно обновлены, их основу составили данные из [8]. Для частиц, отсутствующих в механизме [8] и в файле термодинамических данных [8], эти данные брали из механизмов [20, 21, 24, 25], отдельные блоки которых были включены в наш модифицированный газофазный механизм. Механизм работы [8] предусматривает ряд новых путей реакции, в частности, с участием винилидена C_2H_2 . Одновременно был введен ряд дополнительных каналов образования и роста молекул полиароматических углеводородов (вплоть до коронена), а также реакции с участием углеводородов C_3 , C_5 и C_7 [20, 21]. Модифицированный механизм реакций в газовой фазе включает:

- 1) последовательный рост молекул полиароматических углеводородов по механизму НАСА (H abstraction/ C_2H_2 addition);
- 2) реакции комбинации фенильных радикалов с молекулами бензола C_6H_6 ;
- 3) реакции рекомбинации цикlopentadiенила;
- 4) реакции образования зародышей частиц сажи из полиароматических и полииновых фрагментов в газовой фазе.

Согласно разработанной модели сажеобразования, зародышами частиц сажи являются полиароматические структуры, появляющиеся из небольших полиароматических молекул и радикалов, включающие два–три ароматических кольца, а также полииновые структуры, формирующиеся из фрагментов C_8H_4 , различные изомеры которых были обнаружены экспериментально при исследовании пламен различных углеводородов [25]. Реакции образования зародышей частиц сажи предполагаются необратимыми. Постулируется, что реакции поверхностного роста зародышей частиц сажи происходят на актив-

ных центрах, которые возникают за счет отрыва атомов водорода при взаимодействии с атомами водорода из газовой фазы. Таким образом, в модели рассматриваются два ансамбля зародышей разных типов: с активными центрами и без них.

Полученную кинетическую модель тщательно тестировали прямым сравнением результатов кинетических расчетов с результатами экспериментальных исследований кинетики расходования исходных углеводородов, образования различных промежуточных радикалов и продуктов реакции, а также с результатами наших экспериментов по химической ионизации [26, 27]. Для пиролиза ацетилена результаты такого сравнения представлены в работе [8].

Еще одним важным аспектом представленной работы были расчеты параметров образующихся ансамблей частиц сажи. Для этого применяли разработанную нами единую кинетическую модель сажеобразования. Она состоит из двух основных частей: из механизма газофазных реакций и механизма образования конденсированных частиц зародышей и частиц сажи.

Для обоснования теоретических расчетов использовали собственные эксперименты, выполненные в отраженных ударных волнах по сажеобразованию при пиролизе и окислении разбавленных смесей целого ряда простейших углеводородов — как алифатических, так и ароматических, включая метан, этан, этилен, ацетилен, пропан, пропилен, бензол, толуол, финилацетилен, а также ацетон. Наряду с этим применяли результаты, полученные в отраженных ударных волнах и другими авторами. В этом случае наряду с количественными характеристиками ансамбля образующихся частиц сажи (период индукции сажеобразования, температура и полный выхода частиц сажи) в некоторых случаях мы располагали также кинетической информацией о расходовании исходных углеводородов и образовании предшественников частиц сажи (молекул ацетилена, пропагильных радикалов и простейших ароматических и полиароматических молекул). Были изучены зависимости от времени концентраций исходных и промежуточных продуктов для случаев пиролиза метана [28, 29], пропана [30], *n*-гептана и толуола [31]. В частности, проведены исследования по прямому сопоставлению экспериментально измеренных и рассчитанных по нашей модели средних размеров частиц сажи [32, 33]. Тестирование единой кинетической модели включало и моделирование временных зависимостей всех этих параметров. Все эти данные опубликованы и составляют надежную основу для обоснования адекватности и работоспособности нашей единой кинетической модели сажеобразования [34–41].

Работоспособность единой кинетической модели сажеобразования проверяли также при опи-

Таблица 1. Составы исследуемых смесей

ϕ	Смеси с добавкой H_2O	Смеси с добавкой CO_2
3.33	$0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2H_2O$	$0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$
4.0	$0.5CH_4 + 0.25O_2 + 0.25H_2O$	$0.5CH_4 + 0.25O_2 + 0.25CO_2$
5.0	$0.5CH_4 + 0.2O_2 + 0.3H_2O$	$0.5CH_4 + 0.2O_2 + 0.3CO_2$
6.667	$0.5CH_4 + 0.15O_2 + 0.35H_2O$	$0.5CH_4 + 0.15O_2 + 0.35CO_2$
8.0	$0.5CH_4 + 0.125O_2 + 0.375H_2O$	$0.5CH_4 + 0.125O_2 + 0.375CO_2$
10.0	$0.5CH_4 + 0.1O_2 + 0.4H_2O$	$0.5CH_4 + 0.1O_2 + 0.4CO_2$

сании экспериментов с ингибиторами и промоторами сажеобразования. В качестве ингибиторов выступали добавки водорода и перекиси водорода, а в качестве промоторов — добавки толуола к *n*-гептану и пропану, а также добавки пентакарбонила железа [41]. Наша кинетическая модель позволила количественно описать эффекты промоторирования и ингибирования сажеобразования и выяснить химический механизм этих эффектов.

Было показано, что модель способна количественно описывать температурную зависимость выхода сажи для всех указанных выше углеводородов без изменения каких-либо параметров данной единой кинетической модели [19].

В работе [19], в отличие от традиционной схемы пирометрических измерений, измерение температуры частиц сажи проводили с использованием двух пространственно-разделенных каналов для регистрации излучения и поглощения ансамбля частиц сажи. Эти измерения и кинетические расчеты при постоянной плотности показали, что для исследованных углеводородов в ходе их пиролиза и образования частиц сажи температура сначала падает, а затем растет в результате выделения энергии в процессе образования сажи.

Все кинетические расчеты осуществляли с применением программы MACRON [16], которая позволяет реализовать расчеты с постоянной температурой, постоянным давлением и постоянной плотностью. В настоящей работе все расчеты выполняли для условий экспериментов в отраженных ударных волнах при постоянной плотности. Рассматривали интервал температур 1500–1800 K при давлении $P = 1$ бар. Выбор интервала температур обусловлен характерными температурами внутри реального матричного конвертора [5–7]. Расчеты проводили до времени 1 с. Состав исследуемых смесей представлен в табл. 1. Здесь ϕ — эквивалентное соотношение горючего и окислителя, которое для метаноокислородных смесей определяется как $\phi = 2[CH_4]/[O_2]$.

Необходимо отметить, что в реальных условиях автотермической окислительной конверсии метана только за счет энергии самого окисления практически невозможно обеспечить стабильное

протекание процесса при значениях $\phi > 3.33$. Более высокие значения ϕ могут быть реализованы только за счет подвода энергии извне, то есть при термическом пиролизе метана в присутствии кислорода (оксипиролизе) [1]. Однако для полноты анализа влияния кислорода на процесс образования микрогетерогенных частиц сажи будет рассмотрен весь указанный диапазон значений этого соотношения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально обсудим результаты моделирования окисления метана кислородом в присутствии добавок H_2O . Расчеты были проведены для богатых метаноокислородных смесей со значениями эквивалентного соотношения от $\phi = 3.33$, при котором процесс сажеобразования только начинается, и до $\phi = 10.0$, для которого расчеты показывают появление большого количества сажи в реагирующей системе. Конверсия при $\phi = 10.0$ практически является окислительным пиролизом метана, в котором образуются водород H_2 и частицы конденсированного углерода.

На рис. 1 показаны температурные профили процесса для смесей, представленных в табл. 1, и начальных условий $T_0 = 1500$ K, $P_0 = 1$ бар. На профиле, начиная с $\phi = 5.0$, после первого выраженного максимума, обусловленного экзотермическими реакциями окисления, и последующего спада температуры вследствие эндотермических реакций пиролиза, появляется второй максимум за счет выделения тепла при протекании процессов конденсации. При увеличении значения ϕ амплитуда второго максимума снижается по сравнению с первым, величина которого также уменьшается. Для $\phi = 3.33$ первый максимум температуры достигается при времени ~ 0.001 с, а для $\phi = 10.0$ — при времени ~ 0.01 с, то есть время его достижения увеличивается почти на порядок, а абсолютная величина предельной температуры падает от 2400 до 1600 K.

Естественно, столь значительные изменения температурного профиля процесса должны сказаться на профиле концентрации основных про-

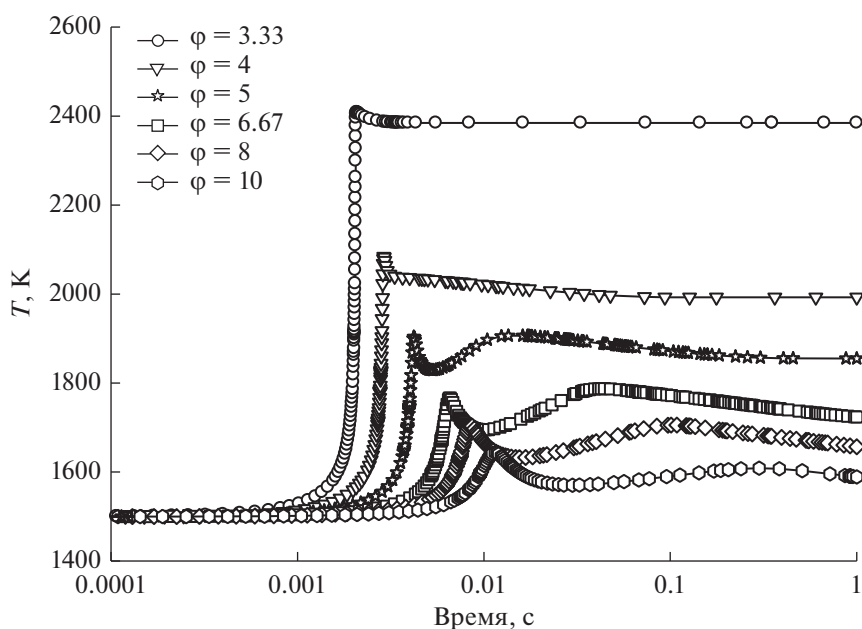


Рис. 1. Температурные профили конверсии метанокислородных смесей с различными значениями ϕ при $T_0 = 1500$ К и $P_0 = 1$ бар.

дуктов конверсии метана. На рис. 2 представлена кинетика изменения концентрации метана CH_4 , воды H_2O и ацетилена C_2H_2 , который является главным компонентом, участвующим в поверхностном росте частиц сажи. После периода индукции концентрация метана начинает уменьшаться с ускорением, но затем на больших временах скорость распада молекул CH_4 заметно снижается и далее плавно уменьшается практически до нуля.

Судьба добавляемых молекул H_2O зависит от текущей температуры. Выраженный рост концентрации H_2O происходит в момент начала интенсивного расходования молекул CH_4 , то есть в самом начале их окисления. Важно отметить, что для всех значений ϕ при всех температурах наблюдается один и тот же максимальный уровень H_2O . После достижения максимума концентрации H_2O происходит ее резкий спад с выходом на квазистационарный уровень для наиболее высоких температур и небольших значений ϕ , либо медленный спад для наиболее низких температур и высоких значений ϕ .

Зависимость кинетики изменения концентрации ацетилена от параметра ϕ имеет аналогичный характер. После периода индукции фиксируется максимальное значение концентрации C_2H_2 , а затем происходит постепенный ее спад. При $\phi = 4.0$ достигается абсолютный максимум концентрации C_2H_2 , которая затем уменьшается при дальнейшем увеличении величины ϕ .

На рис. 3 и 4 представлены аналогичные зависимости температуры и концентраций CH_4 , H_2O

и C_2H_2 при разных значениях ϕ для более высокой начальной температуры $T_0 = 1800$ К. При повышении начальной температуры от 1500 до 1800 К возрастают и температуры, достигаемые после периода индукции. Для относительно небольших значений $\phi = 3.33$ и 4.0 после слабовыраженного первого максимума температура в дальнейшем практически не меняется. Только при $\phi = 5$ появляется второй максимум. Наиболее сложные профили температуры наблюдаются для значений $\phi = 6.667$, 8.0 и 10.0. В этих случаях виден не только второй температурный максимум, но и предшествующий ему минимум, который оказывается ниже начальной температуры $T_0 = 1800$ К. Из-за более высокой начальной температуры все характерные времена существенно сокращаются по сравнению с таковыми для кривых, представленных на рис. 1 и 2.

Кинетика концентраций CH_4 и H_2O аналогична их кинетике при $T_0 = 1500$ К (рис. 2) с учетом уменьшения всех характерных времен при повышенной $T_0 = 1800$ К. Концентрация ацетилена после периода индукции также достигает максимума и ведет себя аналогично случаю, когда $T_0 = 1500$ К (рис. 2).

На рис. 5 и 6 показано, как зависят от начальной температуры расчетные параметры при фиксированном значении $\phi = 3.33$. На рис. 5 приведен температурный профиль для четырех значений T_0 в исследуемом интервале 1500–1800 К. Влияние сажеобразования при $\phi = 3.33$ практически никак не проявляется, и после периода ин-

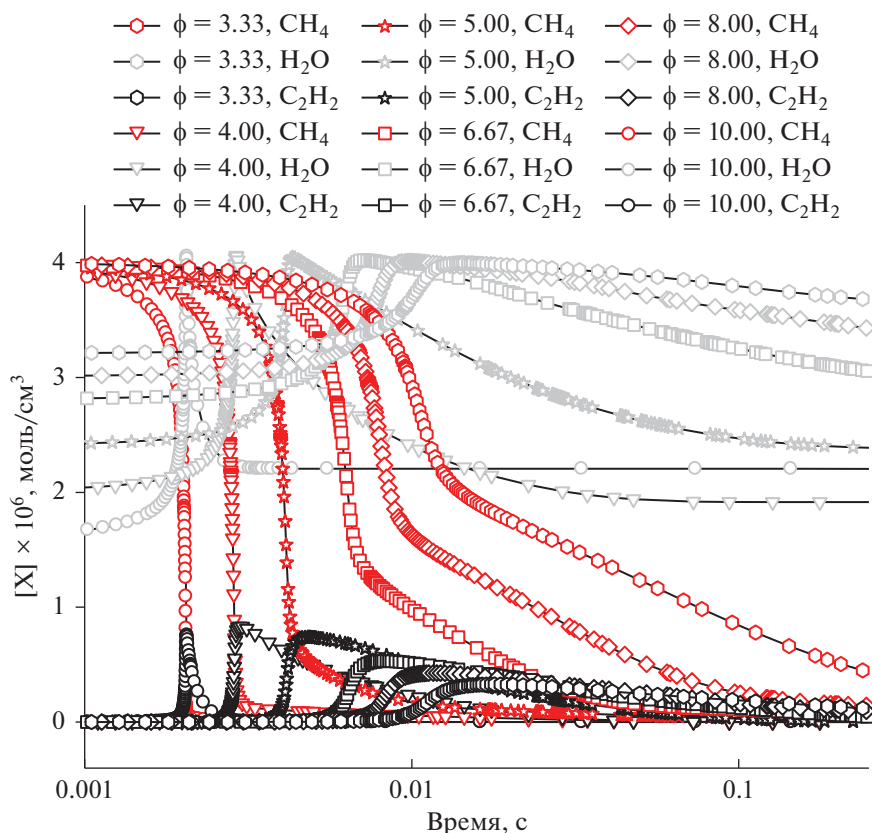


Рис. 2. Изменение концентрации CH_4 , H_2O и C_2H_2 при различных значениях ϕ и $T_0 = 1500 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$.

дукции и начала конверсии исходной смеси температура резко возрастает, достигая слабого максимума, и затем почти не меняется.

На рис. 6 представлена кинетика изменения концентраций метана, воды и ацетилена при различной начальной температуре и фиксированном значении $\phi = 3.33$. При конверсии смеси такого состава после периода индукции с небольшой задержкой достигается очень резкий максимум концентрации воды, а ее конечный уровень несколько больше исходного значения. С повышением температуры максимум концентрации H_2O заметно спадает, свидетельствуя, что все большее количество молекул воды вовлекается в различные химические процессы. Таким образом, при значении $\phi = 3.33$ образование микрогетерогенных частиц сажи, протекающее на временах, значительно превосходящих время конверсии метана, практически не сказывается на кинетике всего процесса трансформации метана.

Однако для более богатых смесей влияние образования сажи становится более явным. На рис. 7 представлены температурные профили для смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{H}_2\text{O}$ ($\phi = 8.0$) при различных значениях T_0 , когда уже наблюдаются двойные температурные максимумы. В случае самых

высоких T_0 достигаемый за счет эндотермических процессов пиролиза минимум температуры становится еще ниже ее начального значения. Но в дальнейшем, уже за счет выделения тепла в процессах конденсации микрогетерогенных частиц сажи, происходит повышение температуры, и появление ее второго максимума. Начиная с $T_0 = 1700 \text{ K}$ величина второго максимума даже превышает величину первого.

С ростом T_0 профиль концентрации ацетилена становится все более широким, концентрация ацетилена повышается. Как следует из рис. 8, конверсия метана происходит с определенным периодом индукции, после которого наблюдается ее выраженное ускорение с последующим замедлением. Снижение скорости превращения CH_4 с ростом T_0 можно видеть также и на рис. 6. Профиль концентрации H_2O при наиболее низкой T_0 сразу после периода индукции характеризуется выраженным максимумом, который превышает начальную концентрацию добавляемой воды, и последующим плавным спадом. В случае наиболее высокой T_0 максимум H_2O менее выражен, а последующее уменьшение концентрации H_2O происходит до уровня ниже уровня начальной добавки, то есть с повышением начальной температуры в

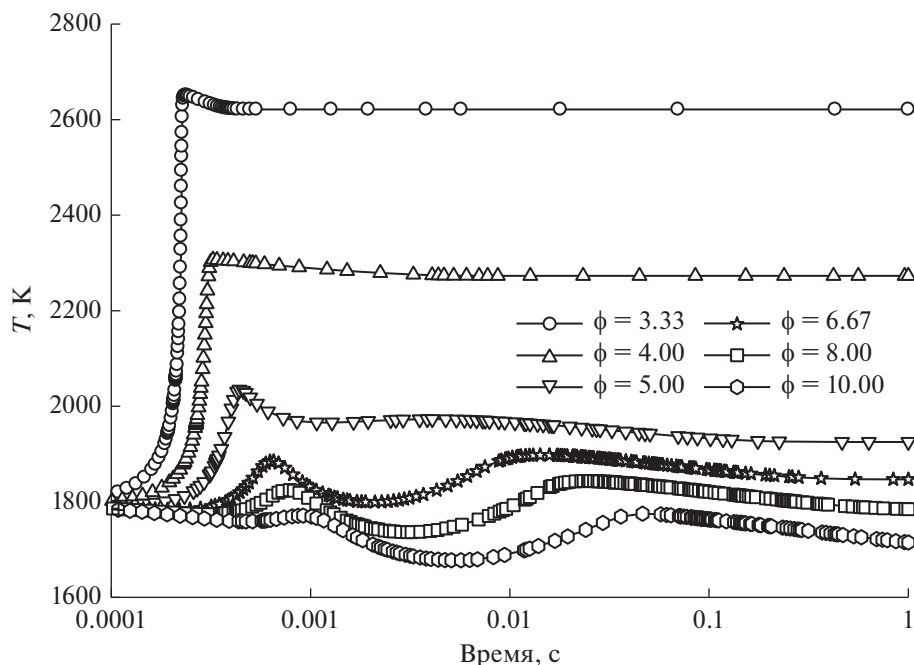


Рис. 3. Температурные профили конверсии метанокислородных смесей с различными значениями ϕ при $T_0 = 1800$ К и $P_0 = 1$ бар.

процесс риформинга метана вовлекается все большая часть добавляемой воды.

Наряду с паровой конверсией метана в этих условиях протекает и его уголекислотная конверсия. Сравним эти процессы при $T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар и $\phi = 8.0$ (рис. 9 и 10). Для обоих процессов сначала наблюдаются максимумы температуры ~ 1700 К при времени ~ 0.01 с. Эти максимумы практически одинаковы. В случае добавки CO_2 максимум достигается чуть быстрее, что, возможно, связано с меньшей теплоемкостью CO_2 по сравнению с H_2O . В случае добавки H_2O на более поздних временах около 0.1 с имеется вторичный более широкий максимум ~ 1700 К (рис. 9), после которого температура спадает. При добавлении CO_2 вторичный максимум отсутствует, и температура какое-то время после его прохождения остается практически постоянной (рис. 10). Однако на больших временах порядка 1 с она начинает снижаться.

На рис. 9 и 10 также показаны температурные профили для случая, когда процесс сажеобразования в наших расчетах был отключен. Они существенно отличаются от таковых с учетом сажеобразования. Поскольку реагирующая смесь очень богатая, то после практически полного выгорания кислорода и подъема температуры до первого максимума происходит резкое ее падение за счет процессов пиролиза углеводородных фрагментов. Если реакции образования частиц сажи при конденсации углеводородных фрагментов отключены в расчетах, температура продолжает падать. При

включении в расчеты процесса образования частиц сажи теплота конденсации остается в реагирующей системе, и температура начинает расти и достигает второго максимума для случая добавок H_2O либо выходит на новое плато в случае добавок CO_2 . Таким образом, наблюдающаяся разница в профилях температуры на рис. 9, 10 (желтые треугольники и желтые кружки) связана с процессами пиролиза богатой исходной смеси и с процессами конденсации при образовании микрогетерогенных частиц сажи.

В течение периода индукции концентрации дополнительно введенных в смесь CO_2 и H_2O практически не изменяются, то есть они не расходуются. После начала роста температуры в системе, когда ее значение достигает величины примерно 1600 К в случае добавки H_2O и 1625 К в случае добавки CO_2 , в поведении этих компонентов наблюдаются отличия. При добавлении в реакционную смесь CO_2 концентрация H_2O в области максимума температуры ~ 1700 К резко повышается, затем происходит замедление роста и выход ее на квазистационарный уровень. В случае добавки H_2O концентрация паров воды, наоборот, начинает расти относительно начального значения за счет их образования в процессе окисления метана, проходит через максимум, который соответствует достижению максимальной температуры процесса, и затем уменьшается (рис. 9). В конечном итоге на временах ~ 1 с концентрация воды выходит на один и тот же уровень как при

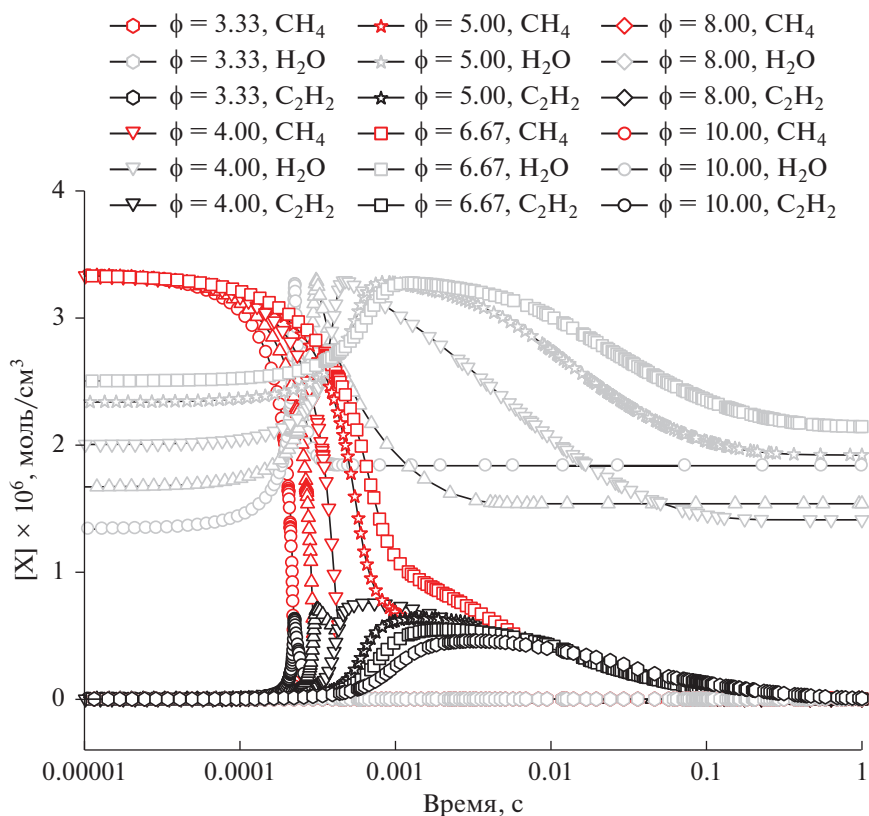


Рис. 4. Изменение концентрации CH_4 , H_2O и C_2H_2 при различных значениях ϕ и $T_0 = 1800 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$.

добавке CO_2 , так и H_2O . Это говорит о том, что в процессе реакции вся введенная вода расходуется на образование водорода. Поэтому при добавлении H_2O конечная концентрация H_2 почти вдвое выше, чем при добавлении CO_2 .

Динамика изменения концентрации CO_2 заметно отличается от таковой для H_2O . В случае добавки в реакционную смесь CO_2 (рис. 10) после начала интенсивного роста температуры наблюдается его быстрое расходование со снижением концентрации в ~ 3 раза на временах порядка 1 с до квазистационарного уровня, который существенно превышает конечный уровень CO_2 к моменту времени 1 с при добавках H_2O . Это свидетельствует о менее активном участии молекул CO_2 в процессе конверсии метана по сравнению с молекулами H_2O . В случае добавок H_2O концентрация образующихся молекул CO_2 очень низкая. Тем не менее, вполне явное вовлечение CO_2 в процесс конверсии метана может рассматриваться как потенциальный способ снижения его эмиссии в данном процессе за счет частичной рециркуляции из продуктов в исходные реагенты.

Профили концентрации молекул CO для реагирующих систем с добавками CO_2 и H_2O также сильно отличаются. При введении CO_2 в реакци-

онную смесь после достижения максимума температуры концентрация CO практически совпадает с концентрацией H_2O . Ко времени 1 с концентрация CO выходит на достаточно высокий квазистационарный уровень $\sim 3 \times 10^{-6}$ моль/см³, что лишь немного ниже максимального значения для H_2 ($\sim 4 \times 10^{-6}$ моль/см³), поэтому отношение H_2/CO близко к 1. При добавлении H_2O концентрация CO ко времени 1 с достигает уровня $\sim 1 \times 10^{-6}$ моль/см³, однако концентрация атомов водорода в этот момент времени существенно выше ($\sim 7 \times 10^{-6}$ моль/см³), чем при добавлении CO_2 ($\sim 4 \times 10^{-6}$ моль/см³). В этом случае отношение H_2/CO велико и составляет величину порядка 7. Таким образом, добавки H_2O и CO_2 позволяют существенным образом регулировать соотношение H_2/CO .

Профили концентрации образующегося водорода H_2 при введении в реакционные смеси H_2O и CO_2 довольно схожи. Наблюдается резкий рост содержания H_2 в области максимума температуры с последующим более плавным увеличением его концентрации вплоть до времени 1 с. В случае добавки H_2O концентрация H_2 почти вдвое выше, чем при такой же добавке CO_2 . При добавлении H_2O имеются два момента резкого изменения ско-

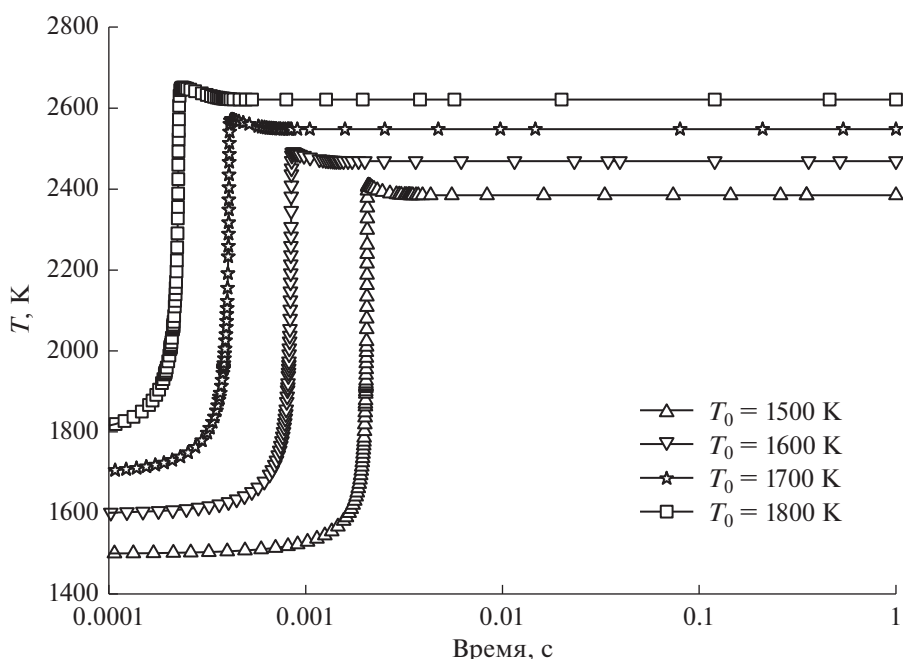


Рис. 5. Температурные профили конверсии метаноокислородной смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.3\text{O}_2 + 0.2\text{H}_2\text{O}$ ($\phi = 3.33$) при $P_0 = 1$ бар и различных значениях начальной температуры: $T_0 = 1500, 1600, 1700, 1800$ К.

рости роста концентрации H_2 , соответствующие двум локальным максимумам температуры. При введении CO_2 второе ускорение роста концентрации H_2 менее выражено.

Профили концентрации ацетилена для обеих добавок также похожи. Концентрация ацетилена демонстрирует наибольшие значения сразу после достижения первого основного максимума температуры, а максимальные концентрации C_2H_2 в обоих случаях близки.

В отличие от рассмотренного выше случая $\phi = 8.0$ для менее богатой смеси с $\phi = 3.33$ (рис. 11–13) столь резких и явных изменений концентрации продуктов не наблюдается.

Для $\phi = 3.33$ квазистационарный уровень температуры достигается после небольшого пика, и при добавлении H_2O равен 2400 К (рис. 11), а при добавлении CO_2 составляет 2300 К (рис. 12) и 2600 К (рис. 13) для разных начальных температур ($T_0 = 1500$ и 1800 К). Следует отметить, что для $\phi = 8.0$ (рис. 9 и 10) достигаемый квазистационарный уровень температуры существенно ниже (порядка 1700 К) за счет снижения экзотермического эффекта реакции окисления. Во всех этих случаях температура остается практически постоянной вплоть до 1 с. При добавлении как H_2O , так и CO_2 концентрация воды проходит через максимум и очень быстро выходит на плато, которое сохраняется вплоть до 1 с. Для обеих добавок профили концентрации метана аналогичны: после периода индукции концентрация CH_4 сразу после воспла-

менения быстро падает практически до нуля. Профили концентрации водорода также очень похожи: сразу после расходования метана и формирования квазистационарного уровня концентрации воды концентрация водорода выходит на плато (6×10^{-6} и 5×10^{-6} моль/см³ в случае добавок CO_2 и 7.5×10^{-6} моль/см³ в случае добавок H_2O).

При введении в реакционную смесь CO_2 молекулы CO_2 быстро расходуются сразу же после начала реакции при интенсивном подъеме температуры; при добавлении воды они практически не образуются. Профили концентрации молекул CO очень похожи для обеих добавок: быстрый рост концентрации в области максимальной температуры и выход на квазистационарный уровень (5×10^{-6} моль/см³ и 4.5×10^{-6} моль/см³ при введении CO_2 и 4×10^{-6} моль/см³ при введении H_2O).

Столь заметные различия в изменении концентрации компонентов для $\phi = 3.33$ и 8.0 связаны с существенно разными температурами, достигаемыми в ходе процесса. Характерное значение температуры для $\phi = 3.33$ равно 2300 К, а для $\phi = 8.0$ оно значительно ниже и составляет 1700 К. Поэтому в первом случае процессы развиваются очень быстро, и все основные изменения концентрации компонентов происходят в очень узкой зоне роста температуры после завершения периода индукции. Во втором случае все процессы идут с меньшей скоростью, и можно наблюдать характерные особенности поведения различных компонентов вне узкой зоны резкого повышения

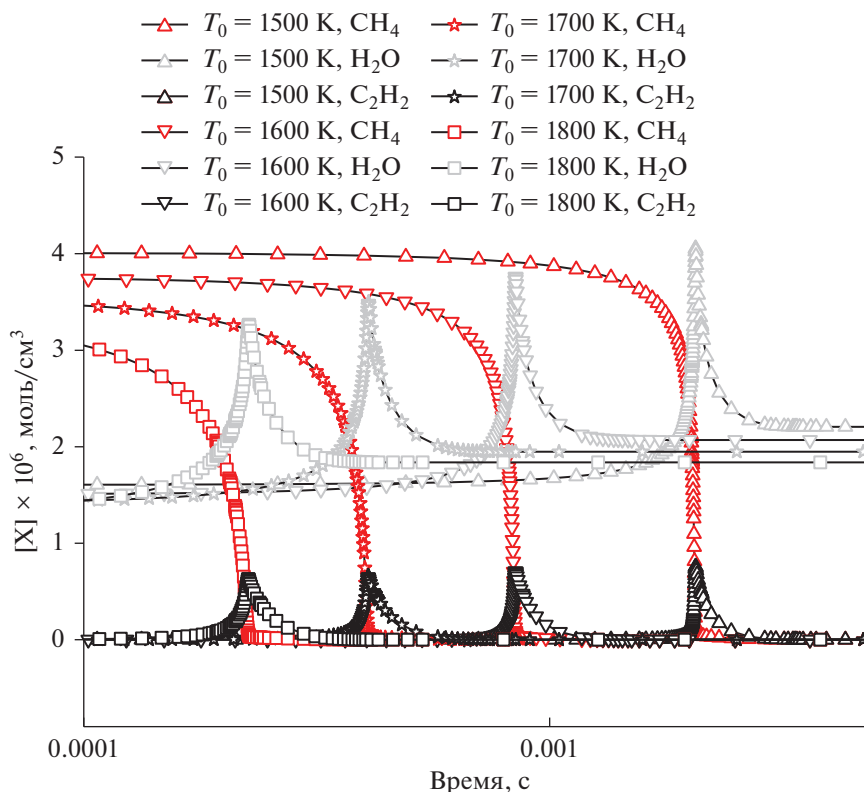


Рис. 6. Изменение концентрации CH_4 , H_2O , и C_2H_2 для смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.3\text{O}_2 + 0.2\text{H}_2\text{O}$ ($\phi = 3.33$) при $P_0 = 1$ бар и различных значениях начальной температуры $T_0 = 1500, 1600, 1700, 1800$ K.

температуры. Более того, при $\phi = 8.0$ на достаточно поздних временах (~ 0.1 с) фиксируется появление второго температурного максимума. Скорее всего, это связано с дополнительными реакциями окисления CO и CO_2 радикалами H и OH , образующимися из паров воды. Предварительные оценки образования сажи показали, что ее количества для добавок CO_2 и H_2O достаточно близки и достигают очень высоких значений.

Наиболее ярким отличием рис. 9 и 10, демонстрирующих влияние добавок H_2O и CO_2 , является профиль температуры. При введении в реакционную смесь H_2O на температурном профиле наблюдаются два максимума в области времен 0.01 с и 0.1 с. При введении CO_2 второй максимум отсутствует, и температура держится на уровне 1625 K. Кинетические расчеты говорят о том, что наиболее вероятная причина появления второго максимума — это образование микрогетерогенных частиц сажи, для которых основным “строительным” материалом являются молекулы C_2H_2 . При этом внутренняя энергия тройной связи молекул C_2H_2 остается в системе, что и ведет к ощутимому повышению температуры реагирующей системы.

Следует отметить, что пиролиз любого углеводорода в конечном итоге приводит к образованию молекул ацетилена. Время, в течение которого

исходному углеводороду удастся сохранить свою “индивидуальность”, зависит от вида исходного углеводорода. Добавление кислорода в исходную смесь способствует ускорению образования ацетилена. В этом случае исходный углеводород теряет свою индивидуальность за более короткое время. В результате дальнейшей трансформации устойчивых молекул ацетилена появляются ароматические и полиароматические молекулы, а также высшие полиины и их различные фрагменты. Именно из этих частиц и формируются зародыши, а затем и сами частицы сажи. Поэтому исследование кинетики образования молекул ацетилена с учетом добавок H_2O и CO_2 в исходную смесь метана с кислородом представляет актуальную задачу.

На этих же рисунках (рис. 9, 10) показано поведение температуры, когда образование частиц сажи в расчетах не учитывается. При этом профили температуры при добавлении CO_2 и H_2O становятся практически одинаковыми, и температура после максимума, который в обоих случаях достигается практически одновременно, монотонно падает до времен ~ 1 с.

Для $\phi = 8.0$ добавки H_2O и CO_2 позволяют варьировать отношение H_2/CO в широком диапазоне от 7 до 1, тогда как для $\phi = 3.33$ отношение

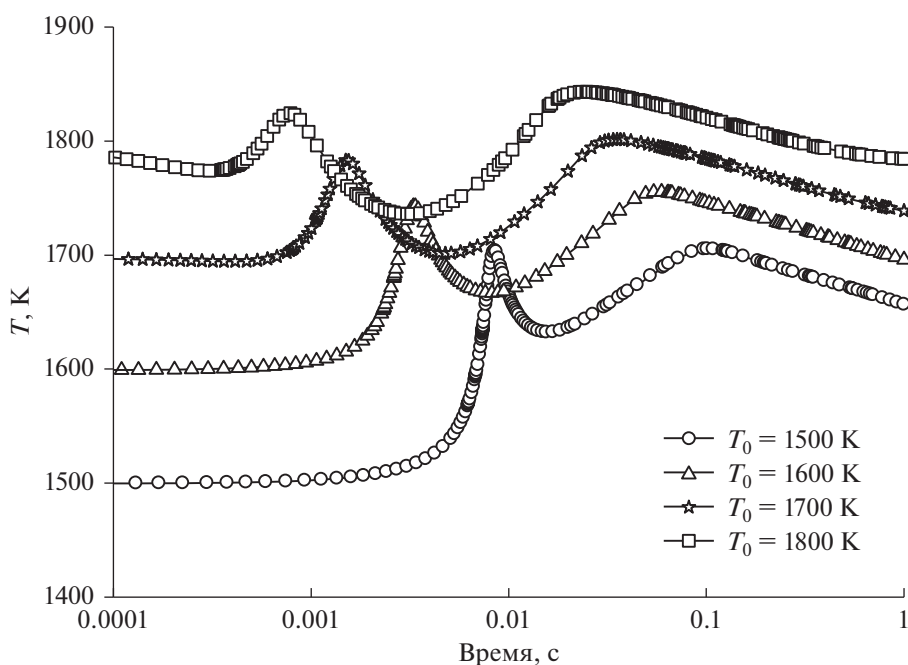


Рис. 7. Профили изменения температуры при конверсии метанокислородной смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{H}_2\text{O}$ ($\phi = 8.0$) при $P_0 = 1$ бар и различной начальной температуре $T_0 = 1500, 1600, 1700, 1800$ К.

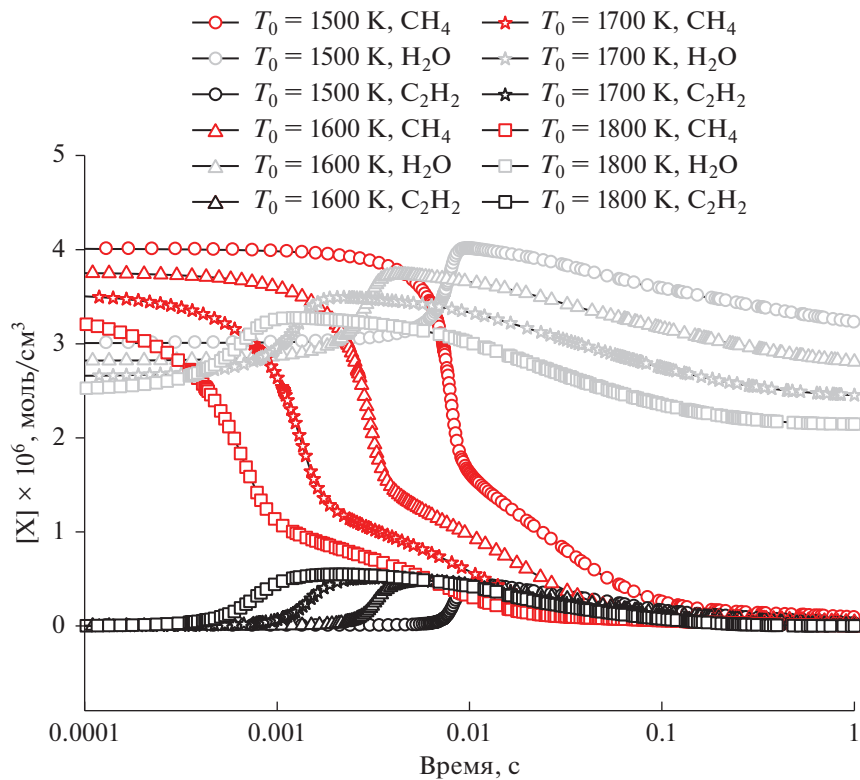


Рис. 8. Изменение концентрации CH_4 , H_2O , и C_2H_2 для смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{H}_2\text{O}$ ($\phi = 8.0$) при $P_0 = 1$ бар и различных значениях начальной температуры $T_0 = 1500, 1600, 1700, 1800$ К.

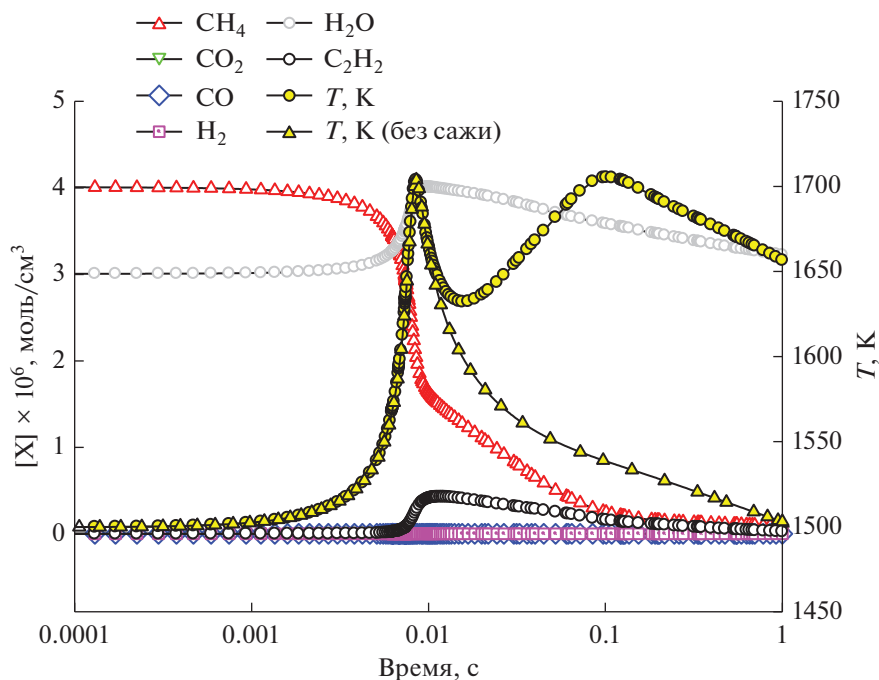


Рис. 9. Профили концентраций CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O , C_2H_2 и температуры при $T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар и $\phi = 8.0$ для смеси с добавкой H_2O . Также показан профиль температуры при расчете без учета процесса сажеобразования.

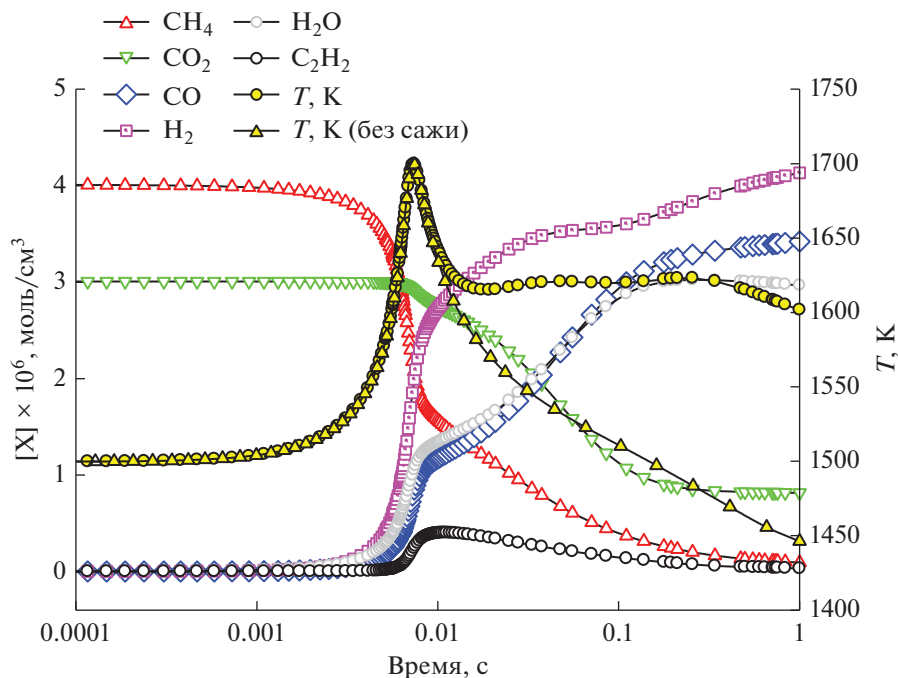


Рис. 10. Профили концентраций CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O , C_2H_2 и температуры при $T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар и $\phi = 8.0$ для смеси с добавкой CO_2 . Также показан профиль температуры при расчете без учета процесса сажеобразования.

H_2/CO можно изменять в гораздо более узком интервале от 2 до 1.

Как было установлено, наибольший вклад в изменение профиля температуры после основно-

го первого максимума, связанного с окислением смеси, дает образование микрогетерогенных частиц сажи. При этом наблюдаемое последующее повышение температуры влияет на поведение всех компонентов реагирующей смеси, в частно-

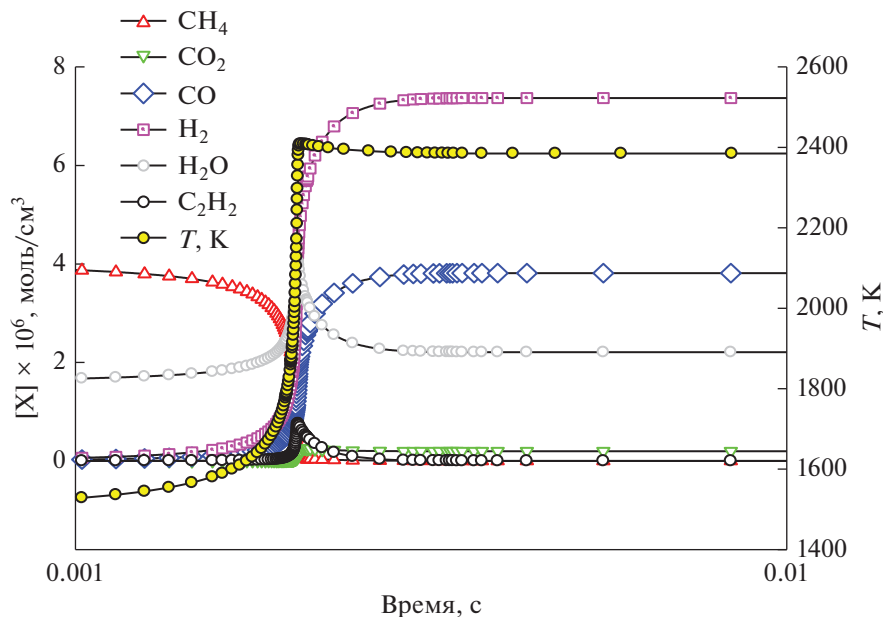


Рис. 11. Профили концентраций CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O , C_2H_2 и температуры при $T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар и $\phi = 3.33$ для смеси с добавкой H_2O .

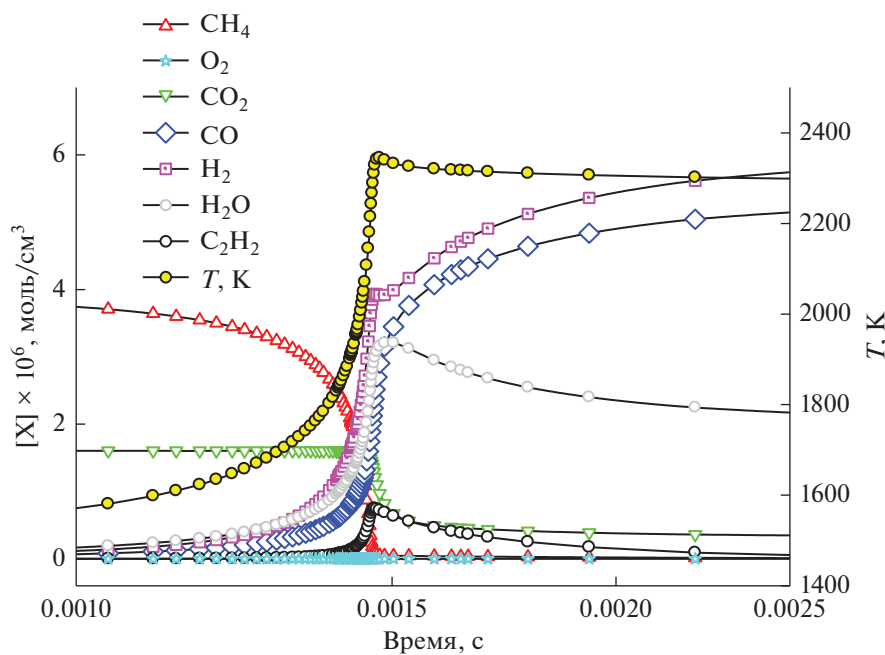


Рис. 12. Профили концентраций CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O , C_2H_2 , O_2 и температуры при $T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар и $\phi = 3.33$ для смеси с добавкой CO_2 .

сти гидроксильных радикалов. Как видно из рис. 14, в случае добавки CO_2 концентрация гидроксильных радикалов незначительно увеличивается с появлением локального максимума на временах порядка 0.1 с. В случае добавки H_2O возрастание концентрации гидроксильных радикалов гораздо

более значительное, и также фиксируется максимум на тех же временах.

При добавлении в реакционную смесь как CO_2 , так и H_2O кислород полностью расходуется после первого основного максимума температуры, связанного с окислением части метана. Как

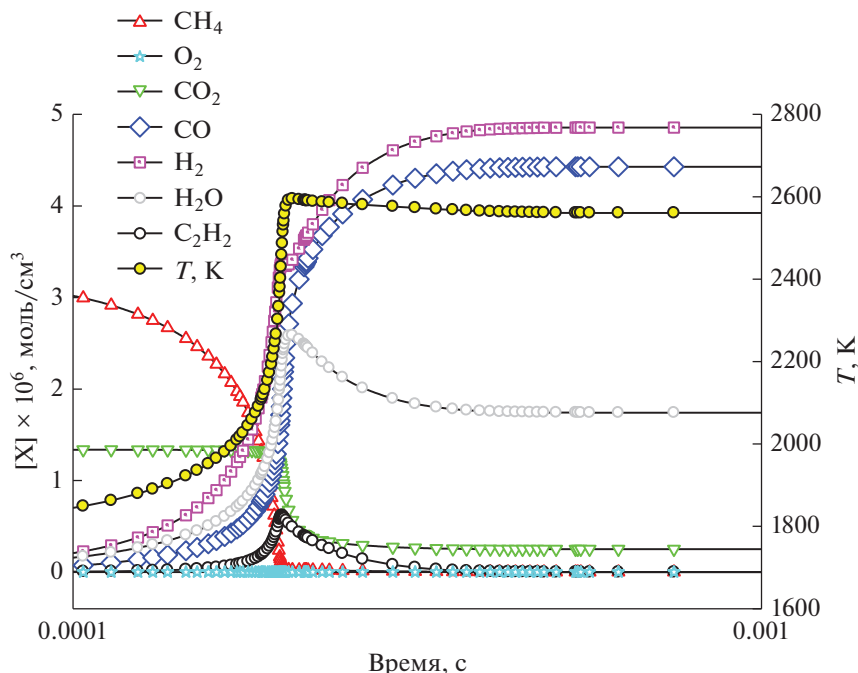


Рис. 13. Профили концентраций CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O , C_2H_2 , O_2 и температуры при $T_0 = 1800 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$ и $\phi = 3.33$ для смеси с добавкой CO_2 .

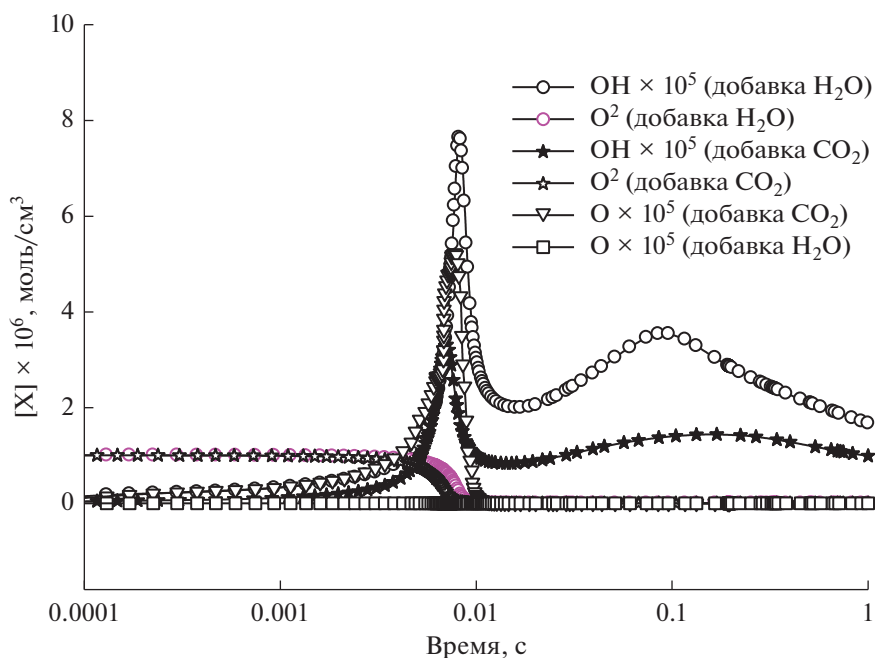


Рис. 14. Профили концентраций O_2 , O , OH для смесей с добавками CO_2 и H_2O при $T_0 = 1500 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$ и $\phi = 8.0$. Использованы смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.375\text{H}_2\text{O} + 0.125\text{O}_2$ и $0.5\text{CH}_4 + 0.375\text{CO}_2 + 0.125\text{O}_2$.

следует из рис. 14, после практически полного израсходования молекул O_2 концентрация атомов кислорода также падает до нуля, и при повышении температуры на больших временах они в системе более не появляются ни в случае добавки H_2O , ни в случае добавки CO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые проведено детальное кинетическое моделирование поведения неразбавленных смесей метана с кислородом с добавками CO_2 и H_2O , учитывающее образование микрогетеро-

генных частиц сажи. Рассматривали смеси с добавками H_2O и CO_2 и различными значениями ϕ от 3.33 до 10.0 в интервале температур 1500–1800 К при давлении $P = 1$ бар.

Введение дополнительных количеств H_2O и CO_2 позволяет регулировать в широких пределах отношение образующихся H_2 и CO и таким образом получать синтез-газ с различным содержанием H_2 и CO , что необходимо для производства различных целевых продуктов.

Появление частиц сажи наблюдается для богатых смесей, начиная с $\phi = 3.33$, и сильнее всего проявляется для $\phi = 8.0$ и 10.0 . При низких начальных температурах $T_0 = 1500$ К выход сажи незначителен, и существенного воздействия на остальные компоненты реагирующей системы она не оказывает. Заметное влияние сажеобразования начинается с $\phi = 8.0$. Наиболее ярко это отражается на профиле температуры процесса, на котором при добавках воды наблюдаются два максимума на временах ~ 0.01 и ~ 0.1 с. В случае добавления CO_2 второй максимум практически отсутствует, но сам температурный профиль при учете образования сажи существенно изменяется. Сложный профиль температуры приводит ко второму максимуму концентрации гидроксильных радикалов OH на временах порядка 0.1 с. После полного расходования молекул O_2 атомы кислорода в заметной концентрации более не появляются.

В работе продемонстрировано, что добавляемый CO_2 действительно вовлекается в процесс получения синтез-газа. Таким образом, его использование в процессе конверсии метана позволяет частично сократить его эмиссию в атмосферу.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в ФИЦ ХФ РАН при финансовой поддержке РНФ (грант 22-73-00171).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С., Голубева И.А., Елисеев О.Л., Жагфаров Ф.Г. Технология переработки углеводородных газов. Учебник для вузов. Москва: Юрайт. 2020. 723 с. ISBN 978-5-534-12398-2
2. Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 4. С. 459. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040065>
3. Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. Article 120883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>
4. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Фокин И.Г. // Химическая физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 46. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050034>
5. Savchenko V.I., Zimin Ya.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // J. CO_2 Utilization. 2021. V. 47. 101490. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>
6. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Zimin Ya.S., Ozerskii A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // Chem. Eng. Res. Des. 2021. V. 175. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.009>
7. Савченко В.И., Зимин Я.С., Бузилло Э., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 375. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050048>
8. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 15. <https://doi.org/10.7868/S0453881115010013>
9. Ахуньянов А.Р., Арутюнов А.В., Власов П.А., Смирнов В.Н., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 2. С. 153. <https://doi.org/10.31857/S0453881123020016>
10. Frenklach M. // Chem. Eng. Sci. 1985. V. 40. P. 1843.
11. Frenklach M., Taki S., Matula R.A. // Combust. Flame. 1983. V. 49. P. 275.
12. Appel J., Bockhorn H., Frenklach M. // Combust. Flame. 2000. V. 121. № 1–2. P. 122.
13. Wang H., Frenklach M. // Combust. Flame. 1997. V. 110. № 1–2. P. 173.
14. Frenklach M., Wang H. Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation / Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models. Ed. H. Bockhorn, Springer Series in Chemical Physics, Berlin: Springer-Verlag, 1994. V. 59. P. 162.
15. Richter H., Granata S., Green W.H., Howard J.B. // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. № 1. P. 1397.
16. Deuflhard P., Wulkow M. // Impact Comput. Sci. Eng. 1989. V. 1. P. 269.
17. Wulkow M. // Macromol. Theory Simul. 1996. V. 5. P. 393.
18. Wang H., You X., Joshi A.V., Davis S.G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C.K. USC Mech Version II. High temperature combustion reaction model of $H_2/CO/C_1-C_4$ compounds. <http://ignis.usc.edu/USC-MechII.htm>
19. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Жильцова И.В., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 571.
20. Skjøth-Rasmussen M.S., Glarborg P., Østberg M., Johannessen J.T., Livbjerg H., Jensen A.D., Christensen T.S. // Combust. Flame. 2004. V. 136. P. 91.
21. Richter H., Granata S., Green W.H., Howard J.B. // P. Combust. Inst. 2005. V. 30. P. 1397.
22. Frenklach M., Warnatz J. // Combust. Sci. Technol. 1987. V. 51. P. 265.
23. Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D.A., Tangko R., Violi A. A high-temperature chemical kinetic model of n -alkane (up to n -dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, n -propyl and n -butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures. JetSurF Version 2.0, 2010. <http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.htm>
24. Correa C., Niemann H., Schramm B., Warnatz J. // P. Combust. Inst. 2000. V. 28. P. 1607.

25. Hansen N., Klippenstein S.J., Westmoreland P.R., Kasper T., Kohse-Hoinghaus K., Wang J., Cool T.A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10. P. 366.
26. Agafonov G.L., Mikhailov D.I., Smirnov V.N., Tereza A.M., Vlasov P.A., Zhiltsova I.V. // *Combust. Sci. Technol.* 2016. V. 188. № 11–12. P. 1815. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1211861>
27. Vlasov P.A., Zhiltsova I.V., Smirnov V.N., Tereza A.M., Agafonov G.L., Mikhailov D.I. // *Combust. Sci. Technol.* 2018. V. 190. № 1. P. 57. <https://doi.org/10.1080/00102202.2017.1374954>
28. Власов П.А., Ахуньянов А.Р., Смирнов В.Н. // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. № 2. С. 160. <https://doi.org/10.31857/S0453881122020149>
29. Agafonov G.L., Borisov A.A., Smirnov V.N., Troshin K.Ya., Vlasov P.A., Warnatz J. // *Combust. Sci. Technol.* 2008. V. 180. № 10. P. 1876. <https://doi.org/10.1080/00102200802261423>
30. Agafonov G.L., Smirnov V.N., Vlasov P.A. // *Combust. Sci. Technol.* 2010. V. 182. № 11. P. 1645. <https://doi.org/10.1080/00102202.2010.497331>
31. Agafonov G.L., Naydenova I., Vlasov P.A., Warnatz J. // *P. Combust. Inst.* 2007. V. 31. P. 575. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.191>
32. Naydenova I., Nullmeier M., Warnatz J., Vlasov P.A. // *Combust. Sci. Technol.* 2004. V. 176. P. 1667. <https://doi.org/10.1080/00102200490487544>
33. Vlasov P.A., Agafonov G.L., Mikhailov D.I., Smirnov V.N., Tereza A.M., Zhiltsova I.V., Sychev A.E., Shchukin A.S., Khmelenin D.N., Streletskii A.N., Borunova A.B., Stovbun S.V. // *Combust. Sci. Technol.* 2019. V. 191. № 2. P. 243. <https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1451995>
34. Vlasov P.A., Warnatz J. // *P. Combust. Inst.* 2002. V. 29. P. 2335.
35. Agafonov G.L., Smirnov V.N., Vlasov P.A. // *P. Combust. Inst.* 2011. V. 33. P. 625. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.07.089>
36. Власов П.А., Варнатц Ю. // *Химическая физика.* 2004. Т. 23. № 10. С. 42.
37. Власов П.А., Варнатц Ю., Найденова И. // *Химическая физика.* 2004. Т. 23. № 11. С. 36.
38. Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Колбановский Ю.А., Билера И.В., Михайлов Д.И., Жильцова И.В. // *Химическая физика.* 2016. Т. 35. № 12. С. 35. <https://doi.org/10.7868/S0207401X16120165>
39. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. // *Химическая физика.* 2016. Т. 35. № 8. С. 21. <https://doi.org/10.7868/S0207401X16080033>
40. Агафонов Г.Л., Власов П.А., Смирнов В.Н. // *Кинетика и Катализ.* 2011. Т. 52. № 3. С. 368.
41. Agafonov G.L., Smirnov V.N., Vlasov P.A. // *Combust. Sci. Technol.* 2012. V. 184. № 10–11. P. 1838. <https://doi.org/10.1080/00102202.2012.690644>

Influence of Soot Particles on the Gas-Phase Methane Conversion into Synthesis-Gas. The Role of H₂O and CO₂ Additives

A. R. Akhunyanov^{1, *}, P. A. Vlasov^{1, 2}, V. N. Smirnov¹,
A. V. Arutyunov¹, D. I. Mikhailov¹, and V. S. Arutyunov^{1, 3}

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics
of the Russian Academy of Sciences, 4, Kosygin Str., Moscow, 119991 Russia*

²*National Research Nuclear University MEPhI, 31, Kashirskoe Sh., Moscow, 115409 Russia*

³*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, 1, Academician Semenov Ave., Moscow region, Chernogolovka, 142432 Russia*

*e-mail: shocktube@yandex.ru

The influence of the formation of microheterogeneous soot particles on the gas-phase conversion of rich mixtures of methane with oxygen into synthesis gas in the temperature range from 1500 to 1800 K under the conditions of an adiabatic reactor was studied by kinetic modeling. The effect of CO₂ and H₂O additives on this process was studied. The appearance of soot particles is observed in rich mixtures, starting from the fuel excess factor $\phi = 3.33$. At relatively low temperatures ~ 1500 K, a small amount of microheterogeneous soot particles is formed, which do not significantly affect the other components of the reacting system. A noticeable effect of soot particles at this temperature is observed at a higher value of $\phi = 8.0$. This is most clearly manifested in the temperature profile of the process, in which, with the addition of water, two maxima are observed at times of the order of 0.01 and 0.1 s. In the case of CO₂ additions, the second maximum on the temperature profile is almost not pronounced. A complex temperature profile leads to the appearance of the second maximum concentration of OH hydroxyl radicals at times of ~ 0.1 s. The addition of H₂O and CO₂ makes it possible to vary the H₂/CO ratio in the synthesis gas over a wide range, which is necessary for the synthesis of various products. Since the added CO₂ under these conditions is actually involved in the chemical process of obtaining synthesis gas, its partial recirculation from the conversion products makes it possible to reduce its emission during the production of synthesis gas.

Keywords: methane, synthesis gas, CO₂, H₂O, matrix conversion, microheterogeneous soot particles, kinetic modeling

УДК 544.4:544.43:544.431.24:544.424.2:546.655.4:547.461.2

КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИНТЕРМЕДИАТОВ ЦЕРИЙ(IV)-ОКСАЛАТНОЙ РЕАКЦИИ В СУЛЬФАТНОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. О. О. Воскресенская^{а, *}, Н. А. Скорик^б^аОбъединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6,
Дубна, Московская область, 141980 Россия^бФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: voskr@jinr.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 25.07.2023 г.

В работе представлен подход для исследования кинетики, механизма и реакционной способности интермедиатов широкого класса окислительно-восстановительных реакций, для которых лимитирующей стадией является редокс-распад промежуточного комплекса. Подход применен к изучению реакции окисления церием(IV) щавелевой кислоты (H_2Ox) в сернокислой среде как части автоколебательной реакции Белоусова–Жаботинского (БЖ-реакции), катализируемой ионами церия. С использованием экспериментальной, математической и вычислительной техники, обычно применяемой для исследования комплексов металлов в устойчивом состоянии окисления (СО), кинетически обобщенной авторами на случай комплексов металлов переменной валентности, определены характеристики промежуточных комплексов церий(IV)-оксалатной реакции, дан вывод общего уравнения ее скорости на основе совокупности уравнений, описывающих быстрое установление предравновесий в системе и последующий неравновесный процесс. Предложена количественная модель процесса, включающая два параллельных реакционных пути, для которых идентифицированы и охарактеризованы два различных промежуточных церий(IV)-оксалатных комплекса, обладающие близкой реакционной способностью, которая может быть обусловлена близостью строения их внутренних координационных сфер и внутрисферным механизмом переноса электрона в комплексах. На основе разработанной модели построена диаграмма выходов всех основных форм церия(IV) в условиях БЖ-реакции, которая свидетельствует о необходимости учета образования в этих условиях промежуточных комплексов состава CeOHOx_n^{3-2n} ($n = 1, 2$) в процессе окисления щавелевой кислоты. Основным отличием представленной модели церий(IV)-оксалатной реакции как части БЖ-реакции от предшествующих моделей является явный учет участия в реакции промежуточных комплексов церия(IV) с анионами щавелевой кислоты и сульфатного фона.

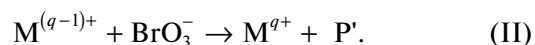
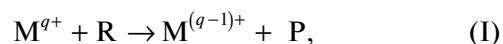
Ключевые слова: кинетика жидкофазного окисления, гомогенный катализ, церий, дикарбоновые кислоты, промежуточные комплексы, реакционная способность, реакция Белоусова–Жаботинского

DOI: 10.31857/S0453881123060205, EDN: GHTWMT

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие церия(IV) с относительно низкомолекулярными органическими соединениями является областью активных исследований в связи с широким применением церия(IV) в различных областях химии и технологии как катализатора многочисленных реакций [1–7], комплексообразователя и одноэлектронного окислителя [8–11]. Особый интерес представляет окисление сульфатом церия(IV) дикарбоновых кислот $(\text{CH}_2)_r(\text{COOH})_2$ ($r \geq 0$) в контексте активно изучаемой автоколе-

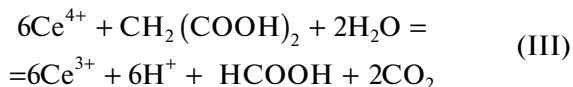
бательной реакции Белоусова–Жаботинского, катализируемой ионами церия [12–17]. В своей классической версии, согласно [18], БЖ-реакция схематически может быть представлена в виде:



Здесь M^{q+} – окислитель; R – восстановитель; P , P' – продукты реакций (I), (II). Роль восстановителя могут играть дикарбоновые кислоты и другие ор-

ганические соединения, содержащие активную метиленовую группировку. Окислителем может быть Ce^{4+} или другой ион переменной валентности, близкий ему по величине редокс-потенциала и кинетике окислительно-восстановительных процессов (например, Mn(III)) [19]. Щавелевая кислота ($r = 0$) — простейший органический реагент, обеспечивающий установление осцилляторного режима БЖ-реакции при условии непрерывного удаления из реакционной зоны конечного продукта реакции (II) Br_2 [20–29]. Детальный механизм БЖ-реакции чрезвычайно сложен и включает около сотни различных стадий [30]. Тогда как детали “неорганической части” (II) FKN-механизма [30, 31] в основном известны и учтены в моделях БЖ-реакции, информация об его “органической части” (I) ограничена в силу недостатка прямых экспериментальных данных о многочисленных интермедиатах этого процесса.

В большинстве работ в соответствии с общей схемой окисления церием(IV) органических соединений, представленной в [32], для стадии (I) БЖ-реакции принято предположение свободно-радикального механизма. При разработке FKN-механизма БЖ-реакции на примере реакции (III) авторами [31] было отмечено, что более детальное исследование кинетики процесса

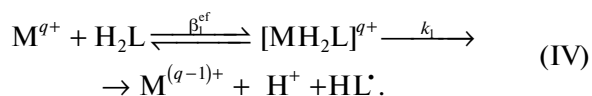


в работе [18] (и в предшествующей ей [33]) выявляет на первой его стадии образование промежуточного комплекса церия(IV) с малоновой кислотой, редокс-распад которого лимитирует скорость

Сокращения и обозначения: БЖ-реакция — реакция Белоусова–Жаботинского; M^{q+} — окислитель; M — ион металла; R — восстановитель; P , P' — продукты реакций; H_2Ox — щавелевая кислота; K_M — константа Михаэлиса; β_n^{ef} — эффективная константа предравновесия образования промежуточного комплекса с мольным соотношением $\text{M} : \text{R} = 1 : n$; β_n , k_n , E_n — константа устойчивости, константа скорости и энергия активации внутримолекулярного редокс-распада промежуточного комплекса типа MR_n соответственно; τ^0 — момент начала реакции; D^0 — начальная оптическая плотность; $-\dot{D}^0$ — начальная скорость редокс-процесса; RMech(I) — свободно-радикальный механизм с прямой генерацией радикала $\text{R}^{\bullet}$; RMech(II) , RMech(III) , RMech(IV) — механизмы с предравновесием образования одного интермедиата типа MR , двух интермедиатов MR и MR_2 и одного промежуточного комплекса типа MR_2 соответственно; N , (n, x) , N' — число, стехиометрия промежуточных комплексов вида $\text{M}(\text{H}_{2-x}\text{Ox})_n^{q-nx}$ и число определяемых ими реакционных путей; QMod и Req — количественная модель процесса и его общее уравнение скорости; RMech — реакционный механизм.

данной реакции, однако в число хорошо изученных процессов, определяющих кинетику осцилляций БЖ-реакции, авторы [31] включили лишь суммарную реакцию (III). Для церий(IV)-оксالاتной БЖ-реакции был также принят свободно-радикальный механизм окисления щавелевой кислоты [20–29].

В более поздних работах [34–36] по изучению механизма БЖ-реакции в силу идентичности кинетики реакции (I) кинетике Михаэлиса–Ментен также отмечалась возможность образования на стадии (I) промежуточного комплекса предположительно с соотношением $\text{M} : \text{R} = 1 : 1$, скорость распада которого лимитирует скорость окисления дикарбоновых кислот:



Здесь $\text{R} = \text{H}_2\text{L}$; $\beta_1^{\text{ef}} = k_{+1}/k_{-1} \approx K_M^{-1}$ — эффективная константа предравновесия; K_M^{-1} — величина, обратная константе Михаэлиса, аппроксимируемая в условиях быстро устанавливающегося предравновесия ($k_{+1} \ll k_{-1}$) значением β_1^{ef} ; $\text{R}^{\bullet} = \text{HL}^{\bullet}$ — первичный радикал, играющий важную роль на последующих стадиях реакции. Однако дальнейшие попытки идентификации и изучения таких интермедиатов предприняты не были. Имеется много данных об образовании промежуточных комплексов в реакциях типа (IV) [37] и мало информации о природе и свойствах таких комплексов, поскольку кинетические работы дают лишь эффективные (зависящая от pH среды) константы их образования, относящиеся к гипотетическому составу интермедиата с неопределенной формой органического соединения и металла в этом комплексе. Сами же кинетические закономерности интерпретируются на основе предположений об их свойствах. В этой связи представляют интерес дифференциально-кинетические обобщения термодинамических методов исследования комплексообразования с целью изучения, наряду с составом и устойчивостью, реакционной способности комплексов переменной валентности и формальной кинетики их внутримолекулярного редокс-распада, а также применение указанных обобщений к анализу кинетики и механизма окислительно-восстановительных реакций достаточно обширного класса, скорость которых лимитируется редокс-распадом их промежуточных комплексов. Попытка разработки таких методов дана в [38]. В настоящей работе мы развиваем их на примере более сложных окислительно-восстановительных реакций, к числу которых относится окисление церием(IV) щавелевой кислоты в сернокислой среде. Целью работы является исследование кинетики и механизма церий(IV)-оксالاتной ре-

акции в сульфатной среде, а также нахождение параметров ее промежуточных комплексов.

Предварительно система церий(IV)–щавелевая кислота была рассмотрена в работах [39–45] с кинетической [39–43, 45] и термодинамической [44] точек зрения. В [39] промежуточные комплексы церий(IV)–оксалатной реакции обнаружены не были. В [40, 41] (см. здесь ссылки на более ранние работы) был постулирован механизм, включающий образование церий(IV)–оксалатного комплекса предположительно с соотношением $M : R = 1 : 1$, распад которого лимитирует скорость реакции. Этот комплекс был идентифицирован в [42]. В работе [43] отмечено участие в реакции церий(IV)–оксалатных интермедиатов с $M : R = 1 : 1$, $1 : 2$ и оценены значения их эффективных (зависящих от pH) констант устойчивости β_n^{ef} ($n = 1, 2$) при фиксированном значении pH. Термодинамически в работе [44] удалось охарактеризовать лишь один промежуточный церий(IV)–оксалатный комплекс с молярным соотношением $M : R = 1 : 2^1$. Участие высших комплексов ($M : R = 1 : 3$, $1 : 4$) наблюдалось для данной реакции лишь при значениях pH 3–6 [45]. В работах по исследованию БЖ-реакции с участием церия(IV) и щавелевой кислоты [20–29] было отмечено определенное сходство механизмов церий(IV)–малонатной и церий(IV)–оксалатной БЖ-реакций [29], дан критический обзор более ранних ее моделей [26], изучены более тщательно самые важные радикальные стадии, влияющие на осцилляторный режим реакции, предложен уточненный набор констант скоростей ее модели. В [20] с использованием элементов FKN-механизма модифицирована модель церий(IV)–оксалатной БЖ-реакции работы [27], описываемая 24 уравнениями, отмечена роль в БЖ-реакции гидроксо-сульфатных комплексов церия(IV), участие которых признавалось в ней со времен разработки FKN-механизма, однако ни в одну из моделей этой реакции образование указанных комплексов не было включено [20].

Принимая во внимание результаты, полученные в [20–29], в настоящей работе система $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{Ox}$ изучена при более низких, чем в [44], значениях pH; с учетом замечаний [20, 31] в представленной работе в модели церий(IV)–оксалатной реакции в явном виде рассмотрено образование гидроксо-сульфатных комплексов церия(IV) и смешанных церий(IV)–сульфатнооксалатных интермедиатов. Исследование механизма церий(IV)–оксалатной реакции проведено в соответствии с подходом, предложенным авторами [47].

¹ Как отмечено в [46], окисление H_2Ox до двуокиси углерода в присутствии Mn(IV) как катализатора также происходит через образование и редокс-распад Mn(IV) –оксалатного комплекса с соотношением $M : R = 1 : 2$.

Согласно литературным данным изучаемой реакции гипотетически соответствуют четыре основных типа механизма: RMech(I) – свободно-радикальный механизм с прямой генерацией радикала $\text{R}^\bullet$ в процессе (I), без предшествующего образования промежуточного комплекса [32, 39 и др.]; RMech(II) – механизм с быстро устанавливаемым предравновесием образования интермедиата типа MR , редокс-распад которого лимитирует скорость редокс-процесса (постулирован в [40, 41 и др.], схема (IV)); RMech(III) – механизм с образованием двух промежуточных комплексов типа MR и MR_2 , согласно [43]; а также RMech(IV) – механизм с образованием и редокс-распадом одного промежуточного комплекса типа MR_2 [44]. Образование высших комплексов MR_3 , MR_4 в интервале pH 3–6 [46] приниматься во внимание не будет, так как в указанной работе реакция проводилась в экспериментальных условиях, резко отличающихся от таковых в остальных работах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали щавелевую кислоту HOOC-COOH марки “х. ч.” и тетрагидрат сульфата церия(IV) $\text{Ce(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч. д. а.”. Определенную величину ионной силы $I = 2$ растворов создавали сульфатом аммония (“ч. д. а.”). Концентрацию растворов кислоты уточняли pH-метрическим титрованием раствором NaOH , не содержащим иона CO_3^{2-} . Содержание церия(IV) в соли и в свежеприготовленном растворе определяли обратным титрованием солью Мора в присутствии ферроина перед началом эксперимента и по его окончании. Моментом начала реакции считали момент переворачиванием сосуда-смесителя, в который помещали исходные компоненты ($\tau = 0$). Начальную величину оптической плотности реакционной смеси металла и лиганда D^0 находили путем линейной экстраполяции кинетических кривых в полулогарифмических координатах $\lg D - \tau$ к началу времени $\tau = 0$, так как изменение логарифма оптической плотности во времени подчинялось уравнению прямой до глубины протекания реакции 90%. Начальную скорость наблюдаемого редокс-процесса $-\dot{D}^0 \equiv -\partial D / \partial \tau |_{\tau=0}$, с^{-1} , оценивали по номограммам в тех же координатах по тангенсу угла наклона прямой $\gamma = (D^0 - D^i) / (\tau^0 - \tau^i) = \text{const}$, а также рассчитывали посредством линейного МНК. Большинство вычислений в работе проводили с использованием пакета программ [48]. Регистрацию оптической плотности D растворов осуществляли регистрирующим спектрофотометром SPECORD UV VIS (“Analytik Jena AG”, Германия), оснащенным термостатируемым кюветным держателем для прямоугольных кварцевых кювет, с длиной оптического пути $l = 1$ см в

диапазонах длин волн λ 260–330 и 330–550 нм с учетом кинетики наблюдаемого в системе редокс-процесса, а также фотоэлектроколориметром KF-5 (“Zalimp”, Польша) с регистрирующим устройством МЭА-4 и термостатируемой ячейкой для стандартных кювет с $l = 1$ см. Температуру реакционной смеси контролировали с точностью ± 0.5 К. Измерение pH в смеси компонентов и в растворах сульфата церия(IV) проводили с помощью pH-метра-милливольтметра pH-673.M (“Аналитприбор”, Грузия). Эксперимент планировали как исследование образования и редокс-распада комплексов металлов переменной валентности с использованием метода $D^0, \dot{D}^0$ -рН (метода интерпретации зависимости D^0 от рН, расширенного его дифференциально-кинетическим аналогом, методом $\dot{D}^0$ -рН) (табл. 1), который, наряду с термодинамическими параметрами образования промежуточных комплексов, позволяет изучать кинетические параметры их внутримолекулярного редокс-распада и формальную кинетику окислительно-восстановительного процесса в целом, а также с применением его кинетического аналога, метода $\dot{D}^0, D^0$ -рН (табл. 2), и модифицированных методов определения стехиометрии комплексов металлов в неустойчивой СО. Начальную равновесную концентрацию промежуточного комплекса $1 : n$ рассчитывали по формулам $c_n^0 = \alpha_n^0 c_M$ при $c_M \leq c_R$ и $c_n^0 = \alpha_n^0 c_R$ при $c_M \geq c_R$, $\alpha_n^0 = (D^0 - D_M)/(D_\infty^0 - D_M)$, при использовании термодинамических методов и с помощью выражений $\bar{c}_n^0 = \bar{\alpha}_n^0 c_M$ ($c_M \leq c_R$), $\bar{c}_n^0 = \bar{\alpha}_n^0 c_R$ ($c_M \geq c_R$), $\bar{\alpha}_n^0 = -(\dot{D}^0 - \dot{D}_M)/(\dot{D}_\infty^0 - \dot{D}_M)$ при применении их кинетических аналогов. Здесь D_M – оптическая плотность раствора иона металла, $\dot{D}_M \approx 0$ – скорость ее изменения, c_M и c_R – концентрации исследуемых растворов церия(IV) и щавелевой кислоты, α_n^0 ($\bar{\alpha}_n^0$) – выход комплекса в момент времени $\tau = 0$. Знак черты над символом здесь и далее означает величину, определенную кинетическим методом. Максимальное начальное значение оптической плотности реакционной смеси D_∞^0 и скорости ее изменения $\dot{D}_\infty^0$ (c^{-1}) находили в рамках методов $D^0, \dot{D}^0$ -рН, $\dot{D}^0, D^0$ -рН. Для выбора рабочей длины волны при проведении измерений с помощью указанных методов учитывали поведение частной производной $-\partial \Delta D^0(\text{рН}, \lambda)/\partial \lambda = f(\text{рН}, \lambda)$, $\Delta D^0 = (D^0 - D_M)$ как функции λ . Основные измерения выполняли на длине волны 400 нм, где эта функция с увеличением рН достигала максимума. Для рН, близкого к нулю, его величины рассчитывали. В расчетах термодинамических характеристик церий(IV)-оксалатных комплексов применяли значения

логарифмов общих констант протонизации щавелевой кислоты $\lg B_1 = 3.87$ и $\lg B_2 = 5.35$, определенных для значения $I = 2$ [42]. Мольное соотношение $M : R = 1 : n$ в комплексе, образующемся в момент смешения компонентов реакционной смеси, находили модифицированным методом изомольных серий D^0 -у по диаграммам свойство–состав, где $y = c_R/(c_R + c_M)$ – мольная доля органического соединения, $n = y/(1 - y)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана эволюция спектра поглощения системы $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{Ox}$ в момент смешения реагентов с увеличением начальной концентрации щавелевой кислоты при фиксированном значении рН растворов. Наличие в спектрах поглощения системы изобестической точки ($\lambda_{\text{max}} = 298$ нм) указывает на возможность образования в ней в начальный момент как минимум двух видов промежуточных соединений ($N \geq 2$). Анализ диаграмм свойство–состав в рамках модифицированного метода изомольных серий (рис. 2) подтверждает результаты спектрофотометрических измерений. Как видно из рис. 2, положение экстремума на оси состава соответствует образованию в системе в области $\text{рН} \leq 1.08$ промежуточного комплекса $M(\text{H}_{2-x}\text{Ox})_n^{q-nx}$ с мольным соотношением $M : R = 1 : 1$ ($y = 0.5$, $n = 1$) и доминированию в системе при $\text{рН} \geq 1.5$ комплекса с мольным соотношением $M : R = 1 : 2$ ($y = 0.67$, $n = 2$). Ступенчатый характер диаграммы D^0 -рН (рис. 3) также свидетельствует о присутствии в системе двух комплексов ($N = 2$). Результаты прямого определения состава комплексов $M(\text{H}_{2-x}\text{Ox})_n^{q-nx}$ ($n = 1, 2$) по диаграммам свойство–состав согласуются с косвенными данными кинетических исследований об образовании в процессе окисления церием(IV) щавелевой кислоты двух интермедиатов с соотношениями $M : R = 1 : 1$ и $1 : 2$ [43]. Отметим, что гипотезы о механизмах RMech(I), RMech(II), RMech(IV) противоречат полученным результатам установления числа и состава указанных комплексов, что свидетельствует в пользу RMech(III) как наиболее вероятного механизма церий(IV)-оксалатной реакции в условиях проведенных экспериментов.

Число протонов ($z = xn$), вытесненных из молекул щавелевой кислоты в процессе комплексообразования при установлении предравновесий

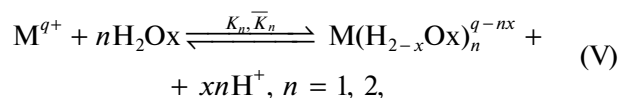
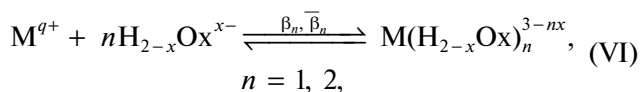


Таблица 1. Константы образования, константы скорости и энергия активации внутримолекулярного редокс-распада промежуточных комплексов CeOHOx_n^{3-2n} , $n = 1$ (1), $n = 2$ (2), определенные методом $D^0, \dot{D}^0$ -рН при избытке церия(IV) (1) и избытке H_2Ox (2)*

$10\Delta D^0$	$\lg(-\dot{D}^0)$	pH	$\lg \beta_n^{\text{ef}}$	$\lg \beta_n$	$\lg K_n$	$\lg k_n$	$\lg k_n'$	E_n , кДж/моль
1. Комплекс CeOHOx^+ : $c_M = 2.98 \times 10^{-3}$, $c_R = 1.65 \times 10^{-3}$ моль/л								
0.46	-2.36	0.12	2.54	7.71	2.34	-1.73	-2.27	83.7
0.55	-2.34	0.19	2.74	7.76	2.25	-1.75	-2.30	83.1
0.65	-2.24	0.24	2.81	7.70	2.29	-1.72	-2.24	83.4
0.72	-2.21	0.29	2.87	7.65	2.21	-1.72	-2.24	85.1
0.98	-2.19	0.36	3.15	7.82	2.41	-1.73	-2.27	83.7
1.22	-2.19	0.55	3.28	7.67	2.15	-1.73	-2.27	83.7
1.34	-2.17	0.64	3.41	7.53	2.16	-1.75	-2.30	83.1
1.46	-2.14	0.74	3.80	7.74	2.32	-1.74	-2.27	83.5
2. Комплекс CeOHOx_2^- : $c_M = 1.4 \times 10^{-3}$, $c_R = 3.3 \times 10^{-3}$ моль/л								
0.35	-2.79	0.14	4.64	14.91	4.08	-1.72	-2.52	83.3
0.50	-2.59	0.21	4.98	14.94	4.14	-1.69	-2.40	84.0
0.58	-2.49	0.25	5.17	14.97	4.17	-1.68	-2.47	82.6
0.67	-2.47	0.28	5.29	14.96	4.77	-1.70	-2.48	84.0
0.91	-2.43	0.33	5.47	14.95	4.15	-1.69	-2.48	82.6
1.38	-2.33	0.52	6.27	14.94	4.19	-1.75	-2.53	83.6
1.50	-2.29	0.64	6.61	14.82	4.05	-1.76	-2.54	82.3
1.62	-2.20	0.79	7.27	14.97	4.11	-1.70	-2.49	82.2
1.68	-2.19	0.84	7.40	14.96	4.04	-1.72	-2.45	82.6

* Определено при значениях $I = 2$, $T = 292.0$ К, $T' = 282.1$ К, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см.

Примечание. $z = 2$, $\lg \beta_1 = 7.70 \pm 0.09$, $\lg K_1 = 2.31 \pm 0.10$, $\lg k_1 = -1.73 \pm 0.07$, $\lg k_1' = -2.27 \pm 0.02$, $E_1 = 83.60 \pm 0.60$ кДж/моль (1); $z = 4$, $\lg \beta_2 = 14.93 \pm 0.05$, $\lg K_2 = 4.12 \pm 0.05$, $\lg k_2 = -1.71 \pm 0.03$, $\lg k_2' = -2.48 \pm 0.04$, $E_2 = 83.00 \pm 0.70$ кДж/моль (2).



$$K_n = \beta_n^{\text{ef}} [\text{H}^+]^{xn}, \quad \bar{K}_n = \bar{\beta}_n^{\text{ef}} [\text{H}^+]^{xn}, \quad (1)$$

$$\beta_n = \beta_n^{\text{ef}} f_x^n, \quad \bar{\beta}_n = \bar{\beta}_n^{\text{ef}} f_x^n,$$

где $f_x = 1 + \sum_{i=1}^x B_i [H]^i$, оценивали численно с использованием программы “Спектрофотометрия” [48] и графически как угловые коэффициенты зависимостей

$$\lg \beta_n^{\text{ef}} = \lg K_n + x \lg \text{pH}, \quad (2)$$

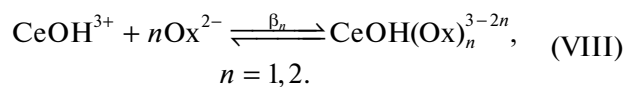
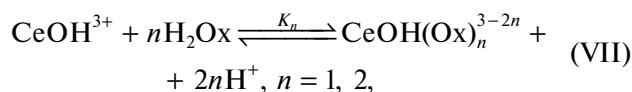
$$\lg \bar{\beta}_n^{\text{ef}} = \lg \bar{K}_n + x \lg \text{pH},$$

путем усреднения данных 2–3 серий $D^0, \dot{D}^0$ -рН и $\dot{D}^0, D^0$ -рН для каждого комплекса. Эффективные константы устойчивости рассчитывали по уравнениям

$$\beta_n^{\text{ef}} = c_n^0 / \left[(c_M - c_n^0)(c_R - c_n^0)^n \right], \quad \bar{\beta}_n^{\text{ef}} =$$

$$= \bar{c}_n^0 / \left[(c_M - \bar{c}_n^0)(c_R - \bar{c}_n^0)^n \right]. \quad (3)$$

В качестве формы присутствия церия(IV) в исследуемых комплексах согласно ряду работ ([49, 50] и др.) была принята моногидроксоформа $\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ (далее, до уравнения (8) используем аббревиатуру CeOH^{3+}). Как следует из анализа зависимости (2), ион CeOH^{3+} вытесняет из каждой молекулы шавелевой кислоты при образовании комплексов $\text{CeOH}(\text{H}_{2-x}\text{Ox})_n^{3-nx}$ ($n = 1, 2$) по два протона ($x = 2$; рис. 4, кривые 1, 2; табл. 1, 2). Таким образом, предравновесия (V), (VI), устанавливающиеся в момент смешения реагентов, могут быть записаны в виде:



Для исследования редокс-процесса в системе анализ нелинейных зависимостей $-\dot{D}^0 = f(\text{pH})$ дополняли анализом зависимости $-\dot{D}^0 = \varphi(c_n^0)$:

Таблица 2. Кинетические, оптические и термодинамические характеристики промежуточных комплексов CeOHOx_n^{3-2n} , $n = 1$ (1), $n = 2$ (2), определенные методом $\dot{D}^0, D^0$ -рН при избытке церия(IV) (1), избытке H_2Ox (2)*

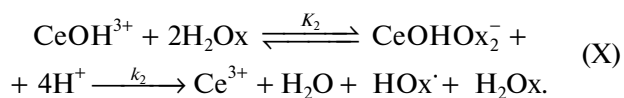
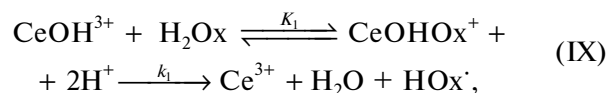
$10^3 \times \dot{D}^0, \text{с}^{-1}$	$10D^0$	pH	$\lg \bar{\beta}_n^{\text{ef}}$	$\lg f_2^n$	$\lg \bar{\beta}_n$	$\lg \bar{K}_n$	$\lg \bar{\epsilon}_n$	$\lg \bar{k}_n$
1. Комплекс CeOHOx^+ : $c_M = 2.98 \times 10^{-3}$, $c_R = 1.65 \times 10^{-3}$ моль/л								
−4.42	2.36	0.12	2.56	5.08	7.64	2.34	2.46	−1.75
−4.61	2.34	0.19	2.70	4.98	7.68	2.32	2.49	−1.78
−5.80	2.24	0.24	2.89	4.90	7.79	2.41	2.48	−1.77
−6.20	2.21	0.29	2.90	4.83	7.73	2.31	2.48	−1.77
−6.41	2.19	0.36	3.08	4.74	7.82	2.36	2.42	−1.71
−6.52	2.19	0.55	3.27	4.34	7.61	2.17	2.46	−1.75
−6.73	2.17	0.64	3.40	4.11	7.51	2.12	2.48	−1.77
−7.20	2.14	0.74	3.90	3.80	7.70	2.42	2.48	−1.77
2. Комплекс CeOHOx_2^- : $c_M = 1.4 \times 10^{-3}$, $c_R = 3.3 \times 10^{-3}$ моль/л								
−1.63	2.31	0.14	4.68	10.2	14.88	4.17	2.49	−1.79
−2.60	2.50	0.21	9.97	4.90	14.87	4.21	2.35	−1.66
−3.20	2.94	0.25	9.80	5.15	14.95	4.19	2.48	−1.79
−3.42	2.99	0.28	9.67	5.25	14.92	4.17	2.47	−1.78
−3.73	3.13	0.33	9.48	5.49	14.97	4.21	2.48	−1.79
−4.71	3.26	0.52	8.67	6.29	14.96	4.17	2.45	−1.77
−5.09	3.32	0.64	8.21	6.61	14.82	4.11	2.44	−1.75
−6.31	3.48	0.79	7.72	7.28	14.98	4.14	2.41	−1.72
−6.40	3.52	0.84	7.56	7.43	14.99	4.11	2.43	−1.74

* Определено при значениях $I = 2$, $T = 292.0$ К, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см.

Примечание. $z = 2$, $\lg \bar{\beta}_1 = 7.69 \pm 0.10$, $\lg \bar{K}_1 = 2.31 \pm 0.11$, $\lg \bar{\epsilon}_1 = 2.47 \pm 0.02$, $\lg \bar{k}_1 = -1.76 \pm 0.02$ (1), $z = 4$, $\lg \bar{\beta}_2 = 14.91 \pm 0.05$, $\lg \bar{K}_2 = 4.16 \pm 0.04$, $\lg \bar{\epsilon}_2 = 2.44 \pm 0.04$, $\lg \bar{k}_2 = -1.75 \pm 0.04$ (2).

$$-\dot{D}^0 = A + k_n^{\text{obs}} (c_n^0)^{n_c} = A + l \epsilon_n^{\text{ex}} k_n (c_n^0)^{n_c}, \quad n = 1, 2, \quad (4)$$

где ϵ_n^{ex} , л моль^{−1} см^{−1} — экспериментально определенные коэффициенты экстинкции комплексов, оцененные из соотношений $\epsilon_n^{\text{ex}} = D_\infty^0 / c_M$ при $c_M \leq c_R$, $\epsilon_n^{\text{ex}} = D_\infty^0 / c_R$ при $c_R \leq c_M$, n_c — порядок редокс-процесса по отношению к каждому из комплексов CeOHOx_n^{3-2n} ($n = 1, 2$). Для численной оценки n_c использовали программу “Аппроксимация” [48] и уравнение $\lg(-\dot{D}^0) = \lg(lk_n^{\text{obs}}) + n_c \lg c_n^0$, что приводит во всех экспериментальных сериях к значению n_c , близкому к 1 для каждого из комплексов CeOHOx_n^{3-2n} ($n = 1, 2$) и согласуется с данными, приведенными на рис. 5. Практически нулевое значение интерсепта $A \approx 0$ (рис. 4, линии 3, 4), свидетельствует об пренебрежимости вклада бимолекулярного пути в наблюдаемый редокс-процесс в условиях эксперимента, чему гипотеза о механизме RMech(I) также противоречит. Согласно спектрофотометрическим и кинетическим измерениям, окислительно-восстановительный процесс следует представить в изученном интервале pH следующими реакционными путями:



Концентрационные константы K_n, β_n ($n = 1, 2$)

$$K_n = \frac{[\text{CeOHOx}_n][\text{H}]^{2n}}{[\text{CeOH}][\text{H}_2\text{Ox}]^n} = \beta_n^{\text{ef}} [\text{H}]^{2n}, \quad (5)$$

$$\beta_n = \frac{[\text{CeOHOx}_n]}{[\text{CeOH}][\text{H}_2\text{Ox}]^n} = \beta_n^{\text{ef}} f_x^n,$$

(заряды для простоты опущены) равновесий (VII), (VIII) вычисляли для каждой точки зависимостей $\lg K_n = \lg \beta_n^{\text{ef}} - 2n\text{pH}$, $\lg \beta_n = \lg \beta_n^{\text{ef}} + \lg f_2^n$ с последующим усреднением найденных значений по данным 2–3 серий $D^0, \dot{D}^0$ -рН; значения $\lg \bar{K}_n$, $\lg \bar{\beta}_n^{\text{ef}}$, $\lg \bar{\beta}_n$ — по данным 2–3 серий $\dot{D}^0, D^0$ -рН. Доверительный интервал для усредненных значений параметров рассчитывали с доверительной вероятностью 0.95 при объеме выборки $N \approx 50$, используя

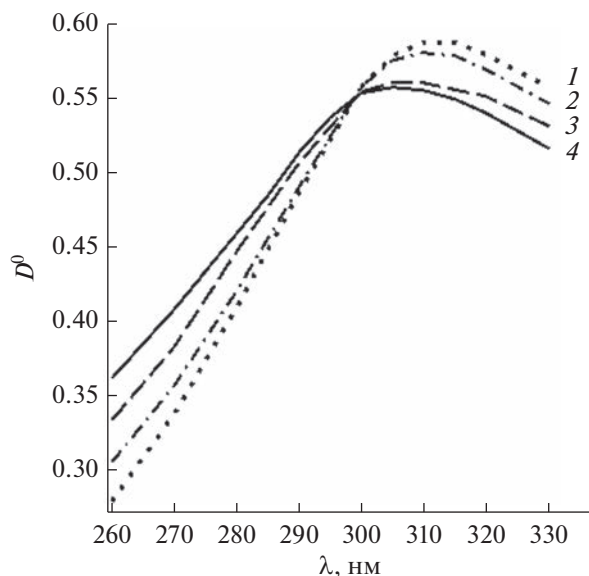


Рис. 1. Спектры поглощения системы $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$ в момент $\tau = 0$ при $I = 2$, pH 2.8, значениях $c_M = 7.9 \times 10^{-5}$ моль/л и значениях c_R , равных 2.0×10^{-4} (1), 4.0×10^{-4} (2), 6.0×10^{-4} (3), 8.0×10^{-4} моль/л (4).

программу “Статобработка” [48]. Усредненные значения констант устойчивости $\lg \beta_1 = 7.70 \pm 0.09$, $\lg \beta_2 = 14.93 \pm 0.05$, полученные кинетически расширенным термодинамическим методом D^0 , $\dot{D}^0$ -рН, хорошо согласуются с соответствующими значениями $\lg \bar{\beta}_1 = 7.69 \pm 0.10$, $\lg \bar{\beta}_1 = 14.91 \pm 0.05$, рассчитанными с использованием его кинетического аналога $\dot{D}^0$, $\dot{D}^0$ -рН. Согласованность результатов, найденных разными методами, а также постоянство значений $\lg \beta_n$, $\lg \bar{\beta}_n$ ($n = 1, 2$) в изученных сериях, в отличие от $\lg \beta_n^{\text{ef}}$, $\lg \bar{\beta}_n^{\text{ef}}$ (табл. 1, 2), подтверждают правильность учета основных равновесий в растворе.

Расчет величин логарифмов констант скорости внутримолекулярного редокс-распада первого порядка по комплексу проводили методами D^0 , $\dot{D}^0$ -рН, $\dot{D}^0$, $\dot{D}^0$ -рН в соответствии с уравнениями

$$\lg k_n = \lg k_n^{\text{obs}} - \lg (I \epsilon_n^{\text{ex}}), \quad (5)$$

$$\lg k_n^{\text{obs}} = \lg (-\dot{D}^0) - \lg c_n^0,$$

$$\lg \bar{k}_n = \lg (k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} - \lg (I \bar{\epsilon}_n), \quad (6)$$

$$\lg (k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} = \lg \dot{D}^0 - \lg c_M.$$

Здесь $(k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} \equiv k_n^{\text{ex}} \epsilon_n^{\text{ex}}$ — экспериментально оцененные в соответствии с (6) наблюдаемые (зави-

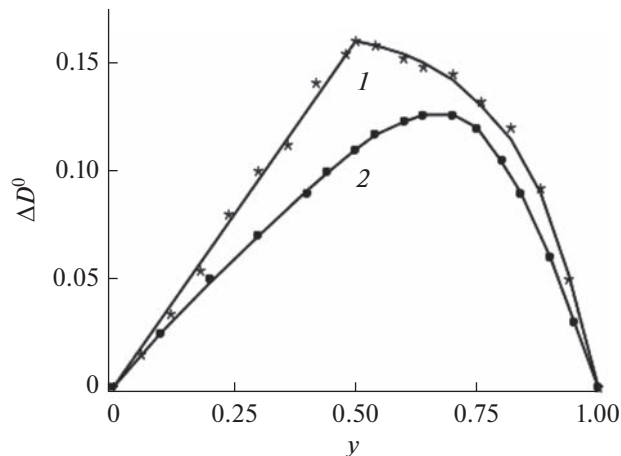


Рис. 2. Диаграммы ΔD^0 —состав для изомольных серий растворов системы $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$ ($c_M + c_R = 3.3 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 295.5$ К, $\lambda = 400$ нм; y — мольная доля H_2Ox) при pH 1.08 (1) и 1.50 (2).

сящие от ϵ_n^{ex}) константы скорости редокс-распада комплексов; $\bar{\epsilon}_n = \Delta D^0 / \bar{c}_n^0 + \epsilon_M$ — коэффициенты экстинкции комплексов, рассчитанные для каждого из значений $\bar{c}_n^0$; $\epsilon_M = D_M / c_M$, л моль $^{-1}$ см $^{-1}$ — коэффициент экстинкции сульфата церия(IV). Энергию активации внутримолекулярного редокс-распада комплексов находили по формуле

$$E_n = 2.303R \left(\lg k_n' - \lg k_n \right) T' T / (T' - T) \quad (7)$$

с последующим усреднением значений по данным серий D^0 , $\dot{D}^0$ -рН (табл. 1).

Как видно из табл. 1, 2, рассчитанные методами D^0 , $\dot{D}^0$ -рН и $\dot{D}^0$, $\dot{D}^0$ -рН значения $\lg k_n$, $\lg \bar{k}_n$ хо-

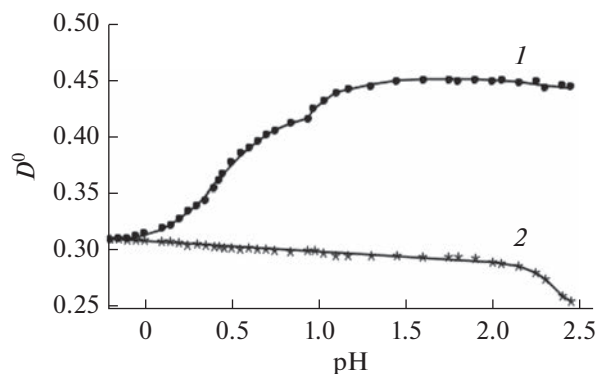


Рис. 3. Диаграммы: D^0 -рН (1), D_M -рН (2) для системы $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$ при $c_M = c_R = 1.65 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 292$ К, $\lambda = 400$ нм.

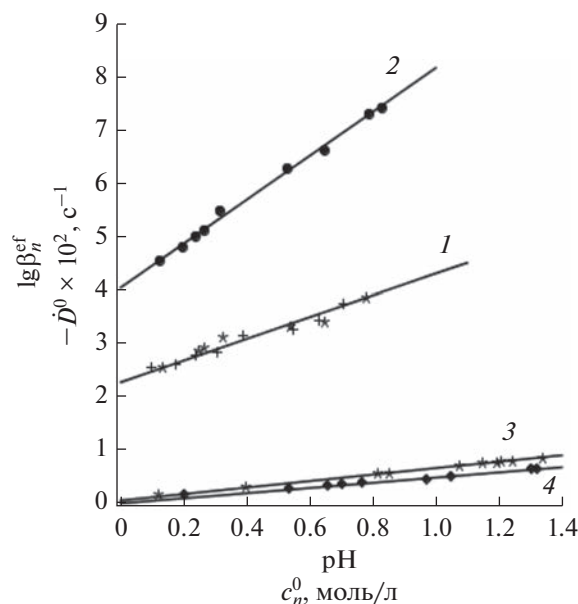


Рис. 4. Диаграммы для системы $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$ при $I = 2$, $T = 292$ К, $\lambda = 400$ нм: 1 – $\beta_1^{\text{ef}}-\text{pH}$ ($c_M = 2.98 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_R = 1.65 \times 10^{-3}$ моль/л); 2 – $\beta_2^{\text{ef}}-\text{pH}$ ($c_M = 1.4 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_R = 3.3 \times 10^{-3}$ моль/л); 3 – $-\dot{D}^0 - c_1^0$ ($c_M = 2.98 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_R = 1.65 \times 10^{-3}$ моль/л); 4 – $-\dot{D}^0 - c_2^0$ ($c_M = 1.4 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_R = 3.3 \times 10^{-3}$ моль/л).

рошо согласуются между собой. Определенные независимым методом наискорейшего градиентного спуска [51] при $\text{pH} = 1.12$, $c_M = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_R = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л величины $\lg k_1 = -1.74$, $\lg k_2 = -1.72$ подтверждают полученные для комплексов CeOHOx_n^{3-2n} усредненные значения логарифмов констант скорости $\lg k_1 = -1.75 \pm 0.05$, $\lg k_2 = -1.73 \pm 0.03$. Величины $\lg k_n$ для обоих промежуточных комплексов близки друг к другу, как и соответствующие величины аррениусовской энергии активации $E_1 = 83.60 \pm 0.60$ кДж/моль, $E_2 = 83.00 \pm 0.70$ кДж/моль (табл. 1). Порядок значений энергии активации, согласно [52], типичен для окисления церием(IV) органических кислот в БЖ-реакции. Близость между собой значений $\lg k_n$ ($n = 1, 2$) комплексов CeOHOx_n^{3-2n} (рис. 6, линия 1) согласуется с близостью значений $\lg k_n$ моно- ($n = 1$, $z = nx = 2$) и бискомплексов ($n = 2$, $z = nx = 4$) церия(IV) с лимонной кислотой CeONCit_n^{3-2n} ($n = 1, 2$) [53], а также близостью последних к значениям $\lg k_1$ комплексов $\text{CeONH}_{k-x}\text{R}^{3-x}$ с α -оксикарбоновыми кислотами, проявляющими при ком-

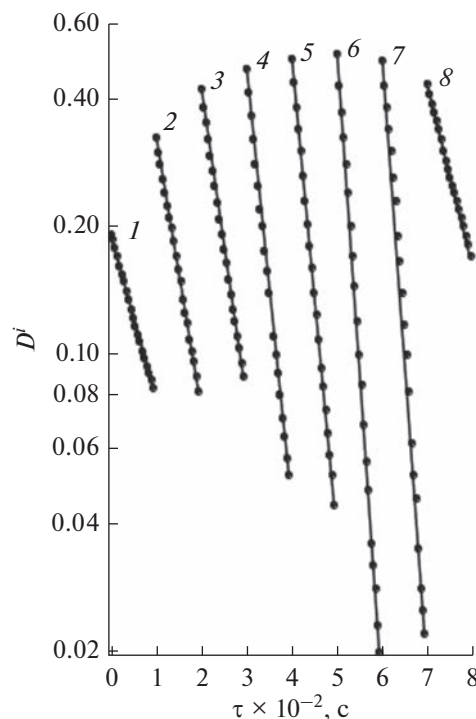


Рис. 5. Кинетические кривые для системы $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$ ($c_{M+R} = 6.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 282.5$ К, $\lambda = 400$ нм, $\text{pH} = 0.62$ в полулогарифмических координатах ($\tau^{i+1} - \tau^i = 5$ с, $i = 1, \dots, 20$).

плексообразовании дентатность выше двух, яблочной H_3Malt ($x = 3$) и винной H_4Tart ($x = 4$) кислотами (рис. 6, линия 2).

Тогда как для монокомплексов с бидентатными лигандами ($x = 2$) – анионами шавелевой Ox^{2-} , малоновой Maln^{2-} , лимонной Cit^{2-} , хинной Quin^{2-} карбоновых кислот и предельных многоатомных спиртов Alk^{2-} (глицерина, ксилита, сорбита) – наблюдается обратная линейная корреляционная зависимость между $\lg k_1$ и $\lg \beta_1$ (рис. 6, линия 3) [38], для монокомплексов с оксикарбоновыми кислотами, проявляющими дентатность выше двух ($x = 3, 4$), а также бискомплексов с лимонной и шавелевой кислотами ($z = 4$) в сульфатной среде имеет место эффект независимости $\lg k_n$ от $\lg \beta_n$ (рис. 6, линии 1, 2).

Данный эффект можно объяснить образованием в сульфатной среде смешанолигандных комплексов типа $(\text{NH}_4)_r\text{CeON}(\text{SO}_4)_3\text{L}_n^{r-3-xn}$, координационное насыщение внутренней сферы которых достигается уже при $z = 2$ (т.к. координационное число церия(IV) равно девяти [54]). Функциональные группы лигандов (или же сами лиганды при $n > 1$), остающиеся во внешней сфере комплексов, по-видимому, уже не влияют на скорость внутрисферного переноса электрона в

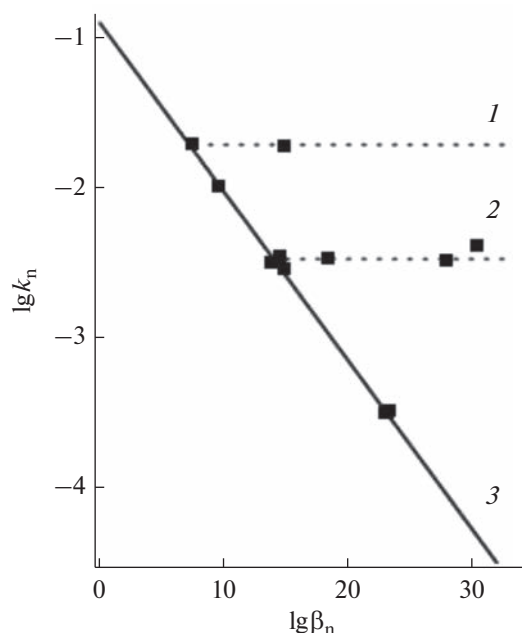
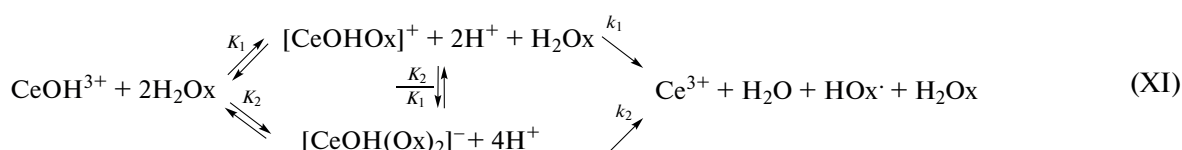


Рис. 6. Эффект независимости $\lg k_n$ от $\lg \beta_n$ для промежуточных комплексов CeOHOx^+ , CeOHOx_2^- (1), а также CeOHQuin^+ , CeONCitr^+ , CeOHLact^+ , CeOHMalt^0 , CeOHTart^- , CeONCitr_2^- (слева направо) (2), и обратная линейная корреляция между $\lg k_1$ и $\lg \beta_1$ для комплексов CeOHOx^+ , CeOHMaln^+ , CeOHQuin^+ , CeONCitr^+ , CeOHLact^+ , CeOHAlk^+ с бидентатными лигандами (слева направо) (3) в сульфатной среде при $I = 2$, $T = 292$ К, $\lambda = 400$ нм.

комплексе. Вероятно, именно общим строением внутренней координационной сферы промежуточных комплексов, в которой происходит внутрисферный электронный перенос, можно объяснить независимость его скорости от числа функциональных групп лигандов, остающихся во внешней сфере комплексов при $z > 2$, как в случае комплекса CeOHOx_2^- (рис. 6, линия 1), так и ком-

плексов с α -оксикабоновыми кислотами (рис. 6, линия 2). Выявленный эффект можно рассматривать как признак внутрисферного механизма переноса электрона в указанных комплексах.

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют записать начальные стадии изучаемой церий(IV)-оксалатной реакции, протекающие по двум параллельным путям, в виде схемы:



Общее уравнение начальной скорости окисления церием(IV) щавелевой кислоты с двумя промежуточными комплексами, обладающими приблизительно одинаковой реакционной способно-

стью, с учетом комплексообразования с анионами фона в изученном интервале pH сульфатной среды может быть представлено, согласно (VII), (VIII), (3)–(5), в виде:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial c_M}{\partial \tau} &= \left(k_1 K_1 + k_2 K_2 [\text{H}_2\text{Ox}] [\text{H}^+]^{-2} \right) \times [\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}] [\text{H}_2\text{Ox}] [\text{H}^+]^{-2} = \\
 &= \left(k_1 \beta_1^{\text{ef}} + k_2 \beta_2^{\text{ef}} [\text{H}_2\text{Ox}] \right) [\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}] [\text{H}_2\text{Ox}] = \\
 &= k^{\text{ef}} [\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}] [\text{Ox}^{2-}] = \left(k_1 \beta_1 + k_2 \beta_2 [\text{Ox}^{2-}] [\text{H}^+]^{-2} \right) \times \\
 &\quad \times [\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}] [\text{Ox}^{2-}].
 \end{aligned} \quad (8)$$

Таблица 3. Значения невязок Δ^i между экспериментальными D^i и рассчитанными $(D^i)^{\text{cal}}$ значениями оптической плотности в системе $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}^*$

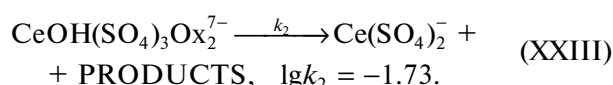
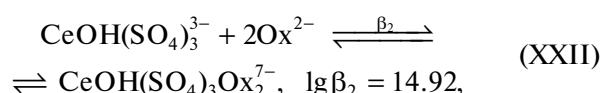
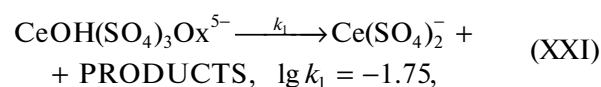
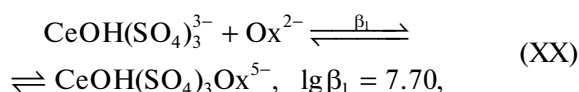
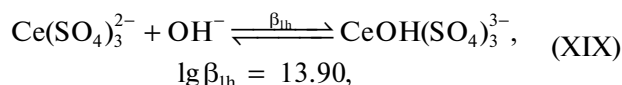
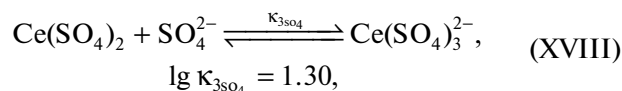
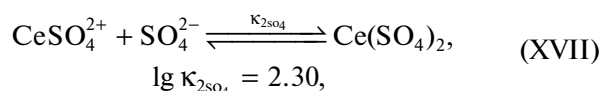
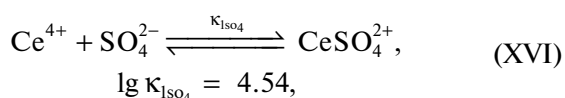
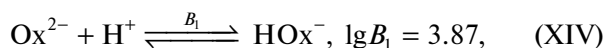
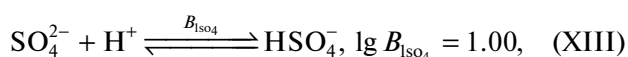
$\tau^i, \text{с}$	D^i	$(D^i)^{\text{cal}}$	Δ^i
0	0.650	0.660	0.010
05	0.601	0.590	-0.011
10	0.560	0.550	-0.010
15	0.482	0.490	0.008
20	0.442	0.440	-0.002
25	0.400	0.400	-0.000
30	0.365	0.360	-0.005
35	0.328	0.330	0.002
40	0.299	0.300	0.001
45	0.269	0.270	0.001
50	0.245	0.250	0.005
55	0.225	0.220	-0.005
60	0.203	0.200	-0.003
65	0.183	0.180	-0.003
70	0.163	0.170	0.007
75	0.147	0.140	-0.007
80	0.132	0.125	-0.007
85	0.115	0.115	-0.000
90	0.102	0.103	0.002

* При значениях $\text{pH } 0.72$, $c_{\text{M}} = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{R}} = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $I = 2$, $T = 292.0$ К, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см.

Оно может быть записано в форме, в явном виде учитывающей основные предравновесия, быстро устанавливающиеся в системе в момент смешения реагентов:

$$-\frac{\partial c_{\text{M}}}{\partial \tau} = \left\{ \left(k_1 \beta_1 + k_2 \beta_2 \frac{[\text{Ox}^{2-}]}{1 + B_1[\text{H}] + B_2[\text{H}]^2} \right) \times \right. \\ \left. \times \frac{\kappa_{\text{ISO}_4} \kappa_{2\text{SO}_4} \kappa_{3\text{SO}_4} \beta_{1\text{h}} K_w [\text{H}_2\text{O}]}{(1 + B_1[\text{H}] + B_2[\text{H}]^2)[\text{H}]} \left(\frac{c_{\text{SO}_4}}{1 + B_{\text{ISO}_4}[\text{H}]} \right) \right\}^3 \times (9) \\ \times [\text{Ce}^{4+}][\text{Ox}^{2-}].$$

Ассоциированная с кинетическим уравнением (9) детальная схема и модель начальных стадий процесса могут быть описаны совокупностью уравнений (XII)–(XXIII):



Представленную выше химическую модель с рассчитанными параметрами можно рассматривать как количественную модель начальных стадий исследуемого редокс-процесса и применять ее для решения обратных задач приведенных выше химических равновесий и кинетики, таких как тестирование предложенной модели, построение диаграмм выхода частиц и др. Табл. 3 демонстрирует один из примеров такого тестирования. Значения невязок, представленные в таблице, показывают хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных для системы $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$. С помощью программы “Выход комплекса” [48], использования найденных значений констант устойчивости церий(IV)-оксалатных комплексов ($\lg \beta_1 = 7.70$, $\lg \beta_2 = 14.92$) и констант протонизации щавелевой кислоты ($\lg B_1 = 3.87$, $\lg B_2 = 5.35$) в работе были вычислены выходы α_n^0 ($n = 0, 1, 2$) основных форм церия(IV) CeOH^{3+} , CeOHOx^+ , CeOHOx_2^- для системы $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Ox}$ (рис. 7) в условиях, наиболее часто создаваемых для проведения БЖ-реакции со щавелевой кислотой (1 М H_2SO_4 [25–29], 3 М H_2SO_4 [20], $c_{\text{R}} \leq 0.5$ моль/л). Рис. 7 подтверждает схему (XI) и может свидетельствовать о том, что в условиях БЖ-реакции процесс окисления щавелевой кислоты также реализуется с участием двух интермедиатов, CeOHOx_2^+ и CeOHOx_2^- ($\alpha_2^0 > \alpha_1^0$ при pH около -0.3 ; $\alpha_1^0 > \alpha_2^0$ при pH приблизительно от -0.7 до -0.8) [20].

Заметим, что тогда как выход значительно более термодинамически устойчивых комплексов с α -оксикарбоновыми кислотами (прежде всего, с

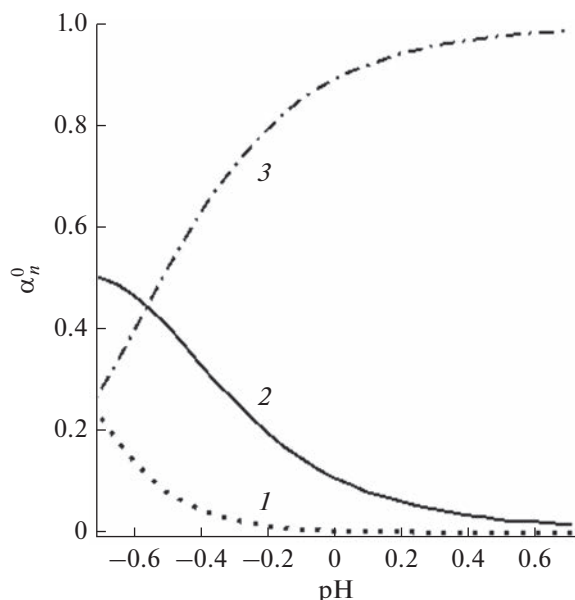


Рис. 7. Диаграмма выхода частиц: CeOH^{3+} (1), CeOHOx_2^{+} (2), CeOHOx_2^{-} (3) в системе Ce^{4+} – SO_4^{2-} – H_2Ox при $c_R = 0.3$ моль/л, $I = 2$.

лимонной кислотой, CeOHCit_n^{3-2n} , $n = 1, 2$) в условиях БЖ-реакции пренебрежимо мал, что практически исключает их участие в механизме окисления оксикарбоновых кислот в этих условиях [53], свидетельствуя в пользу свободно-радикального механизма RMech(I) , выход сравнительно малоустойчивых комплексов церия(IV) с дикарбоновыми кислотами (прежде всего, со щавелевой кислотой) достигает в условиях БЖ-реакции высоких значений ($\sum_{n=1}^2 \alpha_n^0 \approx 0.98$), и образование церий(IV)-оксалатных интермедиатов CeOHOx_n^{3-2n} , $n = 1, 2$ (механизм RMech(III)) следует учитывать при более детальном описании “органической части” БЖ-реакции с участием сульфата церия(IV) и щавелевой кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из указанных четырех гипотетических механизмов окисления сульфатом церия(IV) щавелевой кислоты полученным результатам исследования церий(IV)-оксалатной реакции соответствует механизм типа RMech(III) с двумя промежуточными комплексами, обладающими следующими экспериментально определенными стехиометрией, термодинамическими и кинетическими параметрами: CeOHOx_2^{+} ($\lg K_1 = 2.31$, $\lg \beta_1 = 7.70$, $\lg k_1 = -1.75$, $E_1 = 83.60$ кДж/моль); CeOHOx_2^{-} ($\lg K_2 = 4.14$, $\lg \beta_2 = 14.92$, $\lg k_2 = -1.73 \pm \pm 0.06$, $E_2 = 83.00 \pm 0.70$ кДж/моль). Механиз-

мы RMech(I) , RMech(II) , RMech(IV) могут быть в данном случае исключены из рассмотрения.

Обнаруженный эффект близости реакционной способности обоих интермедиатов в сульфатной среде может быть следствием сходства строения их внутренних координационных сфер (см. выше), а также внутрисферного механизма переноса электрона в обоих промежуточных комплексах, на скорость которого анионы внешней координационной сферы комплексов практически не влияют. Эффект специфичен для сульфатной среды и подтверждается в ней на примере целой группы комплексов церия(IV) с органическими соединениями (рис. 6, линия 2).

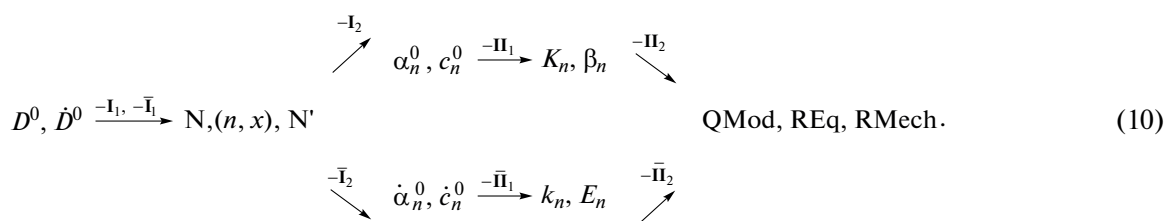
Показано, что идентифицированные интермедиаты определяют два параллельных мономолекулярных пути церий(IV)-оксалатной реакции в исследованном интервале pH (схема XI); рассмотрено общее уравнение скорости (9) церий(IV)-оксалатной реакции, соответствующее совокупности уравнений (XII)–(XXIII); вычислены неизвестные термодинамические и кинетические параметры реакционной модели (XII)–(XXIII); с использованием полученных параметров рассчитана диаграмма выходов основных форм церия(IV) в условиях, обычно создаваемых для проведения БЖ-реакции (рис. 7), которая согласуется со схемой (XI).

Таким образом, в общем случае для реакций указанного класса подход позволяет:

- экспериментально определить стехиометрию модели на основе определения числа (N), стехиометрии (n, x) промежуточных комплексов и числа определяемых ими реакционных путей (N');
- вычислить ее неизвестные термодинамические и кинетические параметры;
- создать количественную модель процесса (QMod) с рассчитанными параметрами;
- вывести общее уравнение скорости процесса (REq) на основе совокупности уравнений, описывающих быстрое установление предравновесий в системе в момент смешения реагентов, и последующий лимитирующий скорость реакции неравновесный процесс;

– делать выводы о соответствующем наиболее вероятном реакционном механизме (RMech) на основе полученной информации об интермедиатах и реакционных путях процесса.

Схематически данную процедуру исследования (с использованием кинетически расширенных термодинамических методов D^0 , $\dot{D}^0$ -y и D^0 , $\dot{D}^0$ -pH) можно представить как последовательность решения двух обобщенных обратных задач, –I и –II (физико-химических методов исследования [55], –I = (–I, –Ī): $D^0, \dot{D}^0 \rightarrow c_n^0, \dot{c}_n^0$; а также химических равновесий и их моделирования, –II = (–II, –IĪ): $c_n^0, \dot{c}_n^0 \rightarrow K_n, k_n$; QMod) с подзадачами –I_{1,2}, –II_{1,2}:



Для кинетических аналогов указанных методов ($\dot{D}^0$, D^0 -у и $\dot{D}^0$, D^0 -рН) схема может быть представлена аналогичным образом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Issa G., Dimitrov M., Ivanova R., Kormunda M., Henych J., Tolasz J., Kovachev D., Tsoncheva T. // *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. № 2–3. P. 105.
- Dalanta F., Kusworo T.D. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 434. Article ID 134687.
- Матышак В.А., Сильченкова О.Н., Ильичев А.Н., Корчак В.Н. // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 3. С. 354. (Matyshak V.A., Sil'chenkova O.N., Il'ichev A.N., Korchak V.N. // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. № 3. P. 404.)
- Chen X., Yang H., Au C., Tian S., Xiong Y., Chang Y. // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 390. P. 124480.
- Матус Е.В., Шляхтина А.С., Сухова О.Б., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Яшник С.А., Никитин А.П., Bharali P., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 2. С. 245. (Matus E.V., Shlyakhtina A.S., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Ushakov V.A., Yashnik S.A., Nikitin A.P., Bharali P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 2. P. 221.)
- Ye B., Chen Z., Li X., Liu J., Wu Q., Yang C., Hu H., Wang R. // *Front. Environ. Sci. Eng.* 2019. V. 13. № 6.
- Садливская М.В., Михеева Н.Н., Зайковский В.И., Мамонтов Г.В. // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 4. С. 464. (Sadlivskaya M.V., Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Mamontov G.V. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 4. P. 432.)
- Лопатин С.И., Шугуров С.М., Курапова О.Ю. // *Журн. общей химии.* 2021. V. 91. № 10. С. 1568. (Lopatin S.I., Shugurov S.M., Kurapova O.Y. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. № 10. P. 2008.)
- Zhang J., Wenzel M., Schnaars K., Hennersdorf F., Schwedtmann K., Maerz J., Rossberg A., Kaden P., Kraus F., Stumpf T., Weigand J.J. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 3550.
- Jacobsen J., Wegner L., Reinsch H., Stock N. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 11396.
- Козлова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 12. С. 1647. (Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 12. P. 1761.)
- Čupić Ž., Lente G. // *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. № 3. P. 1137.
- Muzika F., Górecki J. // *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. № 3. P. 1187.
- Pribus M., Orlik M., Valent I. // *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. P. 1211.
- Chern M.S., Watanabe N., Okamoto Y., Umakoshi H. // *Membrane.* 2021. V. 46. № 4. P. 233.
- Мальфанов И.Л., Ваняг В.К. // *Успехи химии.* 2021. Т. 90. № 10. С. 1263. (Mallphanov I.L., Vanag V.K. // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 10. P. 1263.)
- Voskresenskaya O.O. // *Proc. 2nd Intern. Conf. on Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 20–22 May 2021, Budapest, Hungary.* P. 122.
- Kasperek G.T., Bruice T.C. // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. P. 382.
- Zhabotinsky A.M. // In: *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems.* Eds. Field R.G., Burger M. New York: Interscience, 1985. P. 379.
- Chern M.S., Faria R.B. // *ACS Omega.* 2019. V. 4. P. 11581.
- Gao J., Zhang Y., Ren J., Wu Yang W. // *J. Mex. Chem. Soc.* 2013. V. 57. № 1. P. 25.
- Machado P.B., Faria R.B. // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 10. P. 3742.
- Pereira J.A.M., Faria R.B. // *Quim. Nova.* 2007. V. 30. № 3. P. 541.
- Rastogi R.P., Prem Chand, Pandey M.K., Das M. // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. P. 4562.
- Pereira J.A.M., Faria R.B. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2004. 15. P. 976.
- Pelle K., Wittmann M., Lovric K., Noszticzus Z., Turco Liveri M.L., Lombardo R. // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. P. 7554.
- Hlavačova J., Ševčík P. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 182. P. 588.
- Field R.J., Boyd P.M. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 3707.
- Noszticzus Z., Bodiss J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 3177.
- Györgyi L., Turányi T., Field R.J. // *J. Phys. Chem. A.* 1990. V. 94. P. 7162.
- Field R.J., Körös E., Noyes R.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 8649.
- Richardson W.H. // In: *Organic Chemistry.* Ed. A.T. Blomquist. New York, London: Academic Press, 1965. V. 5. Ch. IV. P. 244.
- Sengupta K.K., Aditya S. // *Z. Phys. Chem. (NF).* 1963. Bd. 38. S. 25.
- Yu Y.-O., Jwo J.-J. // *J. Chin. Chem. Soc.* 2000. V. 47. P. 433.
- Kvernberg P.O., Hansen E.W., Pedersen B., Rasmussen A., Ruoff P. // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101. P. 2327.
- Tsai R.-F., Jwo J.-J. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2001. V. 33. P. 101.

37. Rustici M., Lombardo R., Mangone M., Sbriziolo C., Zambrano V., Turco Liveri M.L. // Faraday Discuss. 2001. V. 120. P. 47.
38. Voskresenskaya O. Kinetic and Thermodynamic Stability of Cerium(IV) Complexes with a Series of Aliphatic Organic Compounds. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. 171 p.
39. Dodson V.H., Blach A.Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 1325.
40. Van den Berg J.A., Breet E.L.G., Pienaar J.J. // S. Afr. J. Chem. 2000. V. 53. № 2. P. 119.
41. Лузан А.А., Яцимирский К.Б. // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. С. 3216.
42. Воскресенская О.О., Скорик Н.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1619. (Voskresenskaya O.O., Skorik N.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. P. 1821.)
43. Соколовская И.П., Малкова В.И. // Сиб. хим. журн. 1992. № 5. С. 51.
44. Вахрамова Г.П., Печурова Н.И., Спицын В.И. // Вестн. МГУ. 1974. № 6. С. 682.
45. Перминов П.С., Федоров С.Т., Матюха В.Ф., Милов Б.Б., Крот Н.Н. // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. С. 651.
46. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Грязнов Р.А. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 207. (Levanov A.V., Isaikina O.Ya., Gryaznov R.A. // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 2. P. 180.)
47. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 445.
48. Skorik N.A., Chernov E.B. Calculations with the Use of Personal Computers in the Chemistry of Complex Compounds. Tomsk: TSU Publisher, 2009. 90 p.
49. Binnemans K. / Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earts, V. 36. Ed. Gschneidner K.A. North-Holland: Elsevier, 2006. P. 281.
50. Singh R.S., Jha P.N., Prasad R.K. // Proc. Nation. Sci., 1987. V. LVII. № III. P. 272.
51. Nazareth J.L. The Newton–Cauchy Framework. A Unified Approach to Unconstrained Nonlinear Minimization. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 108 p.
52. Neumann B., Steinbock O., Müller S., Dalal Nar S. // J. Phys. Chem. A. 1996. V. 100. P. 12342.
53. Voskresenskaya O.O., Skorik N.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 4. P. 663.
54. Casari B.M., Lander V. // Acta Crystallogr. C. 2007. V. 63. № 4. P. i25.
55. Vilkov L.V., Pentin Yu.A. Physical Methods of Investigation in Chemistry. Structural Methods and Optical Spectroscopy. Moscow: Vysshaya Shkola, 1987. 367 p.

Kinetics, Mechanism, and Reactivity of the Cerium(IV)-Oxalate reaction in a Sulphate Medium

O. O. Voskresenskaya^{1,*} and N. A. Skorik²

¹Joint Institute for Nuclear Research, 6, Joliot-Curie St., Dubna, Moscow region, 141980 Russia

²Tomsk State University, 36, Lenin Ave., Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: voskr@jinr.ru

This work presents an approach for studying the kinetics, mechanism, and reactivity of intermediates in a wide class of the redox reactions for which the rate-limiting step is the redox-decomposition of an intermediate complex. This approach is applied to investigate the oxalic acid (H₂Ox) oxidation by cerium(IV) in sulfuric acid medium, which is an integral part of the cerium-catalyzed oscillatory Belousov–Zhabotinsky (BZ) reaction. Using experimental, mathematical and computational techniques commonly used to study metal complexes in a stable oxidation state (OS), kinetically generalized by the authors for studying variable-valence metal complexes, the characteristics of intermediate complexes of the cerium(IV)-oxalate reaction were studied, the general rate law was derived on the basis of a set of equations describing the rapid establishment of preequilibria in the system and the subsequent nonequilibrium process. A quantitative reaction model is proposed that includes two parallel reaction pathways, for which two different intermediate cerium(IV)-oxalate complexes with close reactivity have been identified and characterized that may be due to the similarity in the structure of their inner coordination spheres and an inner sphere mechanism of electron transfer in the complexes. Based on the developed model, the distribution diagram was also constructed for the computed fractions of all the detectable cerium(IV) species under conditions of the BZ reaction, which testify to the necessity to take into account under these conditions the formation of intermediate complexes CeOHOx (*n* = 1, 2) during oxidation of oxalic acid. The main difference of the proposed model of the cerium(IV)-oxalate reaction as part of the BZ-reaction from the previous models is the explicit accounting of the formation of intermediate cerium(IV) complexes with anions of oxalic acid and sulfate background.

Keywords: liquid-phase oxidation kinetics, homogeneous catalysis, cerium, dicarboxylic acids, intermediate complexes, reactivity, Belousov–Zhabotinsky reaction

УДК 541:547.514.46

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ АССОЦИИИ. КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АССОЦИИИ

© 2023 г. Б. Я. Стуль*

ООО НИИ “Синтез”, Угрешская ул., 2, Москва, 115088 Россия

*e-mail: b.st@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 17.04.2023 г.

Принята к публикации 17.04.2023 г.

Предполагается, что в реакции оксиэтилирования спиртов кинетически независимой самостоятельной единицей является не мономерная молекула спирта, а линейный цепочечный спиртовой ассоциат, состоящий, в среднем, из n молекул спирта, и скорость реакции имеет первый порядок не по брутто-концентрации спирта, а по концентрации этих ассоциатов. Рассмотрены кинетические аспекты данного явления. Сделано предположение, что широко распространенные в жидкофазной химической кинетике реакции первого порядка по ассоциированному компоненту, имеют место в следствие выхода продукта реакции из состава ассоциата.

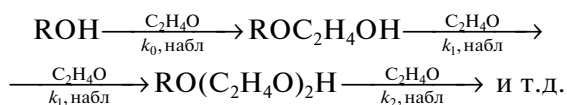
Ключевые слова: оксиэтилирование спиртов, кинетика, порядок реакции, ассоциация

DOI: 10.31857/S0453881123060187, **EDN:** KRABGV

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее в серии работ [1–5] нами была изучена кинетика реакции оксиэтилирования спиртов с учетом влияния ассоциации. В этой серии кинетика использовалась прежде всего как инструмент исследования надмолекулярной структуры спиртов. В настоящей работе основное внимание будет уделено влиянию ассоциации на кинетические аспекты оксиэтилирования.

Процесс оксиэтилирования спиртов может быть представлен следующей схемой:



Сокращения и обозначения: ОЭ — оксид этилена; ГЖХ — газожидкостная хроматография; n — среднее число молекул спирта в линейном цепочечном спиртовом ассоциате; W — скорость реакции; $k_0, \text{набл.}$, $k_1, \text{набл.}$ и $k_2, \text{набл.}$ — наблюдаемые константы скорости первой, второй и третьей стадий реакции, отнесенные к брутто-концентрации компонентов; k_0, n и k_1, n — константы скорости первой и второй стадий реакции, отнесенные к концентрации ассоциатов; C_o^0 и C_o — исходная и текущая концентрации ОЭ; C_c^0 и C_c — исходная и текущая концентрации спирта; C_1^0 , C_1 и C_2^0 , C_2 — исходные и текущие концентрации первого и второго продуктов реакции соответственно; $C_{\text{асс}}$ — концентрация ассоциатов; C_k — концентрация катализатора; τ — время пребывания реакционной смеси в реакторе.

Это необратимая последовательная по спирту реакция, которая может иметь много стадий, но в данном случае речь в основном идет о первой стадии, характеризуемой константой скорости $k_0, \text{набл.}$ Поскольку выход второго продукта реакции не превышал 5–7% от выхода первого продукта, то это позволяло общую скорость реакции, которая находилась по убыли концентрации оксида этилена (ОЭ), относить к первой стадии реакции.

Кинетика вышеуказанной реакции была исследована в ряде работ, результаты которых обобщены в [6], где было показано, что в условиях основного катализа, когда процесс проводится в избытке спирта, на начальном участке скорость реакции имеет первые порядки по концентрациям ОЭ и катализатора. Ожидающийся также первый порядок по концентрации спирта не наблюдался, а была обнаружена непонятная зависимость. Предполагается [6], что отклонение от кинетики первого порядка по концентрации спирта связано с ассоциацией молекул спирта за счет образования водородных связей.

Ранее нами была изучена в условиях основного катализа кинетика реакции оксиэтилирования первичных спиртов нормального строения состава C_4 – C_7 включительно [1], C_{10} [2], C_1 [3] и C_2 – C_3 [4]. Подмечено, что первый продукт реакции оказывает тормозящее влияние на скорость реакции. Исходя из этого было подобрано уравнение, которое описывает кинетику данной реакции в проточном реакторе смешения. Это уравнение имеет вид

$$W = (C_o^0 - C_o) / \tau = k_{0, \text{набл.}} C_k C_o (C_c^0 - n C_1), \quad (1)$$

где W – скорость реакции, определяемая по убыли ОЭ; C_o^0 и C_o – концентрации ОЭ в исходной смеси и в реакторе соответственно; τ – время пребывания реакционной смеси в реакторе; $k_{0, \text{набл.}}$ – наблюдаемая константа скорости первой стадии реакции; C_k и C_1 – концентрации в реакторе катализатора и первого продукта реакции соответственно; C_c^0 – концентрация спирта в исходной смеси; n – константа, зависящая от температуры и концентрации спирта, которая в дальнейшем будет интерпретирована как среднее число молекул спирта в линейном цепочечном спиртовом ассоциате. Следует отметить, что применение уравнения (1) ограничено областью концентраций и конверсий, для которых выполняется условие $C_c^0 > n C_1$. При $n = 1$ уравнение (1) обращается в уравнение 1-го порядка по концентрации спирта. В реакторе смешения недостаточно выполнить один эксперимент и по нему определить значения $k_{0, \text{набл.}}$ и n . В этом реакторе проводили серию как минимум из 4-х экспериментов. Статистическая обработка экспериментальных данных заключалась в том, что с использованием линейного метода наименьших квадратов подбирали такое значение параметра n , при котором среднеквадратичный разброс значений константы скорости относительно среднего значения был минимальным, то есть находился минимум функции F :

$$F = \sum_{i=1}^N (k_{0, \text{набл.}i} - k_{0, \text{набл. ср.}})^2, \quad (2)$$

где $k_{0, \text{набл.}i}$ – наблюдаемая константа скорости, полученная в i -том эксперименте данной реакции

онной серии при заданном значении n ; $k_{0, \text{набл. ср.}}$ – среднееарифметическое значение констант скорости в этой реакционной серии при том же значении n ; i – индекс, принимающий последовательные целочисленные значения от 1 до N ; N – количество экспериментов в реакционной серии. Далее во всех случаях будут представлены значения n , при которых функция F имеет минимум и, следовательно, среднеквадратичный разброс констант наименьший.

Для проточного реактора идеального вытеснения наиболее удобной для интегрирования формой этого уравнения будет следующая:

$$W = -dC_o/d\tau = k_{0, \text{набл.}} C_o C_k (nC_o + \Delta), \quad (3)$$

где $\Delta = C_c^0 - n C_o^0$.

Аналитическое решение уравнения (3) для целочисленных значений n имеет вид:

$$\ln\{(nC_o + \Delta)/C_o\} - \ln\{(nC_o^0 + \Delta)/C_o^0\} = k_{0, \text{набл.}} C_k \tau. \quad (4)$$

Спрямление кинетических кривых должно происходить в координатах $\ln\{(nC_o + \Delta)/C_o\} - \tau$, после чего могут быть найдены значения $k_{0, \text{набл.}}$ и n . В этом реакторе достаточно одного эксперимента, чтобы определить n и $k_{0, \text{набл.}}$.

Для окончательной идентификации уравнения необходимо было провести эксперименты в реакторах вытеснения и смешения с использованием какого-нибудь одного спирта. Это было сделано при нескольких температурах с бутанолом. Первичные результаты экспериментов в реакторе смешения представлены в табл. 1.

В табл. 1 для сравнения приведены результаты расчета констант скорости при $n = 1$ и при найденном значении n . Видно, что при $n = 1$ константа скорости меняется в ~ 1.5 раза, что значительно

Таблица 1. Первичные экспериментальные данные по оксиэтилированию бутанола и результаты их обработки по уравнению (1) в реакторе смешения [1]

τ , мин	Концентрация, моль/л								$k_{0, \text{набл.}} \times 10^3$, л ² моль ⁻² с ⁻¹ при значениях n	
	$C_k \times 10^3$	C_o^0	C_o	C_c^0	C_c	C_1^0	C_1	C_2		
$T = 100^\circ\text{C}$									$n = 1$	$n = 16.5$
18.5	14.3	0.885	0.549	9.49	9.16	0	0.294	0.018	4.21	8.35
18.5	14.3	0.885	0.586	9.38	9.10	0.085	0.334	0.024	3.53	8.31
27.6	14.3	0.983	0.581	9.37	8.99	0	0.340	0.028	3.25	7.78
27.6	14.3	0.485	0.223	9.86	9.64	0	0.224	0.013	5.15	8.05
$T = 150^\circ\text{C}$									$n = 1$	$n = 10.8$
25.5	3.7	0.822	0.459	8.80	8.46	0.081	0.374	0.032	16.5	29.3
25.5	3.7	0.839	0.452	8.86	8.50	0	0.324	0.029	17.8	28.2
21.0	3.7	0.487	0.244	9.21	8.98	0	0.214	0.014	23.2	31.0
14.0	3.7	0.527	0.313	9.17	8.96	0	0.192	0.010	24.6	31.0

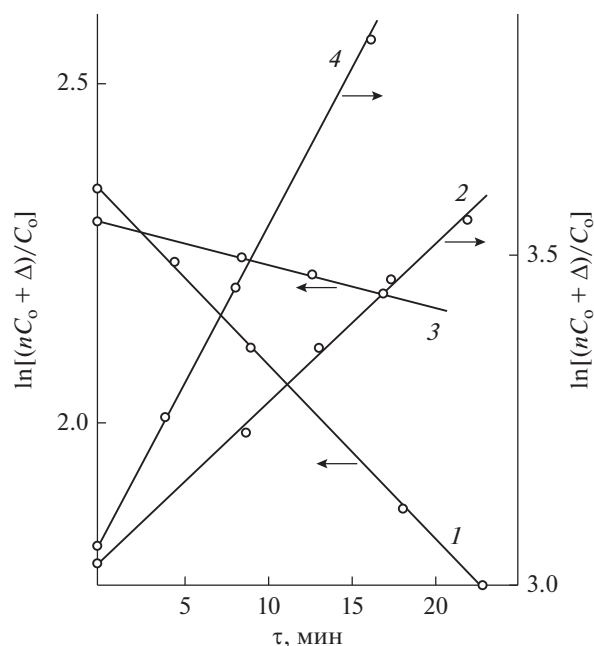


Рис. 1. Обработка кинетических кривых убыли оксида этилена в реакторе вытеснения в координатах $\ln[(nC_0 + \Delta)/C_0]$ – τ : 1 – $T = 100^\circ\text{C}$, $C_K = 1.35 \times 10^{-2}$ моль/л; 2 – $T = 125^\circ\text{C}$, $C_K = 6.33 \times 10^{-3}$ моль/л; 3 – $T = 150^\circ\text{C}$, $C_K = 3.88 \times 10^{-3}$ моль/л; 4 – $T = 150^\circ\text{C}$, $C_K = 2.32 \times 10^{-3}$ моль/л.

превосходит погрешность эксперимента, тогда как при найденных значениях n достигается удовлетворительное постоянство константы.

На рис. 1 показаны результаты экспериментов в реакторе вытеснения. Из рис. 1 следует, что спрямление происходит в координатах, соответствующих решению уравнения (3). В то же время спрямления не происходит в обычных полулогарифмических координатах, соответствующих первому порядку по брутто-концентрации спирта (рис. 2).

В табл. 2 представлены результаты, полученные в реакторах обоих типов.

Как видно из этих данных, в трех из четырех случаев значения практически совпадают. В одном случае наблюдается небольшое отличие, но оно находится в пределах погрешности измерений, которое суммарно для $k_{0, \text{набл}}$ и n составляет ± 10 отн. %. Такое совпадение является веским аргументом в пользу того, что уравнения (1), (3) адекватно описывают кинетику данной реакции. Но они обладают существенным недостатком – n по существу является подгоночным параметром. Для придания физического смысла параметру n и уравнениям (1), (3) необходимо, чтобы выполнялись следующие допущения [1–5]:

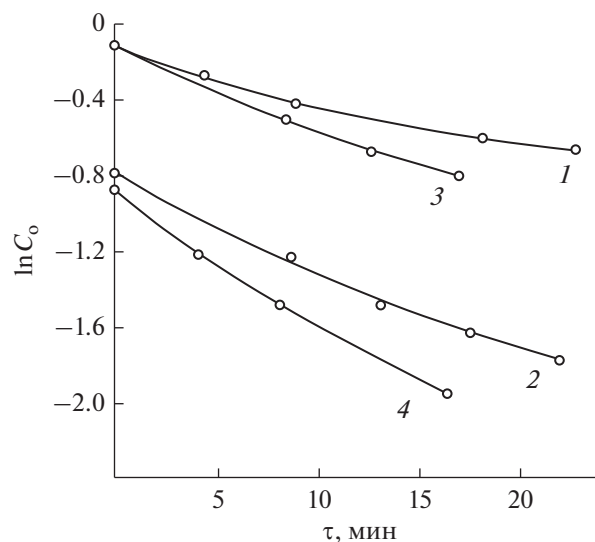


Рис. 2. Обработка кинетических кривых убыли оксида этилена в реакторе вытеснения в координатах $\ln C_0$ – τ : 1 – $T = 100^\circ\text{C}$, $C_K = 1.35 \times 10^{-2}$ моль/л; 2 – $T = 125^\circ\text{C}$, $C_K = 6.33 \times 10^{-3}$ моль/л; 3 – $T = 150^\circ\text{C}$, $C_K = 3.88 \times 10^{-3}$ моль/л; 4 – $T = 150^\circ\text{C}$, $C_K = 2.32 \times 10^{-3}$ моль/л.

1) молекулы спирта связаны за счет водородных связей в линейные цепочечные ассоциаты со средним числом молекул, равным n ;

2) из всех молекул цепочечного ассоциата в реакцию вступает только одна из двух концевых молекул спирта (терминальная), атом водорода гидроксильной группы которой не участвует в образовании водородной связи;

3) образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы и, обладая более низкой реакционной способностью, как бы “запирает” этот ассоциат и фактически превращает его в отдельную молекулу.

Пункт 1 не встречает особых возражений и является общепринятым. Возражения касаются пп. 2 и 3, которые меняют стехиометрию реакции оксиэтилирования. В соответствии с ними в реакцию вступает не единичная молекула спирта, а линей-

Таблица 2. Результаты экспериментов по оксиэтилированию бутанола-1 в проточных реакторах вытеснения и смешения

Показатели	Температура, $^\circ\text{C}$	
	100	150
$k_{0, \text{набл}} \times 10^3, \text{л}^2 \text{моль}^{-2} \text{с}^{-1}$	7.18 (8.13)*	29.3 (30.2)*
n	17 (16.5)*	11 (10.8)*

* В скобках приведены результаты, полученные в проточном реакторе смешения.

ный цепочечный спиртовой ассоциат, состоящий в среднем из n молекул спирта. Остающиеся в составе ассоциата после реакции $(n - 1)$ непрореагировавших молекул спирта в заявленных условиях не принимают участия в дальнейших превращениях. Таким образом, в данной реакции в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы выступает спиртовой ассоциат, в связи с чем встает вопрос о времени его жизни, поскольку время жизни единичной водородной связи не превышает 10^{-11} с [7]. В работе [8] с использованием масс-спектрометрии экспериментально было показано, что в газовой фазе ассоциаты метанола состава $(\text{CH}_3\text{OH})_n$, где $n = 5-20$, имеют время жизни порядка $10^{-4}-10^{-5}$ с. При переходе к жидкой фазе вследствие клеточного эффекта время жизни ассоциата должно увеличиться на ~ 1 порядок и быть не менее 10^{-3} с, что является достаточным для протекания элементарного химического акта. Таким образом, это возражение снимается.

Далее в п. 3 говорится, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы. Как такое может быть? Если время жизни водородной связи — 10^{-11} с, а время жизни ассоциата — 10^{-3} с, то за этот период происходит огромное количество разрывов и возникновений водородных связей. Оторвавшаяся молекула спирта не обязательно встает на свое прежнее место. Она мигрирует и может оказаться в любом месте как данной, так и любой другой соседней цепочки. Но сказанное касается спиртов, молекулы которых склонны, в среднем, к образованию двух межмолекулярных водородных связей. Как показывают ИК-спектроскопические исследования [9], молекулы продуктов реакции — моноэфиров этиленгликоля — в отличие от спиртов склонны к формированию одной внутримолекулярной водородной связи, когда атом водорода гидроксильной группы замыкается на эфирный атом кислорода этой же молекулы, и одной межмолекулярной водородной связи. Таким образом, молекула моноэфира этиленгликоля не может находиться внутри цепочки водородных связей, а может лишь замыкать ее. Следовательно, и второе возражение снимается.

В п. 3 также говорится, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля менее реакционноспособна по сравнению с молекулой исходного спирта. Но хорошо известно, что для этих реакций $k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}} \approx 2.2$ [10]. Такой же результат получается и у нас, если пользоваться уравнением (5):

$$k_{1, \text{набл.}}/k_{0, \text{набл.}} = C_2 C_2 / C_1 (C_1 + C_2), \quad (5)$$

где C_2 — концентрация второго продукта реакции.

Но уравнение (5) не учитывает ассоциацию и принятые допущения. Если их учитывать, то в

знаменатель нужно ввести множитель n , что делает отношение констант пренебрежимо малым по сравнению с единицей. Таким образом, и это возражение снимается.

Необходимо отметить еще одну особенность уравнения (1). С правой его частью можно провести тождественные преобразования, поделив и умножив ее на n . В результате получим уравнение (6):

$$W = (C_o^0 - C_o) / \tau = k_{0, \text{набл.}} n C_K C_o (C_c^0 / n - C_1). \quad (6)$$

В уравнении (6) выражение в скобках в правой части уравнения представляет из себя первый порядок по концентрации непрореагировавших спиртовых ассоциатов в реакторе, поскольку, согласно принятой модели, C_c^0 / n — концентрация спиртовых ассоциатов в исходной смеси; C_1 — концентрация прореагировавших спиртовых ассоциатов, равная концентрации первого продукта реакции; произведение $k_{0, \text{набл.}} n = k_{0, n}$ — константа скорости реакции в новом масштабе концентраций. То есть можно написать:

$$W = k_{0, n} C_K C_o C_{\text{асс}}, \quad (7)$$

где $C_{\text{асс}}$ — концентрация линейных цепочечных спиртовых ассоциатов.

В соответствии с уравнением (7) такое широко распространенное в физико-химической кинетике понятие, как первый порядок, сохраняется, но применять его надо не к концентрации спирта, а к концентрации спиртовых цепочечных ассоциатов. В этом состоит физический смысл уравнения (1), то есть данное уравнение не выходит за рамки классических физико-химических представлений.

Таким образом, кинетика реакции оксиэтилирования спиртов описывается уравнением (1), в которое в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы входит концентрация линейных цепочечных спиртовых ассоциатов. Это дает возможность, исследуя кинетику оксиэтилирования, находить параметры ассоциации спиртов, температурные зависимости параметров ассоциации спиртов, поведение параметра ассоциации в растворителях, а также изучить влияние ассоциации на кинетику данной реакции.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали коммерческие спирты C_1-C_7 , C_{10} , а также бутилцеллозольв. Спирты сушили по известным методикам [11] с помощью прокаленных цеолитов, окиси кальция и сульфата натрия с последующей ректификацией. Применяли абсолютированный этанол. Содержание воды во всех спиртах не превышало 0.2 мас. %. Содержание основного вещества во всех спиртах было не менее 99 мас. %. Катализатором служил алкоксид натрия соответствующего спирта.

В работе использовали также коммерческие 1,4-диоксан, *пара*-ксилол и *n*-додекан, которые сушили по известным методикам [11]. Концентрация ОЭ во всех опытах не превышала 1 моль/л. Растворители во всех случаях вводили за счет уменьшения концентрации спирта.

Кинетику реакции оксиэтилирования изучали в проточных реакторах смешения и вытеснения. Подавляющее большинство экспериментов выполняли в реакторе смешения. Исследования вели в интервале температур 60–180°C, чаще 80–150°C, при давлении 1.4 МПа. Реактор смешения представлял из себя полый цилиндрический аппарат объемом 15 см³, выполненный из титана, снабженный магнитной мешалкой, электрообогревом, карманом для термопары и трубками для ввода (внизу) и вывода (вверху) реакционной смеси. На выходе из реактора реакционную смесь охлаждали с помощью водяного холодильника до комнатной температуры, после чего она попадала в сборник, из которого можно было отбирать пробы. Выход реактора на стационарный режим контролировали по анализу проб, которые начинали отбирать при пропускании через него количества реакционной смеси, равного не менее 6-ти объемов реактора. Как предварительно выполненные расчеты, так и проведенные эксперименты показали, что используемого давления было достаточно, чтобы практически предотвратить переход ОЭ из жидкой фазы в паровую, объем которой в установке был сведен к минимуму. Материальный баланс по ОЭ сводился в экспериментах с погрешностью не более $\pm 5\%$. Суммарная погрешность в определении параметров $k_{0, \text{набл}}$ и n в большинстве случаев не превышала ± 10 отн. %. Заданную температуру в реакторе поддерживали с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Анализ исходных смесей и продуктов реакции выполняли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе модели 3700 (ООО “Хромос”, Москва). Поскольку во всех экспериментах реакцию проводили в большом избытке спирта, то изменением объема за счет протекания реакции пренебрегали. Мольные концентрации компонентов реакционной смеси рассчитывали с использованием коэффициентов объемного расширения для каждого компонента.

Методика эксперимента аналогична описанной в [1–5].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Два типа констант скорости

При исследовании кинетики реакции оксиэтилирования спиртов с учетом влияния ассоциации возможны два типа констант. Это константы, отнесенные к брутто-концентрации спирта ($k_{0, \text{набл}}$) и к концентрации спиртовых ассоциатов ($k_{0, n}$).

В табл. 3 приведены $k_{0, \text{набл}}$, $k_{0, n}$ и параметр n при 100°C для спиртов C₁–C₇ и C₁₀. Значения $k_{0, \text{набл}}$ рассчитаны исходя из брутто-концентрации спирта, а значения $k_{0, n}$ – из концентрации линейных цепочечных спиртовых ассоциатов, то есть по уравнению (7).

Как видно из таблицы, для гидрофильных спиртов (C₁–C₃) константа скорости растет, для гидрофобных спиртов от C₄ до C₆ падает и потом снова растет. В целом, наблюдаются схожие закономерности для констант обоих типов.

Энергии активации, рассчитанные для этих констант, будут отличаться на величину $\Delta H_{\text{асс}}^*$, которая для спиртов C₄–C₇ лежит в пределах 11–4 кДж/моль [1].

Для спирта C₃ обнаруживают максимальные значения обеих констант. Возможно, это связано с гидрофильно-липофильными свойствами использованных спиртов. Известно, что спирты C₁–C₃ являются гидрофильными, а спирты C₅ и выше – гидрофобными. Спирт C₄ обладает гидрофильно-липофильной нейтральностью. Но это при комнатной температуре. С повышением температуры гидрофобность спиртов увеличивается. Спирт C₄ становится гидрофобным, а его место занимает спирт C₃, состояние которого при 100°C близко к гидрофильно-липофильной нейтральности. Повидимому, эта нейтральность и есть причина его высокой реакционной способности.

Как уже отмечалось выше, при изучении кинетики реакции оксиэтилирования спиртов с учетом влияния ассоциации можно найти значения констант двух типов – $k_{0, \text{набл}}$ и $k_{0, n}$. Первые удоб-

Таблица 3. Значения $k_{0, \text{набл}}$, $k_{0, n}$ и параметра n в реакции оксиэтилирования спиртов C₁–C₇ и C₁₀ при 100°C

Показатели	Спирты							
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₁₀
$k_{0, \text{набл}} \times 10^3, \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$	4.4	10.8	17.9	8.1	5.7	4.4	5.5	6.6
n	~25*	22.7	28.2	16.5	13.7	10.9	9.6	11.2
$k_{0, n} \times 10^1, \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$	1.1	2.4	5.0	1.3	0.8	0.5	0.55	0.74

* Экстраполированное значение.

ны, поскольку позволяют сравнивать эти константы с другими константами, а также потому, что брутто-концентрация спирта легко определяется экспериментально. Но насколько корректно использование этих констант? Ответ на данный вопрос можно получить, исследуя отношение констант скоростей последовательных стадий.

3.2. Об отношении констант скоростей последовательных стадий

При исследовании кинетики оксиэтилирования спиртов наряду с константами скоростей этих реакций получают и отношение констант скоростей последовательных стадий. Для большинства спиртов отношение $k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}}$ лежит в пределах 2.0–2.7, а отношение $k_{2, \text{набл}}/k_{1, \text{набл}}$ близко к единице [1]. Например, для *n*-бутанола по нашим данным [1] при 100°C $k_{0, \text{набл}} = 8 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}} = 2.25$. Следовательно, константа скорости реакции оксиэтилирования монобутилового эфира этиленгликоля (бутилцеллозольва) должна быть равна $k_{1, \text{набл}} = 1.8 \times 10^{-2} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Фактически же она оказывается в девять раз меньше: $k_{1, \text{набл}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ [12]. Но все эти результаты получены для случая отнесения констант к брутто-концентрации спирта. Если перейти к константам, отнесенным к концентрации ассоциатов, то в знаменатель уравнения (5) нужно внести параметр $n = 16.5$, при этом для бутилцеллозольва принимаем $n = 1$. Тогда $k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}} = 2.25/16.5 = 0.135$, и $k_{1, \text{набл}} = 0.135 \times 8 \times 10^{-3} \approx 1 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ будет отличаться от экспериментального значения только в два раза. Такой результат получается при $n \approx 1$ для бутилцеллозольва. Если мы примем $n = 1.4$, что вполне возможно, то совпадение эксперимен-

тальной и расчетной констант будет абсолютным. Это является доказательством того, что константы, отнесенные к брутто-концентрации спирта и не содержащие параметра n , являются кажущимися и не отражают истинную реакционную способность данных соединений.

К такому же выводу можно прийти, рассматривая отношение констант скоростей последовательных стадий при проведении реакции в растворителе.

В табл. 4 приведены отношения констант скоростей последовательных стадий для реакций оксиэтилирования бутанола и гексанола в додекане, рассчитанные исходя из значений констант, отнесенных к брутто-концентрации спирта и к концентрации ассоциатов. Как видно из таблицы, параметр n влияет на отношение $k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}}$, а отношение $k_{1, n}/k_{0, n}$ обнаруживает удовлетворительное постоянство независимо от n . Это еще раз подтверждает ранее сделанный вывод о том, наблюдаемые константы скорости, отнесенные к брутто-концентрации спирта, являются кажущимися и не отражают реальную реакционную способность данных соединений, а константы, отнесенные к концентрации спиртовых ассоциатов, — отражают.

3.3. Зависимость константы скорости от числа ассоциации молекул спирта

На рис. 3 показаны зависимости параметра n и $k_{0, \text{набл}}$ от концентрации спирта C_5 в 1,4-диоксане и *пара*-ксилоле при 100°C [1]. Как видно, в обоих растворителях происходит падение $k_{0, \text{набл}}$ со снижением концентрации спирта и соответствующее уменьшение параметра n . Аналогичный результат получен и для спиртов C_7 [1] и C_{10} [2] в додекане при 100°C.

Таблица 4. Отношение констант скоростей последовательных стадий, отнесенных к брутто-концентрации спирта и к концентрации спиртовых ассоциатов, в реакциях оксиэтилирования бутанола-1 и гексанола-1 в *n*-додекане при 100°C [13]

Показатели	Номер опыта					
	1	2	3	4	5	6
Оксиэтилирование бутанола-1						
C_c , моль/л	0.63	1.0	2.16	4.39	6.44	9.44
$k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}}$	0.67	0.92	1.79	2.33	2.06	2.23
n	4.4	7.5	16.7	17.0	16.6	16.5
$k_{1, n}/k_{0, n}$	0.14	0.13	0.13	0.14	0.12	0.13
Оксиэтилирование гексанола-1						
C_c , моль/л	0.89	1.95	3.12	4.67	6.05	7.21
$k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}}$	0.95	1.45	2.20	2.16	2.23	2.27
n	4.5	8.5	11.0	12.0	10.6	10.8
$k_{1, n}/k_{0, n}$	0.21	0.17	0.20	0.18	0.21	0.21

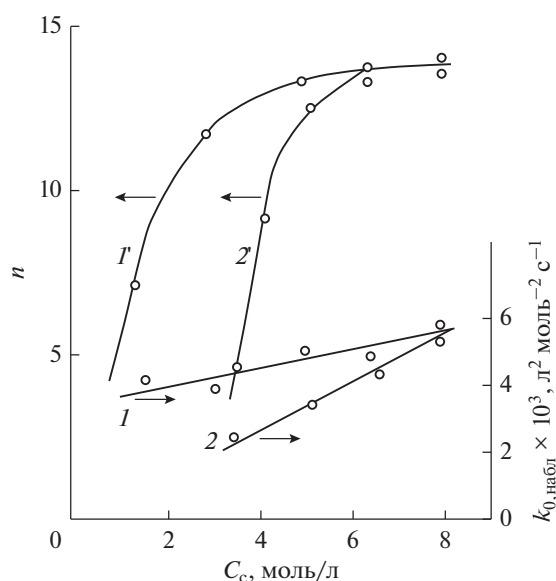


Рис. 3. Зависимости $k_{0, \text{набл}}$ и параметра n от средней концентрации пентанола-1 в *пара*-ксилоле (1,1') и 1,4-диоксане (2,2') при 100°C.

На рис. 4 приведены зависимости параметра n для спиртов C_4 – C_7 и спирта C_2 в додекане при 100°C. Из рисунка следует, что для спиртов C_4 – C_7 достичь параметра $n \approx 1$ можно при концентрации спирта в растворителе $\sim 10^{-1}$ – 10^{-2} моль/л. В таких условиях по данной методике исследовать кинетику этой реакции и получить константу скорости при $n \approx 1$ практически невозможно ввиду очень низкой скорости реакции. Для спирта C_2 достичь параметра $n \approx 1$ можно уже при концентрации спирта ~ 10 моль/л. При 100°C в этих условиях $k_{0, \text{набл}} = 1.02 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ [4]. Интересно отметить, что полученное значение константы $k_{0, \text{набл}} = 1.02 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ является минимальным для всех исследованных в настоящей работе спиртов при 100°C при проведении реакции как в чистых спиртах, так и в присутствии растворителей. В почти чистом этаноле ($C_c \approx 18$ моль/л) константа скорости также при 100°C равна $11.4 \times 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \text{ с}$ ($n = 25.7$) [4]. Отношение констант, рассчитанных исходя из брутто-концентрации спирта, будет равно 11.4. Добавление в спиртовую цепочку каждой новой молекулы спирта приводит к росту константы скорости в среднем на 10%. Этот результат получается в связи с тем, что если принять константу скорости реакции мономерной молекулы этанола за единицу, то $1.1^{25.7} \approx 11.4$.

Таким образом для всех вышеперечисленных спиртов ассоциация увеличивает их реакционную способность.

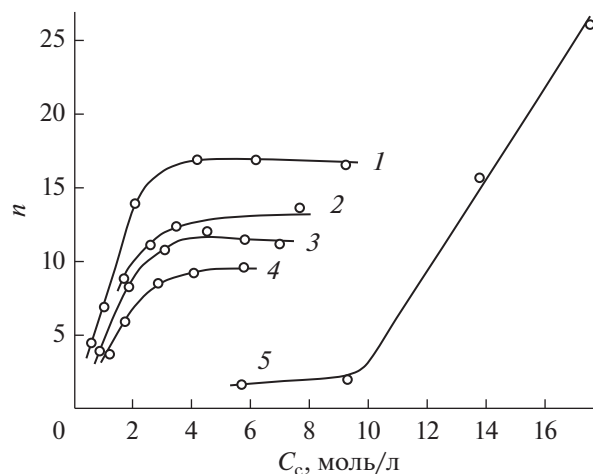


Рис. 4. Зависимости параметра n от средней концентрации спирта в додекане при 100°C: 1 – бутанол-1, 2 – пентанол-1, 3 – гексанол-1, 4 – гептанол-1, 5 – этанол.

3.4. Реакция в бинарной смеси окись этилена–спирт

На рис. 5 показаны взятые из работы [6] зависимости константы скорости реакции оксиэтилирования спиртов C_5 , C_8 , C_{12} и C_{18} в бинарной смеси окись этилена–спирт в зависимости от концентрации спирта при 90°C. Видно, что для всех спиртов эти зависимости имеют параболический V-образный характер. Максимальные значения константы скорости наблюдаются в области высоких и низких концентраций спирта. Понятно, почему происходит падение в области высоких концентраций – со снижением концентрации спирта ассоциаты распадаются на более мелкие фрагменты, которые имеют более низкую реакционную способность, и константа скорости уменьшается. Но как объяснить восходящие ветви этих кривых при низких концентрациях спирта? Одной из возможных причин может быть ассоциация молекул окиси этилена. В области высоких концентраций ОЭ образует ассоциаты, реакционная способность которых растет с увеличением концентрации ОЭ. Из этого следует, что по краям параболы, где значения параметра ассоциации для каждого из реагентов максимальны, константа скорости реакции также имеет максимум. В центре параболы, где значения параметров ассоциации реагентов близки к минимальным значениям, константа скорости реакции также имеет минимум.

Таким образом, ассоциация помогает объяснить V-образный характер зависимости константы скорости реакции оксиэтилирования от концентрации спирта. Кроме того, этот пример показывает, что метод, примененный в настоящей работе к спиртам, может быть, по-видимому, использован и для других классов соединений.

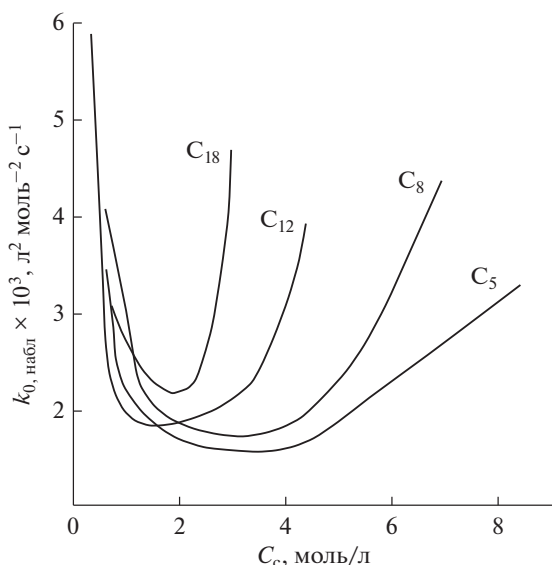


Рис. 5. Зависимости константы скорости $k_{0, \text{набл}}$ от начальной концентрации спирта в бинарной смеси ОЭ–спирт при 90°C [6].

3.5. Когда не выполняется п. 3 принятых допущений

Результаты, приведенные выше, получены, когда выполняются все три принятые допущения. Интересно рассмотреть случай, когда не выполняется пункт 3 принятых допущений, а именно, образующийся в результате реакции продукт выходит из состава ассоциата. Это можно сделать на примере реакции оксиэтилирования метанола [3]. Результаты экспериментов в обработанном виде представлены в табл. 5.

Как видно из представленных данных, при 80–100°C скорость реакции имеет первый порядок по брутто-концентрации спирта ($n = 1$). Далее с повышением температуры происходит быстрый рост параметра n . При 80–100°C метанол, по-видимому, существует в виде гребнеобразных ассоциатов, в которых к длинной основной цепочке присоединены более короткие боковые цепочки. Координационное число молекул метанола в них близко к 3. Это является причиной того, что образующаяся в результате реакции молекула выходит из состава ассоциата. То есть при указанных тем-

пературах метанол существует и вступает в реакцию в виде гребнеобразных ассоциатов. Но такая форма ассоциата фиксируется используемым в настоящей работе методом как единичная молекула ($n = 1$).

При температурах выше 100°C гребнеобразные ассоциаты перестраиваются в линейные цепочечные. Координационное число для молекулы метанола в этих ассоциатах близко к 2, что позволяет продукту реакции оставаться в составе ассоциата, и благодаря чему ассоциат выступает в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы реакции ($n > 1$).

В жидкости всегда существует ассоциация [14], и это должно приводить к первому порядку по концентрации ассоциатов. Но фактически скорость реакции очень часто имеет первый порядок по брутто-концентрации ассоциированного реагента, что, по-видимому, связано с невыполнением п. 3 принятых допущений. Исходный компонент почти всегда вступает в реакцию в виде ассоциата, и в то же время продукт реакции также почти всегда выходит из состава ассоциата. В результате наблюдается первый порядок по компоненту ($n = 1$), хотя в реакцию вступает ассоциат ($n > 1$). То есть выход или не выход продукта реакции из состава ассоциата влияет на модель, по которой описывается данная реакция — первый порядок по брутто-концентрации спирта или первый порядок по концентрации ассоциатов.

При 80–100°C кинетика реакции оксиэтилирования метанола описывается уравнением (1) с $n = 1$. Истинное значение параметра n неизвестно, что не дает возможности найти значение константы скорости реакции в шкале концентраций ассоциатов. Это можно сделать, построив графики в аррениусовских координатах $\ln k - 1/T$ для констант скоростей $k_{0, \text{набл}}$ и $k_{0, n}$. График для $k_{0, \text{набл}}$ представляет из себя прямую линию, что несколько странно, так как эта зависимость построена с учетом констант при n от 1 до 33, причем при 80 и 100°C $n = 1$. Более логично выглядел бы график зависимости для $k_{0, n}$. Он состоит из трех участков: для значений констант при $n = 1$, для значений констант при $n > 1$ и переходной между ними области. Значения констант скоростей для метанола

Таблица 5. Значения константы скорости реакции оксиэтилирования и параметра ассоциации метанола n в зависимости от температуры при $P = 1.4$ МПа

Показатели	Температура, °C					
	80	100	115	125	137.5	150
$k_{0, \text{набл}} \times 10^3, \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$	1.09 ± 0.02	4.38 ± 0.07	13.5 ± 0.5	21.9 ± 1.7	71.5 ± 6.4	139 ± 8.5
n	1	1	19.2	29.5	29.4	33.2

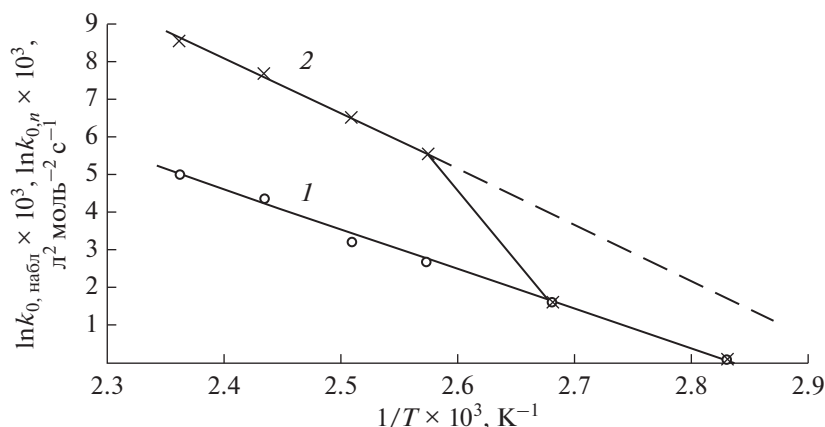


Рис. 6. Зависимости $\ln k_{0,\text{набл}}$ (1) и $\ln k_{0,n}$ (2) от обратной температуры в реакции оксиэтилирования метанола.

при 80–100°C должны лежать на пунктирной линии (рис. 6).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку для спиртов C_2 – C_7 [1, 4] и C_{10} [2] (для спирта C_1 – при температуре выше 100°C [3]) скорость реакции оксиэтилирования описывается уравнением (1) с $n > 1$ и тождественными ему уравнениями (6) и (7), то можно предположить, что в данной реакции в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы выступает не мономерная молекула спирта, а линейный цепочечный спиртовой ассоциат, состоящий в среднем из n молекул спирта. Скорость реакции имеет первый порядок не по брутто-концентрации спирта, а по концентрации линейных цепочечных спиртовых ассоциатов.

Этот результат получается тогда, когда образующийся продукт реакции остается в составе ассоциата. Если же он выходит из состава ассоциата, как в случае спирта C_1 при $T < 100^\circ\text{C}$ [3], то скорость реакции имеет первый порядок по брутто-концентрации спирта, и параметр n применяемым методом не определяется, хотя исходный реагент существует и вступает в реакцию в виде ассоциата.

На основании данных, полученных при использовании метанола, можно предположить, что широкое распространение в жидкофазной химической кинетике реакций первого порядка по ассоциированному компоненту, по-видимому, связано со следующим явлением. Хотя в реакцию в большинстве случаев вступает ассоциат, и скорость реакции не должна иметь первый порядок по брутто-концентрации, однако продукт реакции также почти всегда выходит из состава ассоциата, в результате чего наблюдается первый порядок по брутто-концентрации реагента.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стуль Б.Я., Чесноков Б.Б. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 5. С. 741.
2. Стуль Б.Я. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 532. (Stul' B.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. P. 754.)
3. Стуль Б.Я. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 411. (Stul' B.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. P. 532.)
4. Стуль Б.Я. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 10. С. 1514. (Stul' B.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 2025.)
5. Стуль Б.Я. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 7. С. 1010. (Stul' B.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1445.)
6. Швеиц В.Ф., Цивинский Д.Н. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1192.
7. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980. 298 с.
8. Lu W., Yang S. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 5. P. 825.
9. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Ленинград: Химия, 1987. 336 с.
10. Швеиц В.Ф., Цивинский Д.Н., Макаров М.Г. // Хим. промышленность. 1978. № 10. С. 737.
11. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. Под ред. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. 518 с. (Organic solvents. Physical properties and methods of purification. On the basis of the 1st ed. Eds. A. Weissberger and E.S. Proskauer. Compl. revised 2. ed. By J.A. Riddick and E.E. Toops. New York–London: Interscience publ., 1955.)
12. Стуль Б.Я., Асриев С.Д., Чесноков Б.Б. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 3. С. 413.
13. Stul' B.Ya. // Archives of Chemistry and Chemical Engineering. 2022. V. 4. № 1.
14. Бражкин В.В. // Успехи физических наук. 2009. Т. 179. № 4. С. 393.

Kinetics of the Reaction of Oxyethylation of Alcohols in Considering the Influence of Association. Kinetic Aspects of Association

B. Ya. Stul’*

Research Institute “Syntez”, Ugreshskaya st., 2, Moscow, 115088 Russia

**e-mail: b.st@mail.ru*

It is assumed that in the reaction of alcohol oxyethylation, the kinetically independent unit is not a monomeric alcohol molecule, but a linear chain alcohol associate, consisting, on average, of n alcohol molecules. The reaction rate is of the first order not by the gross concentration of alcohol, but by the concentration of these associates. It has been suggested that first-order reactions with respect to the associated component, which are widespread in liquid-phase chemical kinetics, take place as a result of the release of the reaction product from the associate.

Keywords: alcohol ethoxylation, kinetics, reaction order, association

УДК 547.53:542.943

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ *пара-трет*-БУТИЛКУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ *N*-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА

© 2023 г. А. С. Фролов^а, Е. А. Курганова^а, В. Н. Сапунов^б,
Р. А. Козловский^б, Г. Н. Кошель^{а, *}, Е. М. Яркина^а

^аФГБОУ ВО Ярославский государственный технический университет,
Московский просп., 88, Ярославль, 150023 Россия

^бФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, стр. 6, Москва, 125047 Россия

*e-mail: koshelgn@ystu.ru

Поступила в редакцию 08.02.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 15.06.2023 г.

Исследована кинетика окисления *пара-трет*-бутилкумола до гидропероксида молекулярным кислородом в присутствии *N*-гидроксифталимида. На основе изучения закономерностей образования гидропероксида и нецелевых продуктов реакции получена математическая модель процесса, адекватно описывающая изменение концентрации основных компонентов реакции во времени. Основная роль *N*-гидроксифталимида заключается в том, что он переводит пероксидные радикалы в соответствующие гидроперексиды, уменьшая тем самым выход нецелевых продуктов реакции за счет снижения скорости квадратичного обрыва. Кроме этого, возникающие *N*-оксифталиимидные радикалы увеличивают скорость окисления углеводорода. Таким образом, результатом применения *N*-гидроксифталимида в процессах окисления углеводородов является повышение скорости и селективности образования гидропероксидов.

Ключевые слова: *N*-гидроксифталиимид, аэробное окисление, *пара-трет*-бутилкумол, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0453881123060072, EDN: KTUAWJ

ВВЕДЕНИЕ

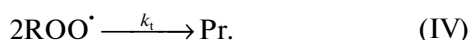
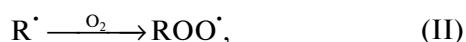
Использование *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) для проведения селективного окисления в различных радикальных реакциях достаточно хорошо известно [1–7]. Особенно распространены комбинации *N*-ГФИ с солями металлов перемен-

ной валентности (т.н. “система Ishii”) [8, 9]. Во всех случаях применения *N*-ГФИ наблюдают повышение скорости и селективности в реакции окисления алкилароматических углеводородов до соответствующих гидропероксидов (ГП), что имеет большое научное и практическое значение. В частности, использование *N*-ГФИ для интенсификации окисления *пара-трет*-бутилкумола (ПТБК) позволило достичь конверсии углеводорода 45% при селективности образования гидропероксида 90–95% [10]. Получение ПТБК входит в трехстадийный метод синтеза *пара-трет*-бутилфенола (ПТБФ) [10], широко применяющегося в производстве антиоксидантов, пестицидов, каучуков, лаков, красок и фармацевтических препаратов [10, 11].

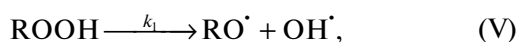
В связи с этим подробное изучение кинетики реакции окисления ПТБК до ГП и математическое описание процесса являются актуальной задачей.

Как известно, схема окисления углеводородов (RH) может быть представлена в виде последовательности химических превращений (I)–(IV):

Сокращения и обозначения: *N*-ГФИ – *N*-гидроксифталиимид; ГП – гидропероксид; ПТБК – *пара-трет*-бутилкумол; RH – углеводород; PINO – $\cdot N$ -оксифталиимидный радикал; ROO $\cdot$ – пероксидный радикал; Pг – побочные продукты; r_0 – скорость окисления углеводорода кислородом воздуха (т.н. “автоокисление”); k_0 – константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с углеводородом; k_{01} – константа скорости взаимодействия радикала [PINO $\cdot$] с углеводородом; k_{02} – константа скорости взаимодействия радикала [ROO $\cdot$] с *N*-ГФИ; k_1 – константа скорости гомолитического разложения гидропероксида; k_t – константа квадратичного обрыва; f – доля радикалов, образующихся из гидропероксида, которые ведут цепной процесс.

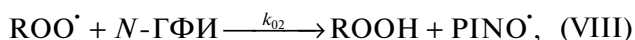


Процесс осложняется гомолитическим разложением образующейся гидроперекиси и последующим образованием радикалов $\text{R}^\cdot$ (V)–(VII):



Появление в реакционной среде N -ГФИ не изменяет общей схемы окисления (I)–(VII), однако, благодаря цикличности превращений N -ГФИ в N -оксифталиимидный радикал ($\text{PINO}^\cdot$) и обратно, происходит перераспределение стационарных концентраций всех радикалов. Таким образом, пара N -ГФИ и $\text{PINO}^\cdot$ участвует во всех стадиях цепного радикального окисления углеводородов RH [6].

По-видимому, основная роль N -ГФИ сводится к замене пероксидного радикала на радикал $\text{PINO}^\cdot$ (VIII), (IX), продолжая тем самым развитие цепного процесса:



За счет уменьшения концентрации пероксидных радикалов снижается скорость квадратичного обрыва цепи (IV), что приводит к повышению селективности образования гидропероксидов. Теоретические расчеты [3] показали, что равновесие (X) должно быть смещено в сторону образования $\text{PINO}^\cdot$ (уравнение (X)), что позволяет выражать концентрации обоих радикалов в уравнении (VIII) одного через другого:



Ранее на примере окисления кумола [12] и *пара*-цимола [13] мы продемонстрировали, что в присутствии N -гидроксифталимида происходит не только увеличение селективности образования гидропероксидов, но и возрастание скорости окисления за счет иницирующей способности радикала $\text{PINO}^\cdot$ по реакции (IX).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный *пара*-*трет*-бутилкумол синтезировали алкилированием кумола *трет*-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты по известной методике [14]. Кумол (“ACROS Organics”), N -ГФИ (“ACROS Organics”)

и другие вспомогательные реагенты — коммерчески доступные соединения, которые использовали без дополнительной очистки.

ПТБК выделяли из реакционной массы с помощью ректификации под вакуумом, продукт анализировали методами газожидкостной хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Синтезированный *пара*-*трет*-бутилкумол с содержанием основного вещества более 98% имел $T_{\text{кип}} = 216\text{--}218^\circ\text{C}$ (предсказанная ACD/Labs Percepta Platform — PhysChem Module $T_{\text{кип}} = 225.8 \pm 10.0^\circ\text{C}$). ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 7.28 д (2H (аром.), H-2, H-6, $^3J = 8.1$), 7.14 д (2H (аром.), H-3, H-5, $^3J = 8.1$), 2.8–2.9 септет (1H, CH (изопропил)); 1.25 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.18 д (6H, 2CH_3 (изопропил), $^3J = 6.8$). ИК-спектр ПТБК: 3000 см^{-1} (C–H-связи в ароматическом кольце), 1611.94 , 1513.85 см^{-1} (C=C-связи бензольного кольца), 827.54 см^{-1} (замещение в бензольном кольце), симметричные колебания 1393.87 , 1362.96 , и 2869.76 см^{-1} и антисимметричные колебания 1462.86 см^{-1} ($\delta\text{ CH}_3$), 829.73 см^{-1} (1,4 замещение), 1709.09 и 1016.02 см^{-1} ($\nu\text{ O–H}$).

Хроматографический анализ продуктов алкилирования кумола *трет*-бутиловым спиртом и ПТБК проводили на хроматографе Кристалл 5000.2 (“Хроматэк”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная СК-5, длиной 30 м, диаметром 0.32 мм, заполнена 5% фенил-, 95% диметилполисилоксаном. Расход газа-носителя азота составлял $2\text{ см}^3/\text{мин}$. Программированный подъем температуры от 80 до 200°C осуществляли со скоростью $8^\circ\text{C}/\text{мин}$. Спектры ЯМР ^1H полученных соединений регистрировали на спектрометре DRX 400 (“Bruker”, Германия, 400 МГц). Спектры ЯМР ^{13}C записывали на приборе DRX-300 (“Bruker”, Германия) для растворов в хлороформе- d при 30°C . В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре RX-1 (“PerkinElmer”, США) в кювете из KBr.

Окисление ПТБК до ГП осуществляли на установке проточно-замкнутого типа в стеклянном реакторе объемом 10 см^3 при атмосферном давлении. Установка позволяет определять количество поглощенного в ходе реакции кислорода [10]. Концентрацию гидропероксида (ГП) находили йодометрическим методом [15].

Селективность процесса вычисляли по соотношению количества кислорода, необходимого для образования гидропероксида, к общему количеству поглощенного кислорода. Концентрацию побочных продуктов рассчитывали исходя из уравнения материального баланса (4). Скорость накопления продуктов определяли как производную от их концентрации по времени.

Следует отметить, что после окончания реакции и охлаждения раствора до 0°С используемый катализатор и полученный ГП ПТБК практически количественно выпадают в осадок, который отделяли фильтрованием. Полученный гидропероксид перекристаллизовывали из *n*-гексана и анализировали с методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Спектр ЯМР ^1H ГП ПТБК ($\text{DMSO-d}_6\text{-CCl}_4$, δ , м. д., $J/\text{Гц}$): 7.42 (м, 4H, ArH); 7.28 (с, 1H, O—O—H); 1.63 (д, 6H, 2CH_3 , Pr^i , $4J = 1.7$); 1.35 (д, 9H, Bu^t , $4J = 1.1$).

В ИК-спектре наблюдаются характеристические полосы:

- в области частот более 3000 см^{-1} имеется пик, соответствующий C—H-колебаниям ароматического кольца;

- валентные колебания C=C-связей бензольного кольца характеризуются полосами 1611.94 , 1513.85 см^{-1} .

- полоса поглощения (п. п.) 827.54 см^{-1} указывает наличие заместителя в бензольном кольце;

- метильные группы в данном соединении подтверждаются полосами деформационных симметричных колебаний 1393.87 , 1362.96 , и 2869.76 см^{-1} и антисимметричной п. п. 1462.86 см^{-1} . 1,4-Замещение подтверждается наличием п. п. 829.73 см^{-1} ;

- полосы 1709.09 и 1016.02 см^{-1} характерны для гидропероксидной группы.

Спектр ЯМР ^{13}C показал сдвиг в более слабое поле сигнала третичного углерода (80–90), который свидетельствует о том, что это именно гидропероксидная, а не гидроксильная группа.

Для анализа закономерностей исследуемого процесса была использована известная кинетическая модель окисления кумола, которая успешно апробирована многими авторами [16–18]. Данная модель включает скорость расходования углеводорода $[\text{RH}]$ (уравнение (1)), скорость образования соответствующего гидропероксида ($[\text{ROOH}]$, уравнение (2)) и, исходя из условия, что скорость инициирования (r_0) равна скорости обрыва цепи, выражение для концентрации перекисных радикалов ($[\text{ROO}^\bullet]$ (3)). Поскольку в реакционной массе присутствует *N*-ГФИ, то в развитии цепного процесса помимо $\text{ROO}^\bullet$ -радикала, участвует и радикал $\text{PINO}^\bullet$. Поэтому в уравнениях (1) и (2) появляются составляющие, отражающие новые маршруты реакции [13]:

$$-d[\text{RH}]/dt = (k_0[\text{ROO}^\bullet] + k_{01}[\text{PINO}^\bullet])[\text{RH}] + f k_1[\text{ROOH}] + r_0, \quad (1)$$

$$d[\text{ROOH}]/dt =$$

$$= (k_0[\text{RH}] + k_{02}[\text{N-ГФИ}])[\text{ROO}^\bullet] - k_1[\text{ROOH}] \quad (2)$$

$$[\text{ROO}^\bullet] = \sqrt{r_0 + f k_1[\text{ROOH}]/\sqrt{2k_t}}, \quad (3)$$

где $[\text{ROO}^\bullet]$ — пероксидный радикал; r_0 — скорость окисления углеводорода кислородом воздуха (т.н. “автоокисление”); k_0 — константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с углеводородом; k_{01} — константа скорости взаимодействия радикала $[\text{PINO}^\bullet]$ с углеводородом; k_{02} — константа скорости взаимодействия радикала $[\text{ROO}^\bullet]$ с *N*-ГФИ; k_1 — константа скорости гомолитического разложения гидропероксида; k_t — константа квадратичного обрыва; f — доля радикалов, образующихся из гидропероксида, которые ведут цепной процесс (например, доля радикалов, вышедших из “клетки” растворителя).

Обычно селективность образования гидропероксида высокая только при малых конверсиях углеводорода и находится в пределах от 87% [16] до 90% [19], но при добавлении катализатора (*N*-ГФИ) даже при 40%-ной конверсии она увеличивается до 92.3% [8]. Однако высокая селективность по гидропероксиду имеет и свою негативную сторону. Кинетический анализ закономерностей расходования углеводорода и накопления гидропероксида осложняется статистической погрешностью их определения. В этой связи наиболее информативными являются данные о закономерностях образования не целевого (ROOH), а побочных продуктов (Pr). Понятно, что изменение концентрации исходного углеводорода или гидропероксида при столь высокой селективности (~90%) на ~1% соответствует изменению концентрации продуктов практически на порядок выше (~10%), увеличивая тем самым информативность получаемых данных.

Кинетическое уравнение образования побочных продуктов можно получить из материального баланса, т.е. из равенства:

$$[\text{RH}]_0 = [\text{RH}] + [\text{ROOH}] + [\text{Pr}], \quad (4)$$

где $[\text{RH}]_0$ — начальная концентрация углеводорода; $[\text{RH}]$, $[\text{ROOH}]$ — текущие концентрации реагентов; $[\text{Pr}]$ — текущая концентрация побочных продуктов.

После дифференцирования уравнения (4) с учетом уравнений (1) и (2) получаем дифференциальное уравнение (5) образования нецелевых продуктов:

$$d[\text{Pr}]/dt = r_0 + (f + 1) k_1[\text{ROOH}]. \quad (5)$$

Дифференциальным методом анализа [20, 21] кинетических кривых образования побочных продуктов реакции можно найти параметры уравнения (5).

Таблица 1. Влияние температуры на образование гидропероксида в присутствии *N*-ГФИ (0.106 моль л⁻¹) при окислении ПТБК

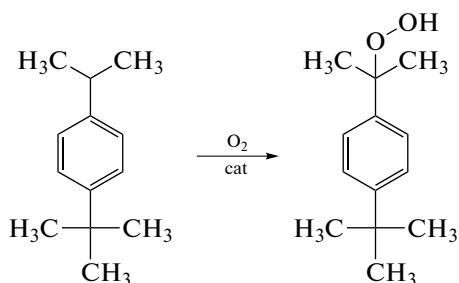
Температура, К	Содержание ГП ПТБК в продуктах окисления, моль л ⁻¹									
	время реакции, мин									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
373	0.01	0.03	0.05	0.06	0.07	0.09	0.10	0.12	0.13	0.14
383	0.04	0.07	0.10	0.13	0.14	0.16	0.20	0.22	0.24	0.26
393	0.13	0.27	0.40	0.55	0.67	0.80	0.91	1.03	1.14	1.25
403	0.19	0.40	0.58	0.73	0.93	1.08	1.23	1.39	1.49	1.60

Таблица 2. Влияние температуры на селективность образования гидропероксида в присутствии *N*-ГФИ (0.106 моль л⁻¹) при окислении ПТБК

Температура, К	Селективность образования гидропероксида, %									
	время реакции, мин									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
373	98.8	98.7	98.5	98.4	98.3	98.3	98.2	98.0	97.8	97.6
383	98.7	98.4	98.0	97.9	97.5	97.2	97.1	96.8	96.5	96.2
393	97.7	97.5	97.4	97.1	96.8	96.4	96.1	95.7	95.5	95.1
403	97.5	97.2	97.0	96.6	96.2	96.0	95.7	95.3	94.8	94.4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ГП ПТБК был получен жидкофазным окислением *пара-трет*-бутилкумола в проточно-замкнутой системе.



В ходе работы опытным путем установили оптимальные условия окисления ПТБК с высокой селективностью образования гидропероксида. Окисление ПТБК проводили без растворителя. Результаты экспериментов позволили установить влияние на процесс таких параметров, как температура, продолжительность реакции и концентрация используемого катализатора (*N*-ГФИ).

Исследование влияния температуры и продолжительности реакции на скорость окисления пара-трет-бутилкумола и накопление гидропероксида

Для выявления кинетических закономерностей окисления *пара-трет*-бутилкумола до гид-

ропероксида в присутствии *N*-ГФИ проводили в интервале температур от 373 до 403 К (100–130°C) при варьировании содержания катализатора в пределах 0.053–0.212 моль л⁻¹. В экспериментах определяли концентрацию гидропероксида и селективность его образования. Полученные результаты представлены в табл. 1–4.

Как видно из табл. 1–4, при повышении температуры с 373 до 403 К увеличивается конверсия углеводорода, а селективность по гидропероксиду снижается. Осуществление процесса при температуре ниже 373 К нецелесообразно ввиду низкой скорости окисления, а при ее повышении до 403 К образуется большое количество побочных продуктов. Также было установлено, что в условиях проведения экспериментов интенсивность перемешивания не оказывает влияния на протекание процесса окисления. Это свидетельствует о том, что скорость реакции окисления не зависит от диффузии кислорода.

Изучение кинетических закономерностей реакции аэробного окисления пара-трет-бутилкумола

На основе экспериментальных данных, полученных в серии опытов для установления влияния температуры и количества катализатора на накопление гидропероксида во времени (табл. 1–4), были рассчитаны соответствующие концентрации образующихся побочных продуктов [Pr], кото-

Таблица 3. Влияние содержания *N*-ГФИ в реакционной массе на образование гидропероксида при окислении ПТБК при 393 К

Содержание катализатора, моль л ⁻¹	Содержание ГП ПТБК в продуктах окисления, моль л ⁻¹									
	время реакции, мин									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0.053	0.06	0.13	0.21	0.29	0.34	0.40	0.46	0.51	0.55	0.59
0.106	0.13	0.27	0.40	0.55	0.67	0.80	0.91	1.03	1.14	1.25
0.159	0.17	0.34	0.46	0.61	0.77	0.92	1.06	1.19	1.35	1.46
0.212	0.25	0.42	0.61	0.82	1.00	1.20	1.37	1.58	1.73	1.90

Таблица 4. Влияние содержания *N*-ГФИ в реакционной массе на селективность процесса окисления ПТБК при 393 К

Содержание катализатора моль л ⁻¹	Селективность образования ГП ПТБК, %									
	время реакции, мин									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0.053	98.3	98.2	98.1	98.1	97.9	97.8	97.7	97.6	97.5	97.3
0.106	97.7	97.5	97.4	97.1	96.8	96.4	96.1	95.7	95.5	95.1
0.159	97.0	96.6	96.2	95.7	95.4	95.0	94.6	94.2	93.9	93.4
0.212	96.8	96.1	95.8	95.4	94.9	94.5	94.1	93.8	93.3	92.9

рые представлены точками на рис. 1а и 1б. Назовем эти концентрации “экспериментальными”.

Полагая справедливым уравнение материального баланса (4), следует считать, что на рис. 1а и 1б текущие концентрации побочных продуктов во время реакции приведены в виде точек, а тренды описывающих их кривых должны соответствовать интегральному виду уравнения (5). Суть дифференциального метода анализа подобных кинетических кривых [20, 21] заключается в аппроксимации текущих концентраций нецелевых продуктов реакции полиномами и получении математического выражения для кривых трендов. Достоверность аппроксимации каждой кинетической кривой составляла $R^2 > 0.99$.

Следующим шагом анализа было дифференцирование уравнений с получением численных выражений скорости реакции образования побочных продуктов $d[Pr]/dt$ для любой концентрации гидропероксида, в частности, для тех значений, которые указаны в табл. 1 и 2. По рассчитанным численным значениям $d[Pr]/dt$ была построена зависимость расчетной скорости образования нецелевых продуктов от соответствующей концентрации ГП для различных температур или концентраций катализатора (рис. 2а, 2б).

Достоверность линейной аппроксимации (R^2) каждой корреляции находится в пределах от 0.98 до 0.99. Из приведенных на рис. 2а и 2б графиков видно, что каждая из полученных корреляций со-

ответствует уравнению (5). Линейность зависимости изменения скорости накопления побочных продуктов от концентрации гидропероксида свидетельствует о “классической” схеме окисления углеводородов, в которой образование побочных продуктов происходит по двум маршрутам: либо за счет рекомбинации двух пероксидных радикалов (IV), либо при термическом гомолитическом распаде гидропероксида. Возможность протекания других маршрутов разложения гидропероксида не превышает ошибку определения концентрации последнего.

Из сопоставления уравнения (5) и графических закономерностей на рис. 2а и 2б видно, что отсекаемые на оси ординат отрезки соответствуют численным значениям скорости реакции инициирования (r_0), а тангенс угла наклона кривых — численным значениям выражения $(f + 1)k_1$. Терм в уравнении (5), линейно зависящий от концентрации гидропероксида, отражает процессы радикального и нерадикального распада ГП, которые приводят к образованию побочных продуктов. Полученные значения обсуждаемых параметров уравнения (5) приведены в табл. 5 и 6.

Как и ожидалось, скорость инициирования r_0 увеличивается при повышении обоих параметров уравнения (5): температуры реакции и начальной концентрации *N*-ГФИ. Результат согласуется с более ранними выводами об ускоряющем эффекте катализатора на скорость инициирования [12, 13].

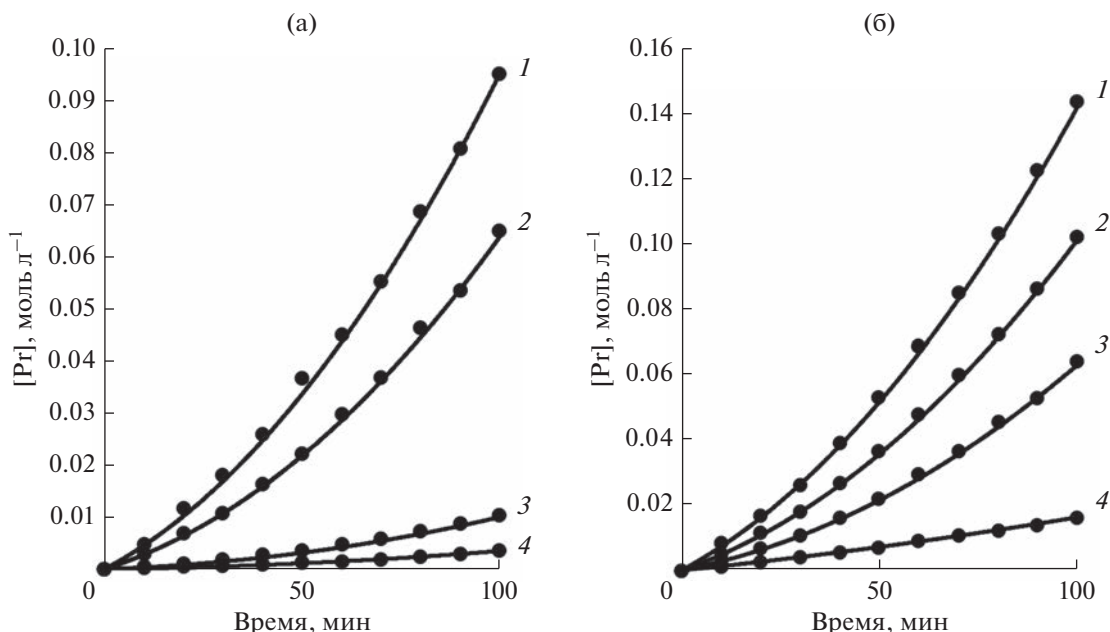


Рис. 1. Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые образования побочных продуктов [Pr] при окислении ПТБК: а – при содержании *N*-ГФИ 0.106 моль л⁻¹ и различных температурах, К: 1 – 403, 2 – 393, 3 – 383, 4 – 373; б – при температуре 393 К и различном содержании катализатора *N*-ГФИ, моль л⁻¹: 1 – 0.202, 2 – 0.159, 3 – 0.106, 4 – 0.053.

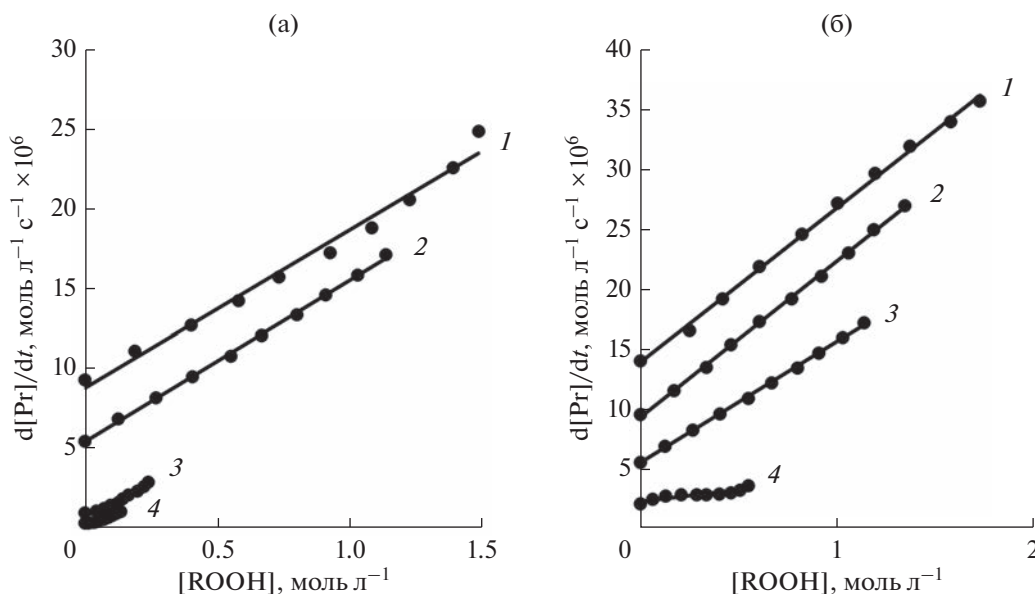


Рис. 2. Зависимости скоростей образования побочных продуктов от текущих концентраций ГП: а – при содержании *N*-ГФИ 0.106 моль л⁻¹ и различных температурах, К: 1 – 403, 2 – 393, 3 – 383, 4 – 373; при температуре 393 К и различном содержании катализатора *N*-ГФИ, моль л⁻¹: 1 – 0.202, 2 – 0.159, 3 – 0.106, 4 – 0.053.

Формально влияние концентрации *N*-ГФИ (мас. %) на константу инициирования r_0 описывается полиномом (6):

$$r_0 \times 10^6 = 1.077 + 9.424[N\text{-ГФИ}] + 176.9[N\text{-ГФИ}]^2. \quad (6)$$

Не рассматривая подробно каждый член полинома, можно сказать, что численное значение константы “автоокисления” (в виде свободного члена полинома (6)), меньше аналогичных величин, зависящих от концентрации *N*-ГФИ, отражающих иницирующие процессы радикального окисления.

Таблица 5. Значения r_0 , $((f + 1)k_1)$ в системе уравнений (1)–(5) при разных температурах*

Показатели	Температура, К			
	373	383	393	403
$r_0 \times 10^6 (\pm 5\%)$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	0.18	0.46	4.01	6.69
$((f + 1)k_1) \times 10^6 (\pm 5\%)$, с ⁻¹	5.53	8.84	10.3	10.4
R^{2**}	0.99	0.99	0.99	0.98

* Концентрация *N*-ГФИ – 0.106 моль л⁻¹.** Достоверность линейной аппроксимации R^2 расчетных и экспериментальных значений концентраций побочных продуктов реакции.**Таблица 6.** Значения r_0 , $((f + 1)k_1)$ в системе уравнений (1)–(5) при разных концентрациях катализатора*

Показатели	Содержание <i>N</i> -ГФИ, моль л ⁻¹			
	0.053	0.106	0.159	0.212
$r_0 \times 10^6, (\pm 5\%)$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	2.09	4.01	7.10	11.0
$((f + 1)k_1) \times 10^6, (\pm 5\%)$, с ⁻¹	2.06	10.4	13.3	13.2
R^{2**}	0.99	0.99	0.99	0.98

* При температуре 393 К.

** Достоверность линейной аппроксимации R^2 расчетных и экспериментальных значений концентраций побочных продуктов реакции.

Таким образом, представленный выше анализ закономерностей образования побочных продуктов реакции окисления от температуры и концентрации *N*-ГФИ хорошо описывается дифференциальным уравнением (5) и подтверждается высокой достоверностью корреляции (R^2) экспериментальных и расчетных концентраций нецелевых продуктов.

Однако расчеты появления нецелевых продуктов реакции окисления требуют знания соответствующих текущих концентраций гидропероксида. Поэтому следующим шагом исследования было математическое моделирование всей системы получения как основного продукта – гидропероксида, так и побочных продуктов. Для этой цели использовали систему уравнений (2), (3) и (5). На этом этапе обсуждения математического описания процесса можно сделать ряд упрощений:

– поскольку равновесие (*X*) устанавливается быстро, то концентрацию радикалов $\text{PINO}^\bullet$ можно выразить через концентрацию гидропероксидных радикалов;

– скорость реакции r_0 в уравнении (3) значительно меньше значения $(fk_1[\text{ROOH}])$, что позволяет аппроксимировать концентрацию пероксидного радикала как $[\text{ROO}^\bullet] \approx \sqrt{[\text{ROOH}]}$.

В результате упрощения получаем измененную систему дифференциальных уравнений об-

разования и расходования гидропероксида, уравнения (7) и (8):

$$\begin{aligned} d[\text{RH}]/dt &= K[\text{RH}]\sqrt{[\text{ROOH}]} - \\ &- fk_1[\text{ROOH}] + r_0, \end{aligned} \quad (7)$$

$$d[\text{ROOH}]/dt = K[\text{RH}]\sqrt{[\text{ROOH}]} - k_1[\text{ROOH}], \quad (8)$$

где константа K включает в себя такие величины, как fk_1 , соотношение начальных концентраций $[N\text{-ГФИ}]/[\text{RH}]$ и константу квадратичного обрыва k_t [13].

Полученное математическое выражение совпадает с моделью окисления изопропилбензола, первоначально разработанной Nattori [17] и Bhatlacharya [16]. Новая система дифференциальных уравнений (7) и (8) с учетом материального баланса (4) может служить математической моделью процесса окисления *пара-трет*-бутилкумола до соответствующего гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталимида.

Для проверки предлагаемой математической модели окисления были использованы данные, приведенные в табл. 1–4. С применением метода наименьших квадратов путем минимизации разницы экспериментальных и расчетных величин концентрации гидропероксида были определены численные значения констант k_1 , K и (fk_1) . Доверительная вероятность (R^2) для корреляции экс-

Таблица 7. Значения k_1 , K и (fk_1) в системе уравнений (7)–(8) при разных температурах*

Показатели	Температура, К			
	373	383	393	403
$k_1 \times 10^6 (\pm 10\%), \text{с}^{-1}$	4.68	7.25	8.31	8.62
$K (\pm 10\%), \text{моль}^{1/2} \text{л}^{-1/2}, \text{с}^{-1}$	0.053	0.061	0.101	0.105
$(fk_1) \times 10^6 (\pm 10\%), \text{с}^{-1}$	5.29	8.19	9.39	9.74
R^{2**}	0.99	0.99	0.99	0.98

* Концентрация N -ГФИ – 0.106 моль л^{-1} .** Достоверность линейной аппроксимации R^2 расчетных и экспериментальных значений концентраций гидропероксида.**Таблица 8.** Значения k_1 , K и (fk_1) в системе уравнений (7)–(8) при разных концентрациях катализатора*

Показатели	Содержание N -ГФИ, моль л^{-1}			
	0.053	0.106	0.159	0.212
$k_1 \times 10^6 (\pm 10\%), \text{с}^{-1}$	1.69	8.31	10.3	10.1
$K (\pm 10\%), \text{моль}^{1/2} \text{л}^{-1/2}, \text{с}^{-1}$	0.073	0.101	0.091	0.096
$(fk_1) \times 10^6 (\pm 10\%), \text{с}^{-1}$	0.22	1.08	1.34	1.31
R^{2**}	0.99	0.99	0.99	0.99

* При температуре 393 К.

** Достоверность линейной аппроксимации R^2 расчетных и экспериментальных значений концентраций гидропероксида.

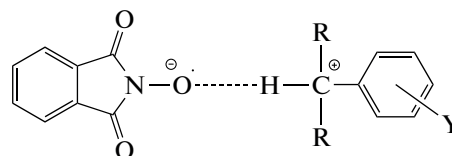
периментальных и расчетных данных всех серий экспериментов оставалась очень высокой. Зависимости констант от температуры и количества катализатора приведены в табл. 7 и 8.

Высокая достоверность линейной аппроксимации экспериментальных и расчетных значений концентраций гидропероксида (рис. 3) и побочных продуктов в случае применения модели процесса, описываемой системой дифференциальных уравнений (7) и (8) или (5) и (7) с использованием констант скоростей и параметров, приведенных в табл. 5–8, доказывает адекватность математического описания исследуемого процесса окисления *пара-трет*-бутилкумола в присутствии N -гидроксифталимида.

При рассмотрении температурной зависимости представленных в табл. 5–8 констант скоростей образования (K) и расходования (k_1) гидропероксида наблюдается общая закономерность их изменения (по сути – на энергию активации соответствующих процессов). Прежде всего необходимо указать на незначительное их изменение при повышении температуры на 10°C . В координатах Аррениуса получаются кривые линии. Здесь можно оперировать только величинами Вант-Гоффа – температурный коэффициент находится в пределах 1.5–1.1, уменьшаясь с ростом температуры реакции. Такие низкие значения коэффициента Вант-Гоффа показывают, что рассматриваемые процессы имеют небольшую энергию активации.

Указанная закономерность не согласуется с данными о влиянии температуры на скорость инициирования (r_0) (табл. 5). По-видимому, из-за наложения эффектов температуры и катализатора на скорость инициирования ее температурная зависимость (рис. 4) кажется необычной.

Несмотря на недостаток информации, которая позволила бы оперировать численными величинами, из рис. 4 видно, что с повышением температуры реакции энергия активации инициирования уменьшается вплоть до нескольких $\text{кДж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$ (изменение температуры реакции с 393 до 403 К увеличивает скорость реакции r_0 всего на 25%). Полученная аномалия зависимости скорости реакции переноса атома водорода от углеводорода на $\text{PINO}^\bullet$ -радикал на стадии инициирования достаточно хорошо известна [22, 23]. Ее объясняют эффектом туннелирования протона [24, 25]. Суть явления заключается в совпадении частот барьерного перехода в переходном состоянии между углеводородом RH и $\text{PINO}^\bullet$ -радикалом с собственными частотами осциллятора $-\text{O}-\text{H}-\text{C}\equiv$.



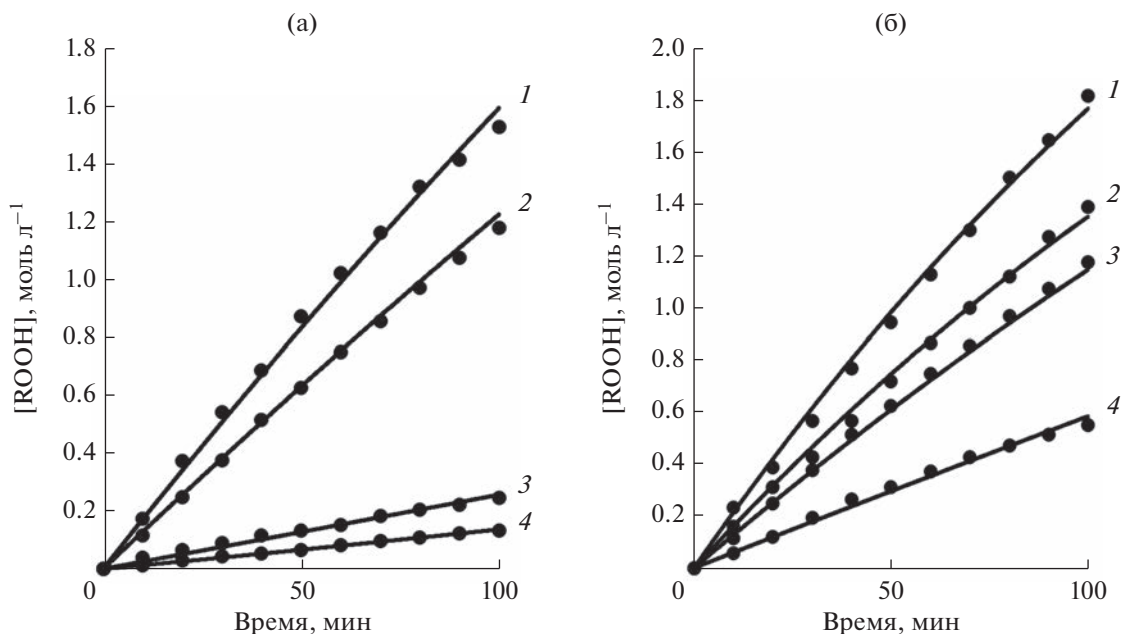


Рис. 3. Корреляционная зависимость расчетных значений [ГП ПТБК] (линии) и экспериментальных значений [ГП ПТБК] (точки): а – при содержании N -ГФИ $0.106 \text{ моль л}^{-1}$ и различных температурах, К: 1 – 403, 2 – 393, 3 – 383, 4 – 373; б – при температуре 393 К и различном содержании катализатора N -ГФИ, моль л^{-1} : 1 – 0.202, 2 – 0.159, 3 – 0.106, 4 – 0.053.

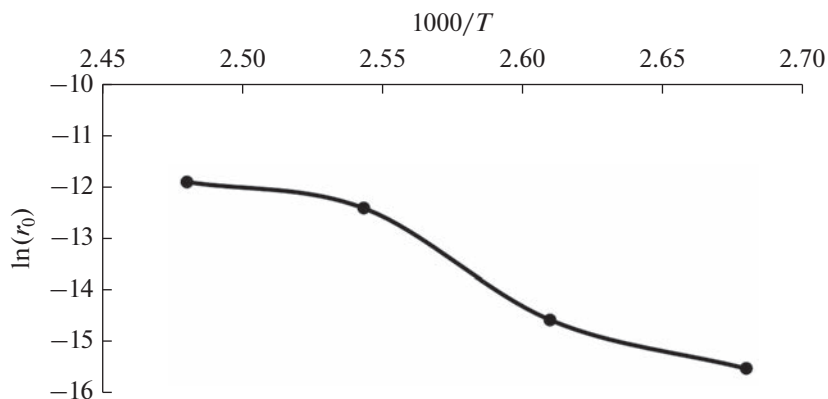


Рис. 4. Зависимость скорости инициирования (r_0) реакции окисления ПТБК от температуры в координатах Аррениуса. Содержание N -ГФИ $0.106 \text{ моль л}^{-1}$.

Явление резонанса резко снижает энергетический барьер реакции, что, соответственно, уменьшает энергию активации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных данных можно сделать вывод, что окисление *пара-трет*-бутилкумола катализируется и инициируется N -гидроксифталимидом. Каталитический эффект проявляется в том, что радикалы $PINO\cdot$ “перехватывают” цепь окисления у пероксильного радикала, уменьшая тем самым скорость квадратичного обрыва цепи

и увеличивая длину цепи окисления. Иницирующая роль N -ГФИ в процессе окисления ПТБК заключается в том, что в результате его реакции с кислородом образуется N -оксифталимидные радикалы, которые при взаимодействии с углеводородом инициируют процесс окисления. Полученная математическая модель процесса и адекватность принятой кинетической модели доказывают правомерность предложенного механизма реакции окисления *пара-трет*-бутилкумола до гидропероксида в присутствии N -гидроксифталимида.

Успешно продемонстрирована редко используемая методика дифференциального метода ана-

лиза кинетических кривых, позволяющая определять параметры кинетических уравнений непосредственно из соответствующих дифференциальных уравнений предлагаемой схемы реакций.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fukuda O., Sakaguchi S., Ishi Y. // Adv. Synth. Catal. 2001. V. 343. № 8. P. 809.
2. Koshino N., Cai Y., Espenson J.H. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 4262.
3. Hermans I., Vereecken L., Jacobs P.A., Peeters J. // Chem. Commun. 2004. P. 1140.
4. Ishii Y., Sakaguchi S. // Catal. Surv. Jpn. 1999. V. 3. P. 27.
5. Курганова Е.А., Румянцев Ю.Б., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Смирнова Е.В. // Химическая промышленность сегодня. 2012. № 4. С. 20.
6. Recupero F., Punta C. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 3800.
7. Кузнецова Л.И., Кузнецова Н.И., Яковина О.А., Зудин В.Н., Бальжинимаев Б.С. // Кинетика и катализ. 2018. № 6. С. 694.
8. Sheldon R.A., Arends I.W.C.E. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 251. P. 200.
9. Yan-ping W.D., Jiang W.H., Luo W.-P., Tan Z., Jiang Q., Guo C.-C. // Catal. Lett. 2014. V. 144. № 2. P. 333.
10. Kurganova E.A., Frolov A.S., Korshunova A.I., Koshel' G.N., Yarkina E.M. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. V. 70. № 10. P. 1951.
11. Saha M., Hossain M.K., Ashaduzzama M., Afroza S.T., Galib M., Sharif N. // Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 2009. V. 44. № 1. P. 131.
12. Sapunov V.N., Kurganova E.A., Koshel G.N. // Int. J. Chem. Kinet. 2018. V. 50. № 1. P. 3.
13. Sapunov V.N., Koshel' G.N., Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Kukushkina N.D. // Petrol. Chem. 2013. V. 53. № 3. P. 171.
14. Yarkina E.M., Kurganova E.A., Frolov A.S., Koshel G.N., Nesterova T.N., Shakun V.A., Spiridonov S.A. // Fine Chem. Technol. 2021. V. 16. № 1. P. 26.
15. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. Москва: Химия, 1978. 309 с.
16. Bhattacharya A. // Chem. Eng. J. 2008. V. 137. P. 308.
17. Hattori K., Tanaka Y., Suzuki H., Ikawa T., Kubota H. // J. Chem. Eng. Jpn. 1971. V. 3. № 1. P. 72.
18. Makgwanea P.R., Harmsea N.I., Fergb E.E., Zeeli B. // Chem. Eng. J. 2010. V. 162. P. 341.
19. Chianese A. // Chem. Eng. Commun. 1982. V. 17. P. 261.
20. Schmid R., Sapunov V.N. // Monographs in Modern Chemistry. 1982. V. 14. P. 65.
21. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005. 992 с.
22. Hermans I., Jacobs P., Peeters J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 1125.
23. Benderskii V.A., Goldanskii V.I. // Int. Rev. Phys. Chem. 1992. V. 11. P. 1.
24. Hermans I., Jacobs P., Peeters J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 686.
25. Opeida I., Litvinov Yu.E., Kushch O.V., Kompanets M.O., Shendrik O.M. // Int. J. Chem. Kinet. 2013. V. 45. № 9. P. 514.

Kinetic Study of *para-tert*-Butylcumene Oxidation in the Presence of *N*-Hydroxyphthalimide

A. S. Frolov¹, E. A. Kurganova¹, V. N. Sapunov², R. A. Kozlovskiy², G. N. Koshel^{1,*}, and E. M. Yarkina¹

¹Yaroslavl State Technical University, Moskovskiy prosp., 88, Yaroslavl, 150023 Russia

²Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya square, 9, build. 6, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: koshelgn@ystu.ru

The kinetics of the oxidation of *para-tert*-butylcumene to hydroperoxide by molecular oxygen in the presence of *N*-hydroxyphthalimide has been studied. Based on the study of the regularities in the formation of hydroperoxide and non-target reaction products, a mathematical model of the process was obtained that adequately describes the change in the main components of the reaction concentration over time. The main role of *N*-hydroxyphthalimide is that it converts peroxide radicals into the corresponding hydroperoxides, thereby reducing the formation of non-target reaction products by reducing the quadratic termination rate. Simultaneously formed *N*-oxyphthalimide radicals increase the rate of hydrocarbon oxidation. Thus, the use of *N*-hydroxyphthalimide in hydrocarbon oxidation processes results in an increase in the rate and selectivity of hydroperoxide formation.

Keywords: *N*-hydroxyphthalimide, oxidation, *para-tert*-butylcumene, mathematical modeling

ИНГИБИРОВАННОЕ ТОКОФЕРОЛОМ И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

© 2023 г. Л. Р. Якупова^а *, А. Р. Мигранов^а, Р. А. Насибуллина^а, Р. Л. Сафиуллин^а^аУфимский Институт химии — обособленное структурное подразделение ФГБУН УФИЦ РАН, просп. Октября, 69, Уфа, Республика Башкортостан, 450054 Россия

*e-mail: stargar@inbox.ru

Поступила в редакцию 10.02.2023 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

При температуре 309 К изучена роль аскорбиновой кислоты и α -токоферола в радикально-цепном окислении тетрагидрофурана. Реакцию инициировали 2, 2'-азо-бис-изобутиронитрилом. За скоростью процесса следили по расходу кислорода. Измерена константа скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с α -токоферолом $k_7 = (2.9 \pm 0.6) \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Исследовано влияние водного раствора аскорбиновой кислоты на скорость окисления тетрагидрофурана. Измерена константа скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с аскорбиновой кислотой $k_7 = (10.2 \pm 1.0) \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Рассмотрено воздействие аскорбиновой кислоты на ингибированное α -токоферолом окисление тетрагидрофурана. Показано, что при совместном применении обоих ингибиторов индукционный период равен сумме индукционных периодов индивидуальных соединений. Эффективная константа скорости ингибирования в этом случае составляет $k_7 = (2.5 \pm 0.5) \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, тетрагидрофуран, 2, 2'-азо-бис-изобутиронитрил, аскорбиновая кислота, α -токоферол, константа скорости реакции, индукционный период

DOI: 10.31857/S0453881123060217, EDN: JVDOLX

ВВЕДЕНИЕ

Аскорбиновая кислота (витамин С) является биологически активным соединением и выполняет важную функцию в физиологических процессах живых организмов. В частности, она проявляет свойства антиоксиданта. Однако, чтобы оценить количественно эффективность ее как ингибитора окисления, приходится применять смеси растворителей. Так, измерена константа скорости реакции аскорбиновой кислоты с пероксильным

радикалом метиллинолеата в растворе метанол : этанол = 1 : 3 и найдено при 310 К значение $k_7 = 7.5 \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [1]. В модельной системе радикально-цепного окисления стирола и кумола в растворе ацетонитрила (50%, об./об.) были исследованы жирорастворимые производные аскорбиновой кислоты. В частности, найдено, что пальмиат аскорбиновой кислоты взаимодействует с пероксильными радикалами кумола с константой скорости $k_7 = 8.3 \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и стехиометрическим коэффициентом около 0.8 (303 К) [2]. В аналогичных условиях, но в отсутствие ацетонитрила, для 6-О-пальмитоил-*L*-аскорбиновой кислоты найдена константа скорости $k_7 = 1.4 \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (310 К) [3]. В 2016 г. была предложена новая модельная система для изучения водорастворимых ингибиторов. Она основана на радикально-цепном окислении тетрагидрофурана в водной среде ($\text{H}_2\text{O} : \text{ТГФ} = 3 : 1$) [4]. В результате была измерена константа скорости реакции моноаниона аскорбиновой кислоты (аскорбат) с пероксильным радикалом тетрагидрофурана $k_7 = 2.2 \times 10^6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. В этом случае стехиометрический коэффициент равен 2.

Сокращения и обозначения: k_1 — константа скорости инициирования; k_1 и k_2 — константы скорости продолжения цепи; k_6 — константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов; k_7 — константа скорости ингибирования; τ — индукционный период; f — стехиометрический коэффициент ингибирования; RH — окисляемый субстрат (тетрагидрофуран); ТГФ — тетрагидрофуран; $\text{R}^\bullet$, $\text{RO}_2^\bullet$ — алкильный и пероксильный радикалы, образующиеся из тетрагидрофурана; АИБН — 2, 2'-азо-бис-изобутиронитрил; AscH — аскорбиновая кислота (витамин С); $\text{Asc}^\bullet$ — радикал, образующийся после взаимодействия аскорбиновой кислоты с $\text{RO}_2^\bullet$; ТосН — α -токоферол (витамин Е); ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография.

В настоящей работе исследовано влияние водного раствора аскорбиновой кислоты на радикально-цепное окисление тетрагидрофурана. Так как аскорбиновая кислота обладает восстановительным свойством, рассмотрено ее влияние на окисление ТГФ в присутствии α -токоферола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидрофуран (ТГФ, “х. ч.”) перегоняли над гидроксидом калия в атмосфере аргона. Хранили под аргоном при пониженной температуре. 2,2'-Азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН) фирмы “Реахим” перекристаллизовывали из этанола, хлорбензол (ХБ, “ч.”) очищали, как описано в работе [5]. Аскорбиновую кислоту (витамин С, AscH) фирмы ЗАО “ФП Мелиген” и α -токоферол (витамин Е) фирмы “Sigma”, 95%, дополнительной очистке не подвергали.

По данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) аскорбиновая кислота является индивидуальным веществом, степень чистоты 99%. Хроматографический анализ выполнен на хроматографе “Young Lin Instrument Co., Ltd.”, Корея, колонка Discovery C18 (1–10). В качестве подвижной фазы использовали элюент $\text{CH}_3\text{CN} : 0.5 \text{ Н Н}_3\text{РО}_4 = 35 : 65$. Детектирование проводили в УФ-свете при длине волны 215 нм.

Бидистиллят получали, перегоняя дистиллированную воду в стеклянной химической посуде. Окисление тетрагидрофурана кислородом воздуха осуществляли при температуре 309 К. Кинетические опыты осуществляли в стеклянном реакторе, в который загружали тетрагидрофуран, перемешивали, насыщая кислородом воздуха, и затем добавляли раствор инициатора (АИБН в хлорбензоле). Измеряли скорость окисления и вносили α -токофе-

рол в виде раствора в хлорбензоле и/или водный раствор аскорбиновой кислоты. За поглощением кислорода следили с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки [6]. Скорость поглощения кислорода в жидкой фазе находили по методике, описанной в работе [7]. Объем газовой фазы составлял 26 мл, объем реакционной смеси — 7 мл. Концентрацию кислорода в жидкой фазе вычисляли с учетом коэффициента Генри для 1,4-диоксана (6.28×10^{-3} моль л^{-1} атм $^{-1}$ [8]).

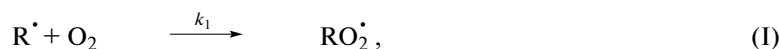
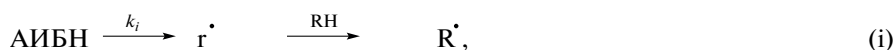
Для опытов использовали свежеприготовленный раствор аскорбиновой кислоты в бидистиллированной воде. Коэффициент экстинкции $\lg \epsilon = 4.04 \pm 1.56$ ($\lambda_{\text{max}} = 260$ нм) удовлетворительно согласуется с литературным значением $\lg \epsilon = 4.08$ [9]. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-365 (“Shimadzu”, Япония) в области 220–350 нм с применением кварцевых кювет толщиной 1 см.

Инициатором окисления был 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН). Скорость инициирования для АИБН рассчитывали по формуле: $w_i = k_i[\text{АИБН}]$, где k_i — константа скорости инициирования, $[\text{АИБН}]$ — концентрация инициатора. Константа скорости инициирования для АИБН в тетрагидрофуране $\lg k_i = 13.9 - 120.4/\theta$ [с^{-1}], (где $\theta = 2.303 \times 10^{-3} RT$ Дж/моль) [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние воды на радикально-цепное окисление тетрагидрофурана

Радикально-цепное окисление тетрагидрофурана, инициированное АИБН, протекает по схеме 1 [5]:



$\text{г}^\cdot$ — радикал, образующийся при термическом распаде инициатора

Р_6 — продукты, неактивные в реакции продолжения цепи

Схема 1. Механизм жидкофазного радикально-цепного окисления тетрагидрофурана.

Согласно схеме 1 скорость окисления углеводородов должна подчиняться уравнению:

$$w = d[\text{O}_2]/dt = k_2(2k_6)^{-0.5}[\text{RH}](k_i[\text{АИБН}])^{0.5}, \quad (\text{I})$$

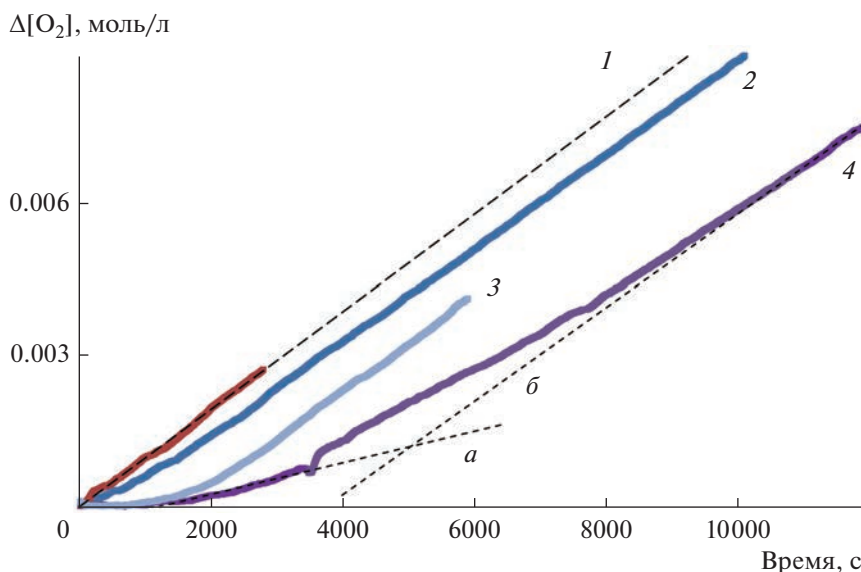


Рис. 1. Типичные кинетические зависимости поглощения кислорода в ходе окисления ТГФ: без добавления ингибитора (1), $[\text{AscH}] = 3.2 \times 10^{-5}$ (2), $[\text{TocH}] = 1.7 \times 10^{-5}$ моль/л (3), $[\text{AscH}] = 14.2 \times 10^{-5}$ моль/л (4). По точке пересечения касательных — к начальной скорости поглощения кислорода (а) и к кинетической кривой поглощения кислорода после прекращения ингибирования (б) — находили τ . Условия реакции: $w_i = 1.5 \times 10^{-8}$ моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$, $[\text{ТГФ}] = 10.6$ моль/л, 309 К.

где RH — окисляемый субстрат (тетрагидрофуран), $k_2(2k_6)^{-0.5}$ — параметр окисляемости субстрата, t — время реакции.

Как видно из рис. 1, без ингибитора (кинетическая зависимость 1) окисление протекает с постоянной скоростью, следовательно, выполняется уравнение (1).

Количественную оценку антиоксидантной активности водорастворимых ингибиторов проводили на примере аскорбиновой кислоты, которую вводили в реакционную массу в виде водного раствора. Поэтому предварительно было рас-

смотрено влияние воды на кинетику окисления ТГФ. Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 и рис. 2, даже при объемном соотношении ТГФ : $\text{H}_2\text{O} = 3 : 2$ на скорость окисления наличие воды практически не влияет.

Также была исследована кинетика ингибированного α -токоферолом окисления ТГФ в присутствие воды. Известно, что длительность индукционного периода снижается с увеличением скорости инициирования и прямо пропорциональна концентрации ингибитора [8]:

$$\tau = f[\text{InH}]w_i^{-1}, \quad (2)$$

Таблица 1. Влияние воды на скорость радикально-цепного окисления тетрагидрофурана при 309 К

[ТГФ], моль/л	ТГФ : растворитель, об. : об.	$w_i \times 10^{-8}$, моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$	$w \times 10^{-7}$, моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$	$w^* \times 10^{-7}$, моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$
Хлорбензол				
6.0	3 : 3.1	1.8	6.0	5.6
9.2	3 : 1	2.7	9.6	10.6
10.6	6 : 1	1.5	8.7	9.2
Вода				
6.0	3 : 2.1	1.7	5.5	5.6
6.0	3 : 2.1	1.7	5.5	5.5
8.0	4 : 1.1	1.7	6.8	7.4
10.53	6 : 0.02	1.51	9.2	9.0

* Скорость окисления рассчитана по уравнению (1). Параметр окисляемости $k_2(2k_6)^{-0.5} = 7 \times 10^{-4} \text{ л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$ [5].

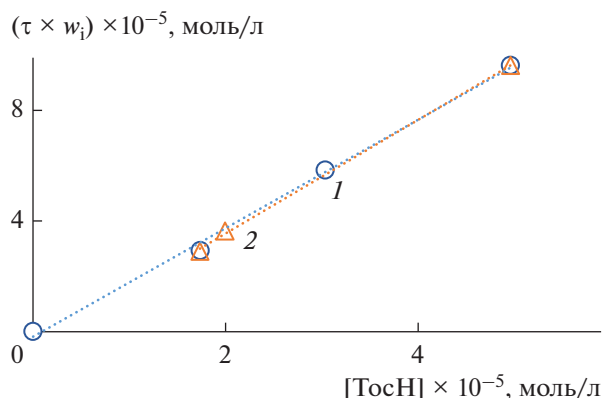


Рис. 2. Зависимость длительности индукционного периода от концентрации α -токоферола. Условия реакции: 309 К, окисление ТГФ проводили, разбавляя реакционную массу хлорбензолом $\circ$ (1), водой Δ (2).

здесь $f = 2$, что соответствует гибели двух пероксильных радикалов на молекуле α -токоферола, $[InH]$ — концентрация α -токоферола.

На рис. 2 приведена зависимость параметра τw_i от $[InH]$, из которой видно, что вода не влияет на длительность индукционного периода (τ), который определяли графическим методом как точку пересечения двух касательных: к начальной скорости поглощения кислорода (a) и к кинетической кривой поглощения кислорода после прекращения ингибирования (b) (показано на примере кинетической кривой 4 на рис. 1). Из тангенса угла наклона зависимости параметра τw_i от $[ТосН]$ (рис. 2) следует, что стехиометрический коэффициент ингибирования (f) составляет 2.0 ± 0.1 .

Константу скорости ингибирования (k_7) находили из кинетической кривой при помощи уравнения (3) [8]:

$$\Delta[O_2] = -k_2(k_7)^{-1}[RH]\ln(1 - t/\tau), \quad (3)$$

где $\Delta[O_2]$ — количество поглощенного кислорода.

Из экспериментальных данных (табл. 2) следует, что пероксильный радикал тетрагидрофурана взаимодействует с α -токоферолом с константой скорости $k_7 = (2.9 \pm 0.6) \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Для сравнения в отсутствие воды эта константа скорости составляет $(3.4 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. При расчете k_7 значения k_2 находили из параметра окисляемости ТГФ. При температуре 303 К величина $k_2 = 4.3 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [4]. Из соотношения $k_2(2k_6)^{-0.5}$ вычисляли константу скорости $2k_6 = 7.5 \times 10^7 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. При температуре 309 К $k_2(2k_6)^{-0.5} = 7 \times 10^4 \text{ л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$ согласно уравнению (4) [5]:

$$\lg(k_2(2k_6)^{-0.5}) = 4.3 - 44.1/\theta^{0.5} \text{ л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}. \quad (4)$$

Предполагали, что $2k_6$ при переходе от 303 к 309 К практически не меняется. В результате константа скорости k_2 равна $6.0 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (309 К).

Полученные результаты — значения константы скорости k_7 и параметра f — свидетельствуют о том, что присутствие воды почти не влияет на механизм радикально-цепного окисления ТГФ, однако лучшее совпадение наблюдается при объемном соотношении ТГФ : $H_2O = 6 : 0.02$ (табл. 2).

Радикально-цепное окисление тетрагидрофурана, ингибированное аскорбиновой кислотой

Добавление водного раствора AscH приводит к снижению скорости поглощения кислорода (w) при инициированном окислении тетрагидрофурана (рис. 1, кинетические кривые 2 и 4). Для измерения антиоксидантной активности исследуемого соединения строили зависимость w от $[AscH]$, которая приведена на рис. 3.

Эффективную константу скорости реакции ($f k_7$) пероксильного радикала тетрагидрофурана с аскорбиновой кислотой находили при помощи уравнения (5) [8, 10]:

$$F = w_0 w^{-1} - w(w_0)^{-1} = f k_7 [InH] (2k_6 w_i)^{-0.5}, \quad (5)$$

Таблица 2. Влияние воды на константу скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с α -токоферолом при 309 К

[ТГФ], моль/л	ТГФ : растворитель, об. : об.	$w_i \times 10^{-8}$, моль $\text{л}^{-1} \text{ с}^{-1}$	$[InH] \times 10^{-5}$, моль/л	τ , с	$k_7 \times 10^5$, л $\text{моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$
S = хлорбензол					
6.0	3 : 3.1	1.8	5.0	5470	3.3
9.2	3 : 1	2.7	3.0	2170	3.1
10.6	6 : 1	1.5	1.7	1900	3.8
S = вода					
6.0	3 : 2.1	1.7	2.0	2090	2.5
6.0	4 : 1.1	1.7	4.9	5550	2.5
10.5	6 : 0.02	1.5	1.7	1920	3.8

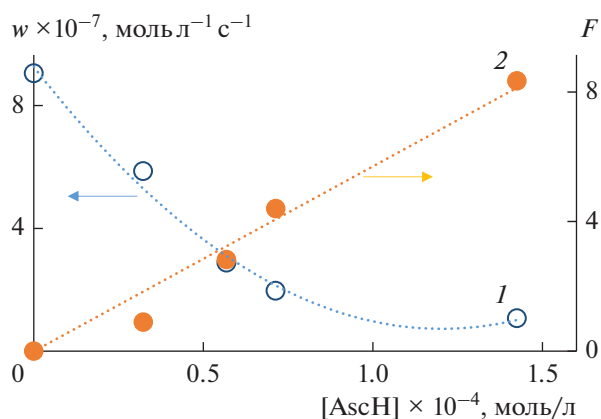


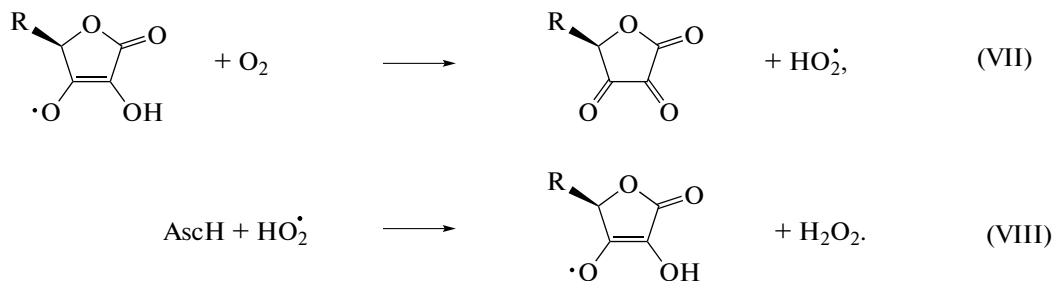
Рис. 3. Зависимость начальной скорости окисления ТГФ (w) от концентрации аскорбиновой кислоты (1) и ее преобразование (2) в координатах уравнения (5). Условия реакции: $w_i = 1.5 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$ с $^{-1}$, [ТГФ] = 10.5 моль/л, 309 К.

здесь w_i — скорость инициирования, которая задается концентрацией инициатора; F — степень тормозящего действия ингибитора; f — стехиометрический коэффициент ингибирования; [InH] — начальная концентрация AscH (моль/л); w_0 и

w — начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно (моль л $^{-1}$ с $^{-1}$).

Из тангенса угла наклона зависимости (2) найдено $fk_7 = (6.1 \pm 0.6) \times 10^4$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$. При расчете использовали значение $2k_6 = 7.5 \times 10^7$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ (см. выше).

Между длительностью индукционного периода и концентрацией аскорбиновой кислоты в интервале $(0.3\text{--}1.4) \times 10^{-4}$ моль/л наблюдается линейная зависимость, из которой следует, что стехиометрический коэффициент ингибирования равен $f = 0.57 \pm 0.04$. Полученные нами результаты согласуются с литературными данными: ранее было обнаружено, что пальмиат аскорбиновой кислоты захватывает пероксильные радикалы кумола с константой скорости $k_7 = 8.3 \times 10^4$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ и стехиометрическим коэффициентом около 0.8 (303 К) [2]. При изучении ингибированного аскорбиновой кислотой окисления метиллинолеата показано, что $f = 1$ [1]. Снижение параметра f объясняется образованием $\text{HO}_2^\bullet$ -радикала в ходе окисления аскорбиновой кислоты по реакциям (VII), (VIII) [2, 11]:



С ростом концентрации аскорбиновой кислоты выше 1.4×10^{-4} моль/л длительность индукци-

онного периода снижается, а скорость окисления ТГФ увеличивается (табл. 3). Предположительно это можно объяснить возрастанием скорости образования $\text{Asc}^\bullet$ и расходования AscH по реакции (VIII). Аналогичную зависимость наблюдали авторы работ [3, 11].

Таблица 3. Зависимость скорости окисления тетрагидрофурана и длительности индукционного периода от концентрации аскорбиновой кислоты*

[AscH] $\times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л $^{-1}$ с $^{-1}$	τ , с
0	9.1	0
3.2	6.0	1330
5.7	2.9	1740
7.1	2.0	2200
14.2	1.1	5470
14.2	1.5	5200
32.3	2.4	6430
51.4	5.2	3410

* Условия реакции: $w_i = 1.5 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$ с $^{-1}$, [ТГФ] = 10.5 моль/л, 309 К.

Радикально-цепное окисление тетрагидрофурана, ингибированное аскорбиновой кислотой и α -токоферолом

В модельной системе радикально-цепного окисления метиллинолеата было установлено, что витамин С реагирует с радикалом, образованным из витамина Е, восстанавливая α -токоферол [1, 12]. В связи с этим рассмотрено влияние аскорбиновой кислоты на ингибированное α -токоферолом радикально-цепное окисление ТГФ. В этих условиях найдена зависимость скорости окисления (w) и длительности индукционного

Таблица 4. Влияние аскорбиновой кислоты на длительность индукционного периода и скорость ингибированного α -токоферолом окисления тетрагидрофурана*

$[\text{AscH}] \times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ , с	f_{AscH}^{**}	$k_7 \times 10^5$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	3.2	2480	***	2.2
2.8	2.1	2800	0.3	3.1
4.3	2.2	3670	0.5	1.9
5.7	1.2	3840	0.4	1.6
7.1	1.1	4500	0.5	2.3
11.3	0.9	6910	0.6	2.9

* Условия реакции: $w_i = 1.5 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, $[\text{ТГФ}] = 10.5$ моль/л, $[\alpha\text{-токоферол}] = 1.7 \times 10^{-5}$ моль/л, 309 К.

** Рассчитано по уравнению (6).

** Опыт проводили в отсутствие аскорбиновой кислоты.

периода (τ) от концентрации аскорбиновой кислоты. В табл. 4 приведены полученные результаты. Константу скорости k_7 рассчитывали, применяя уравнение (3).

При совместном присутствии α -токоферола и аскорбиновой кислоты в процессе радикально-цепного окисления ТГФ длительность индукционного периода увеличивается и численно равна сумме индукционных периодов α -токоферола и аскорбиновой кислоты, рассчитанных по уравнению (2) в предположении, что параметр f составляет 2 для α -токоферола и 0.6 для аскорбиновой кислоты. Константа скорости ингибирования k_7 , измеренная при совместном присутствии обоих ингибиторов, равна $(2.5 \pm 0.5) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹. Согласно литературным данным, когда ТосН и витамин С присутствуют в растворе в одинаковых количествах, пероксильные радикалы будут взаимодействовать сначала с первым ингибитором с образованием α -токофероксильного радикала, который немедленно реагирует с витамином С с константой скорости 10^6 л моль⁻¹ с⁻¹ [1, 12]. Полученное нами значение константы скорости ингибирования такое же, как в этой же системе в отсутствие аскорбиновой кислоты. Это говорит о том, что пероксильные радикалы гибнут по реакции с α -токоферолом. Для AscH вычислено $f_{\text{AscH}} = (0.4 \pm 0.1)$ в соответствии с уравнением (6) [12] (табл. 4):

$$f_{\text{AscH}} = w_i(\tau_{\text{ТосН} + \text{AscH}} - \tau_{\text{ТосН}}) / [\text{AscH}]. \quad (6)$$

Найденное значение f_{AscH} свидетельствует о том, что реакции (VII) и (VIII) также вносят свой вклад в механизм процесса.

После выхода из индукционного периода скорость окисления ТГФ становится такой же, как до введения ингибиторов. Это означает, что оба ингибитора израсходованы. Отсюда можно предположить, что основная стадия ингибирования — реакция α -токоферола с $\text{RO}_2^\bullet$ -радикалами. Увеличение длительности индукционного периода происходит

вследствие восстановления α -токоферола молекулой аскорбиновой кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В модельной системе радикально-цепного окисления тетрагидрофурана подобраны условия, при которых возможно проводить количественную оценку антиоксидантной активности как липид-, так и водорастворимых ингибиторов. Впервые измерена константа скорости реакции пероксильного радикала с α -токоферолом и аскорбиновой кислотой в системе тетрагидрофуран : вода. Рассмотрено влияние аскорбиновой кислоты на эффективную константу скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с α -токоферолом. Установлено, что при совместном присутствии этих соединений пероксильные радикалы гибнут по реакции с α -токоферолом. Аскорбиновая кислота участвует в регенерации α -токофероксильного радикала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме “Реакционная способность молекул, содержащих активный кислород в процессах окисления органических соединений”, рег. № НИОКТР 122031400201-0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niki E., Saito T., Kawakami A., Kamiya Y. // J. Biol. Chem. 1984. V. 259. № 7. P. 4177.
2. Amorati R., Pedulli G.F., Valgimigli L. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. № 10. P. 3792.

3. Грабовский С.А., Грабовская Ю.С., Антипин А.В., Кабальнова Н.Н. // Вестник Башкирского университета. 2019. Т. 24. № 4. С. 830.
4. Amorati R., Baschieri A., Morroni G., Gambino R., Valgimigli L. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 23. P. 7924.
5. Якупова Л.Р., Насибуллина Р.А., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 2. С. 173. (Yakupova L.R., Nasibullina R.A., Safiullin R.L. // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 2. P. 154.)
6. Якупова Л.Р., Проскуряков С.Г., Зарипов Р.Н., Рамеев Ш.Р., Сафиуллин Р.Л. // Бутлеров. сообщ. 2011. Т. 28. № 19. С. 71.
7. Зарипов Р.Н., Сафиуллин Р.Л., Рамеев Ш.Р., Ахуннов И.Р., Комиссаров В.Д. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 5. С. 1086. (Zaripov R.N., Safiullin R.L., Rameev Sh.R., Akhunov I.R., Komissarov V.D. // Kinet. Catal., 1990. V. 31. № 5. P. 1086.)
8. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxdants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005. 981 с.
9. Мокина Н.Я., Савушкин Р.В., Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю. // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 4. С. 346.
10. Якупова Л.Р., Диниахметова Д.Р., Сахаутдинов И.М., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 5. С. 543. (Yakupova L.R., Diniakhmetova D.R., Sakhautdinov I.M., Safiullin R.L. // Kinet. Catal., 2022, V. 63. № 5. P. 463.)
11. Варданын Р.Л., Варданын Л.Р., Айрапетян С.А., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. // Химия растительного сырья. 2015. № 1. С. 113.
12. Amorati R., Ferroni F., Lucarini M., Pedulli G.F., Valgimigli L. // J. Org. Chem. 2002. V. 67. № 26. P. 9295.

The Radical-Chain Oxidation of Tetrahydrofuran Inhibited by Tocopherol and Ascorbic Acid

L. R. Yakupova^{1, *}, A. R. Migranov¹, R. A. Nasibullina¹, and R. L. Safiullin¹

¹Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center,
Russian Academy of Sciences, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia

*e-mail: stargar@inbox.ru

The effect of ascorbic acid and α -tocopherol on the radical chain oxidation of tetrahydrofuran was studied at a temperature of 309 K. The reaction was initiated by 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile. The process rate was monitored by the oxygen absorption. The rate constant of the tetrahydrofuran peroxy radical reaction with α -tocopherol were measured $k_7 = (2.9 \pm 0.6) \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The effect of an aqueous solution ascorbic acid on the oxidation rate of tetrahydrofuran was studied. The rate constant of the tetrahydrofuran peroxy radical reaction with ascorbic acid were measured $k_7 = (10.2 \pm 1.0) \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The effect of ascorbic acid on the tetrahydrofuran oxidation inhibited by α -tocopherol is considered. It has been shown that when both inhibitors are used together, the induction period is equal to the sum of the induction periods of individual compounds. The effective inhibition rate constant in this case is equal to $k_7 = (2.5 \pm 0.5) \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Keywords: radical chain oxidation, tetrahydrofuran, 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, ascorbic acid, α -tocopherol, reaction rate constant, induction period

УДК 547.546.98:541.128

РАЗЛИЧИЕ ЛИНЕЙНОГО И НЕЛИНЕЙНОГО (КООПЕРАТИВНОГО) МЕХАНИЗМОВ АКТИВАЦИИ СУБСТРАТОВ В “БЕЗЛИГАНДНЫХ” “БЕЗМЕДНЫХ” УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ

© 2023 г. Е. В. Ларина^а, А. А. Курохтина^а, Н. А. Лагода^а, А. Ф. Шмидт^{а, *}

^аФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 05.03.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 03.05.2023 г.

В работе представлены результаты сравнительного исследования дифференциальной селективности реакции Соногаширы с парой конкурирующих арилацетиленов в т.н. “безлигандных” “безмедных” условиях при варьировании природы и концентрации общих для конкурирующих субстратов арилгалогенидов и основания. Изменение величины дифференциальной селективности, обнаруженное при варьировании природы арилгалогенидов, согласуется с тем, что активация арилгалогенида и арилацетилена осуществляется последовательно по линейному с точки зрения химической кинетики механизму. Обнаруженное отсутствие влияния природы и концентрации основания на селективность реакции в условиях конкуренции арилацетиленов указывает на практически необратимую стадию их активации.

Ключевые слова: реакция Соногаширы, “безмедный” “безлигандный” катализ, палладий, механизм, кинетика, дифференциальная селективность

DOI: 10.31857/S0453881123060102, **EDN:** KUKDLB

ВВЕДЕНИЕ

Реакции сочетания, катализируемые палладием, представляют собой мощный синтетический метод образования новых С–С-связей и на сегодняшний день стали незаменимым инструментом в современном органическом синтезе, в академических лабораториях и промышленном производстве [1]. Перекрестное сочетание арилгалогенидов с алкинами в присутствии палладия, известное как реакция Соногаширы, – широко используемый на практике способ получения различных фармацевтических препаратов, полимерных продуктов с заданными свойствами, сложных молекул, обладающих биологической активностью, а также наноматериалов [2–4]. Наиболее распространенный вариант проведения этого процесса предполагает применение в качестве сокатализатора соединений Cu(I) (до 10% от количества участвующих в реакции субстратов) [5]. В таких каталитических системах комбинация солей меди с алкином приводит к формированию промежуточного ацетиленида меди, который впоследствии вступает в

реакцию трансметаллирования с палладиевым центром, что ведет к образованию дизамещенных арилацетиленов. Однако использование добавок меди нежелательно вследствие токсичности, а также из-за усложнения процедуры очистки получаемых продуктов [6]. Кроме того, в таких условиях интенсифицируется протекание побочного окислительного гомосочетания алкина по типу Глазера с формированием 1,3-диинов [7], что снижает выход целевых продуктов перекрестного сочетания.

Имеется достаточно большое количество примеров реализации и т.н. “безмедного” варианта кросс-сочетания, который, тем не менее, в подавляющем большинстве случаев требует введения добавок сильных органических (в частности, фосфиновых, аминовых или карбеновых) лигандов (см, например, [8–10]). Кроме того, очень распространенным является вариант с одновременным добавлением меди и фосфина/амин [5, 11]. На наш взгляд, наиболее оптимальными с точки зрения практического использования являются т.н. “безлигандные” каталитические системы, не предполагающие присутствия добавок сильных донорных органических лигандов (фосфинов, аминов, карбенов и т.д.), и, следовательно, более доступные и при этом не требующие усложнения эксперимен-

¹ Сокращения и обозначения: ДМФА – *N,N*-диметилформамид, ДС – дифференциальная селективность, ТБАА – ацетат тетрабутиламмония.

тальных процедур (тщательной осушки реагентов, отсутствия кислорода воздуха, очистки продуктов). В настоящее время число примеров успешного применения “безлигандных” “безмедных” систем для эффективного проведения реакции Соногаширы достаточно ограничено [12–15].

Несмотря на то, что первые сообщения о реализации “безмедного” варианта реакции Соногаширы датируются 1975 г. [16, 17], механизм каталитического цикла образования продукта реакции остается неясным. Согласно имеющимся литературным данным, в “безмедных” условиях реакции Соногаширы [18, 19] наиболее общепринятый вариант образования дизамещенного алкина предполагает последовательную активацию сочетающихся арилгалогенида и арилацетилена одним активным палладиевым центром, т.е. по линейному с точки зрения химической кинетики механизму (схема 1а). Ранее предполагалось, что применение соединений меди необходимо для активации алкина, который только после активации медным сокатализатором способен вступать в реакцию с активированным палладием арилгалогенидом [5]. Такой механизм, подразумевающий активацию двух сочетающихся субстратов различными типами каталитически активных со-

единений (в данном случае меди и палладия) в двух сопряженных каталитических циклах, получил название кооперативного катализа. При этом его реализация не обязательно требует присутствия двух отличных друг от друга по природе металлов. В недавно опубликованных работах [10, 20, 21] были приведены результаты, позволяющие предположить, что при использовании каталитических систем без добавок соединений меди активация алкина и арилгалогенида может осуществляться различными соединениями палладия в двух отдельных сопряженных каталитических циклах (схема 1б). Доказательства реализации подобного кооперативного механизма катализа в родственных реакциях кросс-сочетания Мицорюки–Хека и Сузуки–Мияуры были получены нами ранее при исследовании закономерностей дифференциальной селективности (ДС) в условиях конкуренции пары субстратов [22–24]. Таким образом, гипотеза о протекании катализа реакции Соногаширы в “безмедных” условиях путем активации сочетающихся арилгалогенида и арилацетилена отличными друг от друга типами палладиевых частиц в сосуществующих каталитических циклах (схема 1б) не является в этом смысле уникальной.

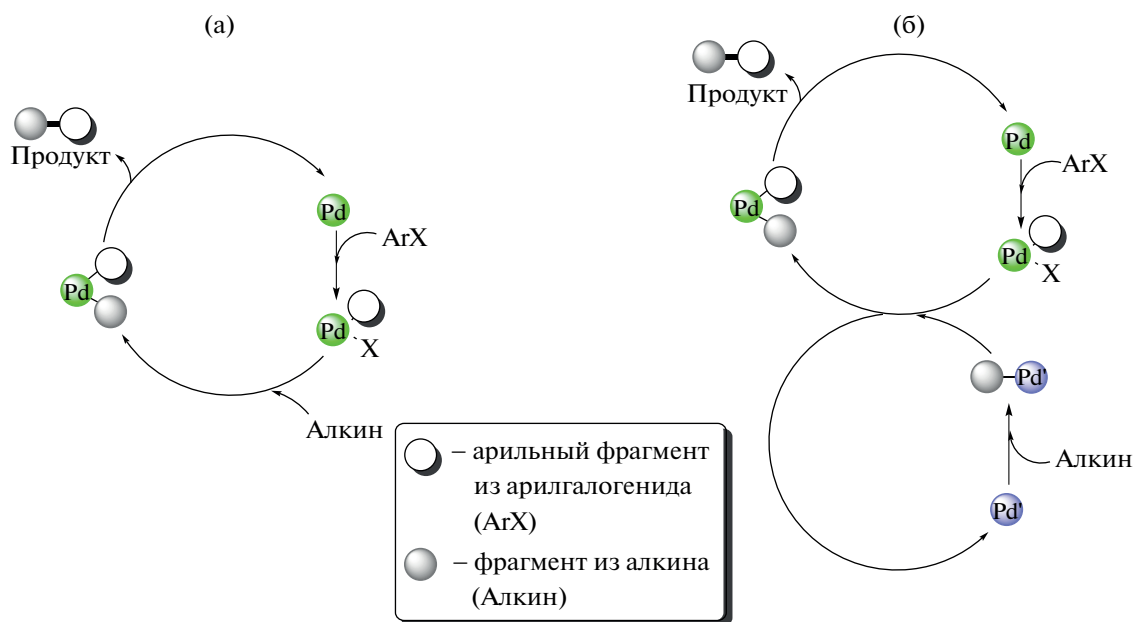


Схема 1. Механизм “безмедного” варианта реакции Соногаширы в предположении линейного (а) и нелинейного (кооперативного) (б) механизмов образования продуктов (лиганды при палладии опущены).

Нужно отметить, что формулировка гипотезы механизма любой каталитической реакции невозможна только на основании данных о составе и строении обнаруженных компонентов реакционной смеси при использовании *ex situ* и/или *in situ* методов детектирования. Сам по себе факт обнаружения того или иного соединения в усло-

виях реакции не дает никакой информации о его роли в катализе. Для того, чтобы сделать надежные выводы о каталитической активности или неактивности какого-либо детектированного соединения необходимо установление временных зависимостей концентрации таких частиц и сопоставление их с аналогичными зависимостями

расходования субстратов и/или накопления продуктов. Насколько нам известно, примеры использования таких данных для подтверждения или опровержения гипотезы кооперативного катализа реакции Соногаширы в литературе отсутствуют. В связи с этим установление механизма активации субстратов и образования целевого продукта в “безлигандных” “безмедных” условиях реакции Соногаширы является актуальной задачей. В настоящей работе представлены результаты исследования механизма превращения субстратов в условиях “безмедного” “безлигандного” варианта реакции Соногаширы с проверкой возможности протекания реакции по кооперативному механизму.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили без использования инертной атмосферы. Отбираемые пробы реакционной смеси анализировали на газожидкостном хроматографе Кристалл 5000.2 (“Хроматэк”, Россия, ДИП, колонка НР-5 15 м) и хромато-масс-спектрометре GC-MS QP-2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония) с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации — 70 эВ, колонка GsBP-5MS размером 0.25 мкм × 0.25 мм × 30 м, газ-носитель — гелий) с программированным нагревом от 110 до 260°C. Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05). Значения аналитических выходов продуктов определяли методом внутреннего стандарта (нафталин) с применением экспериментальных и расчетных факторов отклика, определяемых по аутентичным образцам и по уравнениям ма-

териального баланса реакции соответственно. Материальный баланс реакции рассчитывали в каждой пробе реакционной смеси с учетом количества израсходовавшихся субстратов и образовавшихся в результате реакции целевых продуктов — дизамещенных арилацетиленов (толанов) **1a**, **16** (суммарный выход 9–82% от теоретически возможного), а также побочных 1,3-диенов **2a–2в** (суммарный выход 2–25%, высокие выходы наблюдались в условиях, когда основная реакция образования дизамещенных арилацетиленов практически не протекала) (схема 2). Отклонения баланса от теоретического значения не превышали 5%. Образование 1,3-диенов типа **2** в количествах, превосходящих стехиометрические по палладию, требует реокисления палладия, которое в условиях реакции, наиболее вероятно, происходит путем взаимодействия с присутствующим в реакторе кислородом воздуха. Проведение реакции в атмосфере аргона приводило к резкому снижению выходов продуктов окисления до 3%, что примерно эквивалентно количеству палладия в реакции.

Для оценки воспроизводимости каждый эксперимент выполняли 3 раза. Математическую обработку кинетических данных и построение фазовых траекторий осуществляли с помощью средств программы “Microsoft Excel 2007” [25]. Для построения фазовых траекторий использовали полиномиальную аппроксимацию экспериментальных данных, позволяющую установить совпадение/несовпадение фазовых траекторий при варьировании условий проведения реакции.

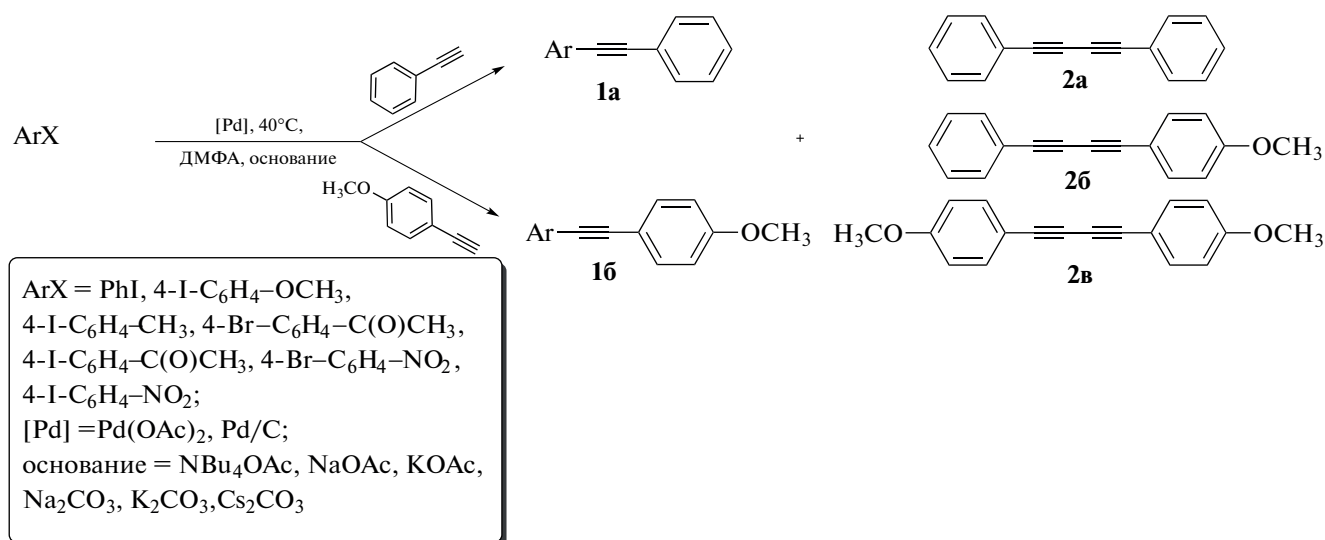


Схема 2. Реакция Соногаширы с конкурирующими арилацетиленами в “безлигандных” “безмедных” условиях.

Каталитические эксперименты

В конкурентной реакции Соногаширы конкурирующие фенилацетилен и 4-этиниланизол (по 0.495 ммоль каждого), арилгалогенид (1 ммоль, если не указано иное) и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (0.6 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 3 мл *N,N*-диметилформамида (ДМФА). Полученный раствор вводили в стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитным мешалником, содержащий ацетат тетрабутиламмония (ТБАА) (1.5 ммоль, если не указано иное) в качестве основания и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ либо 4% Pd/C (0.02 ммоль) в качестве предшественника катализатора. Далее начинали реакцию, помещая реактор в предварительно нагретую до 40°C масляную баню при перемешивании (480 об./мин). Пробы реакционной смеси периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой, для хроматографического анализа 100 мкл пробы реакционного раствора экстрагировали 100 мкл смеси толуол/вода (1/1). Продолжительность реакции составляла 1–3 ч.

В качестве общего реагента для конкурирующих арилацетиленов использовали следующие арилгалогениды: иодбензол (0.495–1.98 ммоль), 4-иоданизол (1 ммоль), 4-иодтолуол (1 ммоль), 4-бромацетофенон (1 ммоль), 4-иодацетофенон (1 ммоль), 4-бромнитробензол (1 ммоль), 4-иоднитробензол (1 ммоль).

В экспериментах с варьированием природы основания использовали следующие реагенты: ТБАА (0.75–3 ммоль), NaOAc (1.5 ммоль), KOAc (1.5 ммоль), Na_2CO_3 (1.5 ммоль), K_2CO_3 (1.5 ммоль), Cs_2CO_3 (1.5 ммоль).

Приготовление катализаторов

Для получения 4% Pd/C к 20 мл толуола добавляли 1 г углеродного материала (“Сибунит” [26], фракция 0.2–0.25 мм) и ацетат палладия в количестве, соответствующем 4 мас. % (0.09 г.). Перемешивали в течение 30 мин при температуре 90–99°C. Полноту адсорбции ацетата палладия углем контролировали по интенсивности поглощения в растворе при 300 нм. Для формирования на поверхности угля наноразмерных частиц металлического палладия к раствору добавляли 0.04 мл муравьиной кислоты и перемешивали еще 20 мин. Полученный катализатор отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нет сомнений, что проведение кинетических исследований – это необходимый этап дискри-

минации возможных гипотез механизмов протекания сложных каталитических реакций [27–30]. Одним из возможных вариантов осуществления таких исследований является нахождение не традиционных закономерностей каталитической активности (скорости реакции), а закономерностей дифференциальной селективности (ДС) реакции. Ранее на примере реакций кросс-сочетания нами было показано, что такой подход является эффективным для установления свойств стадий активации субстратов в каталитическом цикле (обратимая/необратимая, быстрая/медленная) [30–32], а также для различения гипотез линейного и нелинейного с кинетической точки зрения механизма таких стадий [22–24]. Важнейшим преимуществом исследования ДС является то, что в отличие от каталитической активности, определяемой по скорости каталитической реакции, она не зависит от концентрации каталитически активных частиц, а обусловлена только их природой [30]. Поэтому любое изменение ДС, возникающее при направленном варьировании условий проведения процесса, не может быть связано с изменением концентрации активных частиц, и однозначно указывает на смену природы активного катализатора. Поскольку, в отличие от скорости реакции, величина ДС определяется сравнительно небольшим набором селективностьопределяющих стадий, входящих в т.н. узел сопряжения конкурирующих реакций [32, 33], анализ ее возможных изменений позволяет исследовать характер именно этих отдельных (селективностьопределяющих) стадий вне зависимости от сложности каталитического процесса в целом. В частности, такой подход нивелирует влияние процессов формирования–деактивации катализатора, обуславливающих динамику изменений его количества, обычно не поддающуюся экспериментальному наблюдению.

В качестве параметра, характеризующего величину ДС в условиях конкуренции двух субстратов, удобно использовать отношение скоростей их расходования или накопления соответствующих продуктов [30]. Такое определение ДС, применяемое далее в настоящей работе, отличается от общепринятого, под которым понимается отношение скорости расходования реагента в реакции образования данного продукта (r_{p1}) к общей скорости превращения реагента во все продукты ($r_{p1} + \dots + r_{pn}$). Тем не менее, ДС, находимые этими двумя способами, оказываются однозначно связанными между собой (1). Так, для случая двух продуктов P_1 и P_2 , образующихся из двух конкурирующих субстратов в реакциях с одинаковой стехиометрией, ДС:

$$\begin{aligned}
 \text{ДС} &= \frac{r_{\text{P1}}}{r_{\text{P1}} + r_{\text{P2}}} = \frac{1}{1 + r_{\text{P2}}/r_{\text{P1}}}, \\
 \frac{r_{\text{P2}}}{r_{\text{P1}}} &= \frac{d[\text{P2}]/dt}{d[\text{P1}]/dt} = \frac{d[\text{P2}]}{d[\text{P1}]} = \frac{1 - \text{ДС}}{\text{ДС}}.
 \end{aligned}
 \quad (1)$$

Анализируя две простейшие схемы линейного и кооперативного механизмов катализа (схема 3), можно прийти к выводу, что ДС по конкурирующим алкинам будет определяться природой общего интермедиата, с которым происходит взаимодействие в стадии их конкуренции. Согласно общепринятой схеме реакции Соногаширы, в случае линейного механизма алкины взаимодействуют с σ -арильным комплексом типа ArPdX (схема 3а, стадии 1, 2), образующимся в результате активации арилгалогенида палладиевым катализатором. В случае кооперативного механизма конкурирующие алкины реагируют с некоторым соединением Pd' (схема 3б, стадии 3, 4), не участвующим в превращении арилгалогенида. Таким образом, анализ закономерностей ДС при варьи-

ровании условий реакции, способных привести к изменению общего для конкурирующих алкинов интермедиата, дает возможность различения двух гипотез активации субстратов (схема 3а и 3б). Самым очевидным способом направленного воздействия на природу общего интермедиата является смена природы арильного заместителя в общем для конкурирующих алкинов арилгалогениде. В случае линейной последовательности стадий активации субстратов природа общего интермедиата изменится вследствие вхождения арильного заместителя в состав σ -арильного комплекса типа ArPdX . Следовательно, при взаимодействии этого интермедиата с конкурирующими алкинами (схема 3а, стадии 1, 2) должна поменяться и селективность реакции. В противоположность этому, в кооперативном маршруте природа арильного заместителя арилгалогенида формально не окажет никакого влияния на природу общего интермедиата Pd' (схема 3б, стадии 3, 4), и селективность должна оставаться неизменной.

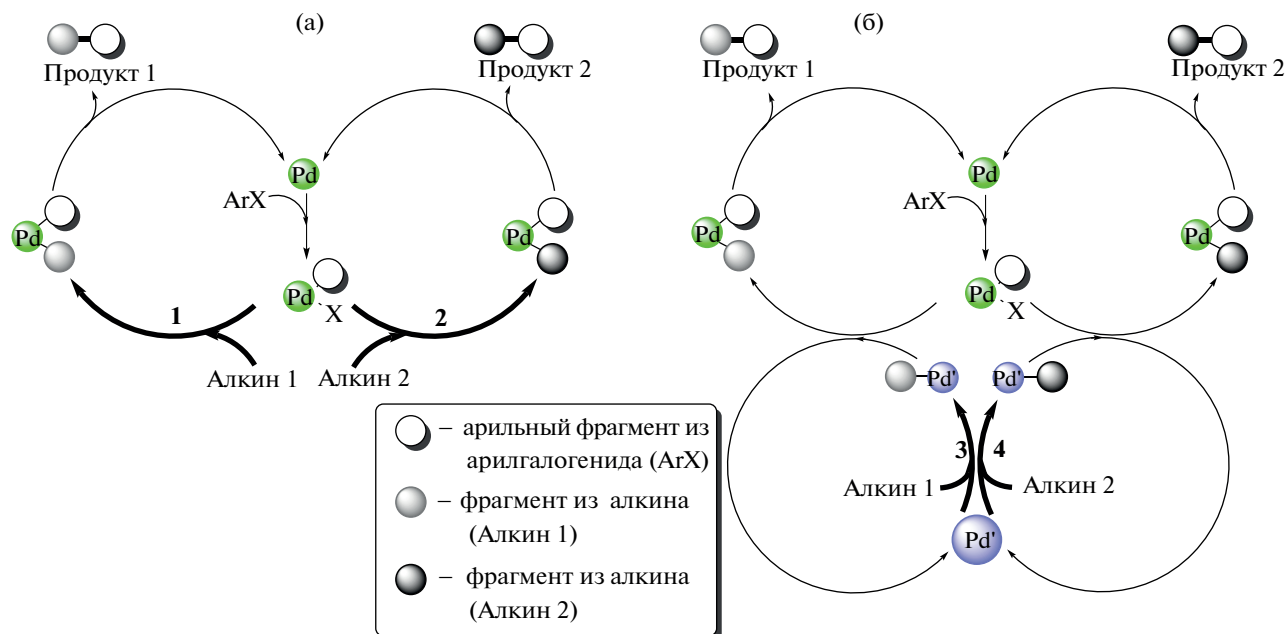


Схема 3. Механизм “безмедного” варианта реакции Соногаширы с двумя конкурирующими алкинами в приближении линейного (а) и нелинейного (кооперативного) (б) механизмов образования продуктов (лиганды при палладии опущены).

Рассмотрим ситуацию, соответствующую общепринятому в настоящий момент линейному механизму катализа “безмедного” варианта реакции Соногаширы [18, 19], когда два однотипных арилацетилена взаимодействуют с продуктом окислительного присоединения арилгалогенида типа ArPdX (интермедиат **X2** на схеме 4). В таком случае за окислительным присоединением следует

стадия с конкуренцией арилацетиленов и формированием интермедиатов **X3** и **X5** (схема 4) с последующим образованием σ -связи между продуктом активации арилгалогенида ArPdX и молекулой арилацетилена путем переноса протона на основание. Образование продуктов реакции происходит в результате восстановительного элиминирования $\text{Pd}(0)$.

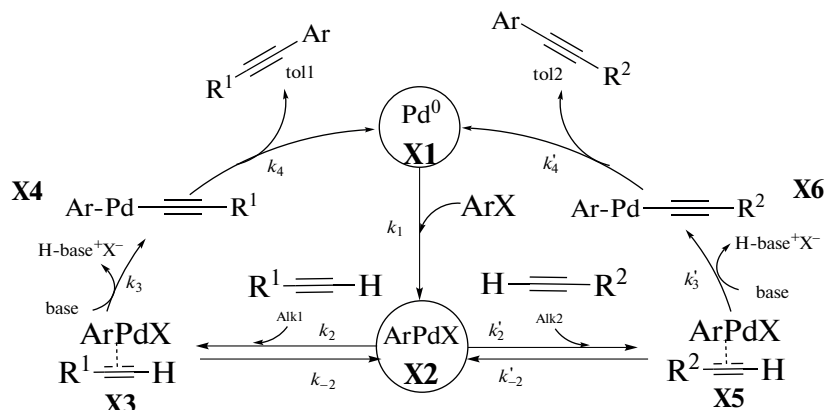


Схема 4. Образование продуктов “безмедной” реакции Соногаширы (толанов tol1, tol2) в результате превращения двух конкурирующих алкинов (Alk1 и Alk2) и арилгалогенида (ArX) в качестве общего реагента в рамках модели линейного (некооперативного) механизма.

Используя метод квазистационарных концентраций, в рамках гипотезы линейного механизма катализа (схема 4) можно получить уравнение, описывающее отношение скоростей образования продуктов tol1 и tol2 из конкурирующих арилацетиленов Alk1 и Alk2 (2):

$$\frac{r_{\text{tol1}}}{r_{\text{tol2}}} = \left(\frac{k_3 k_2}{k'_3 k'_2} \right) \left(\frac{k_{-2} + k'_3 [\text{base}]}{k_{-2} + k_3 [\text{base}]} \right) \frac{[\text{Alk1}]}{[\text{Alk2}]} \quad (2)$$

В такой ситуации отношение скоростей конкурирующих реакций будет зависеть от природы общего арилгалогенида (через константы k_2, k_{-2}, k_3 и k'_2, k_{-2}, k'_3), а также от природы (через k_3 и k'_3) и концентрации используемого в реакции основания.

В случае квазиравновесия стадий с участием конкурирующих алкинов, что с математической точки зрения означает реализацию условий $k_{-2} \gg k_3 [\text{base}]$; $k'_{-2} \gg k'_3 [\text{base}]$, отношение скоростей опишется следующим уравнением:

$$\frac{r_{\text{tol1}}}{r_{\text{tol2}}} = \left(\frac{k_3 K_2}{k'_3 K'_2} \right) \frac{[\text{Alk1}]}{[\text{Alk2}]}, \quad (3)$$

где K_2 и K'_2 — константы равновесия стадий с участием конкурирующих арилацетиленов.

Таким образом, отношение скоростей конкурирующих реакций будет зависеть от природы основания (через k_3 и k'_3), но не от его концентрации, а также от природы общего для конкурирующих алкинов интермедиата ArPdX (через K_2 и K'_2) и, следовательно, от природы общего арилгалогенида.

Если стадии с участием арилацетиленов протекают практически необратимо, т.е. реализуются

условия $k_{-2} \ll k_3 [\text{base}]$; $k'_{-2} \ll k'_3 [\text{base}]$, отношение скоростей будет описываться уравнением (4):

$$\frac{r_{\text{tol1}}}{r_{\text{tol2}}} = \frac{k_2 [\text{Alk1}]}{k'_2 [\text{Alk2}]} \quad (4)$$

В этом случае отношение скоростей образования соответствующих продуктов будет зависеть только от соотношения концентраций конкурирующих алкинов и констант скоростей k_2 и k'_2 , определяемых в том числе природой общего арилгалогенида. Таким образом, вне зависимости от характера стадий с участием арилацетиленов (обратимые, квазиравновесные, или необратимые), отношение скоростей конкурирующих реакций в случае реализации линейного механизма катализа всегда будет обусловлено природой общего арилгалогенида.

Механизм активации субстратов в “безмедном” варианте реакции Соногаширы в рамках “кооперативной” гипотезы может быть аналогичным тому, что предполагается для медьсодержащих каталитических систем [5, 9]. В таком случае активация арилгалогенида, так же, как и в общепринятом линейном механизме, осуществляется в стадии его окислительного присоединения к комплексам $\text{Pd}(0)$, а активация арилацетилена — в результате взаимодействия с соединением $\text{Pd}(II)$ [9, 21, 34]. Гипотеза активации алкина и арилгалогенида различными соединениями палладия в двух отдельных сопряженных каталитических циклах в условиях использования каталитических систем без добавок соединений меди была предположена в недавно опубликованных работах [10, 20].

Для описания величины ДС по конкурирующим арилацетиленам в приближении нелинейного (кооперативного) механизма образования толанов рассмотрим схему 5.

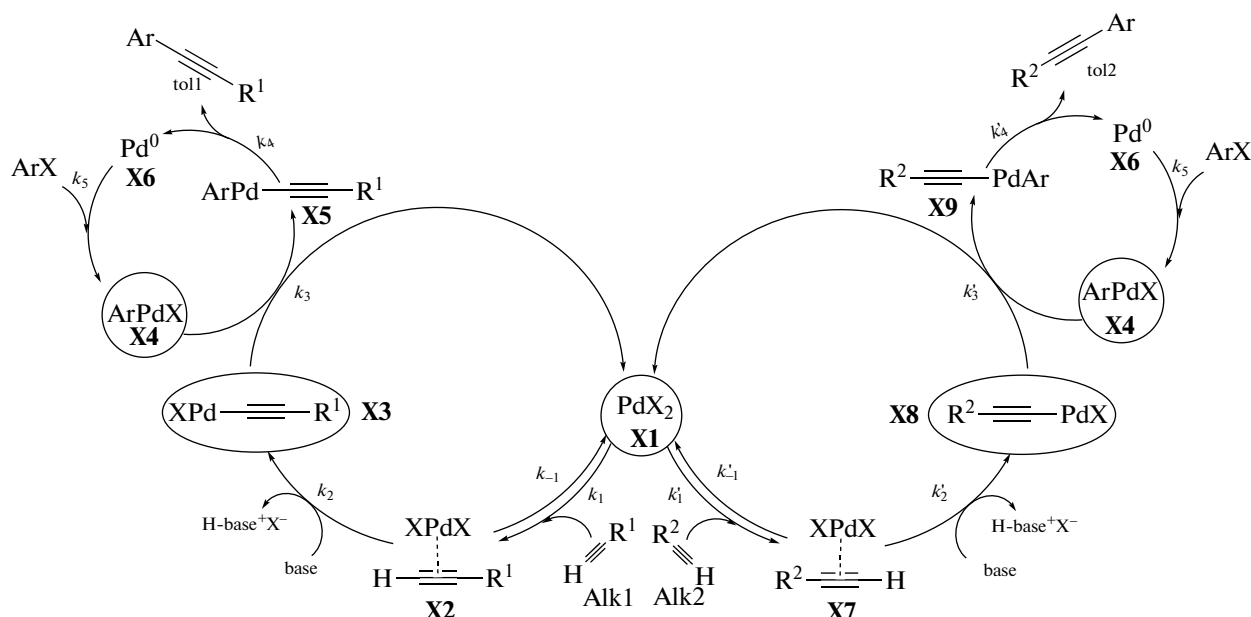


Схема 5. Образование продуктов “безмедной” реакции Соногаширы (толанов tol1, tol2) в результате превращения двух конкурирующих алкинов (Alk1 и Alk2) и арилгалогенида (ArX) в качестве общего реагента в рамках модели нелинейного (кооперативного) механизма.

В этом случае отношение скоростей образования соответствующих толанов, полученное в приближении метода квазистационарных концентраций, будет выражаться следующим образом:

$$\frac{r_{\text{tol1}}}{r_{\text{tol2}}} = \left(\frac{k_2 k_1}{k'_2 k'_1} \right) \left(\frac{k'_{-1} + k'_2 [\text{base}]}{k_{-1} + k_2 [\text{base}]} \right) \frac{[\text{Alk1}]}{[\text{Alk2}]} \quad (5)$$

Как следует из уравнения (5), в случае реализации квазистационарности концентраций интермедиатов каталитических циклов (схема 5) отношение скоростей накопления толанов из конкурирующих арилацетиленов не зависит от природы и концентрации общего арилгалогенида, активация которого палладием протекает в дополнительном цикле, и проявляет чувствительность только к природе общего интермедиата PdX_2 , концентрации и природе (через константы k_2 , k'_2) основания, а также к отношению концентраций этих субстратов.

В случае квазиравновесия стадий с участием конкурирующих арилацетиленов, когда $k_{-1} \gg k_2 [\text{base}]$; $k'_{-1} \gg k'_2 [\text{base}]$, отношение скоростей превращения конкурирующих субстратов будет определяться природой основания (через константы k_2 , k'_2):

$$\frac{r_{\text{tol1}}}{r_{\text{tol2}}} = \left(\frac{k_2 k_1}{k'_2 k'_1} \right) \frac{[\text{Alk1}]}{[\text{Alk2}]} \quad (6)$$

Если стадии с участием арилацетиленов практически необратимы ($k_{-1} \ll k_2 [\text{base}]$; $k'_{-1} \ll k'_2 [\text{base}]$):

$$\frac{r_{\text{tol1}}}{r_{\text{tol2}}} = \frac{k_1 [\text{Alk1}]}{k'_1 [\text{Alk2}]} \quad (7)$$

то отношение скоростей будет обусловлено только соотношением концентраций конкурирующих субстратов, и не будет подвержено влиянию природы общего арилгалогенида или основания.

Следовательно, вне зависимости от характера стадий с участием конкурирующих арилацетиленов (обратимая или необратимая), отношение скоростей конкурирующих реакций с их участием в случае реализации кооперативного механизма катализа не будет чувствительно к природе и концентрации общего арилгалогенида, не участвующего, согласно схеме 5, в образовании общего для конкурирующих арилацетиленов интермедиата PdX_2 .

Таким образом, для ответа на вопрос о том, по какому из рассматриваемых механизмов — линейному или кооперативному нелинейному — протекает реакция Соногаширы, необходимо иметь информацию о возможном влиянии на ДС по конкурирующим арилацетиленам природы и концентрации общего арилгалогенида. Кроме того, анализ закономерностей влияния основания на ДС реакции в условиях конкуренции арилацетиленов, как было показано выше, также позволяет получить информацию о характере (обратимая, квазиравновесная, или необратимая) стадии, в которой осуществляется эта конкуренция.

Для качественной и количественной оценки величины ДС ранее было предложено использование так называемых фазовых траекторий реакции, представляющих собой зависимости concentra-

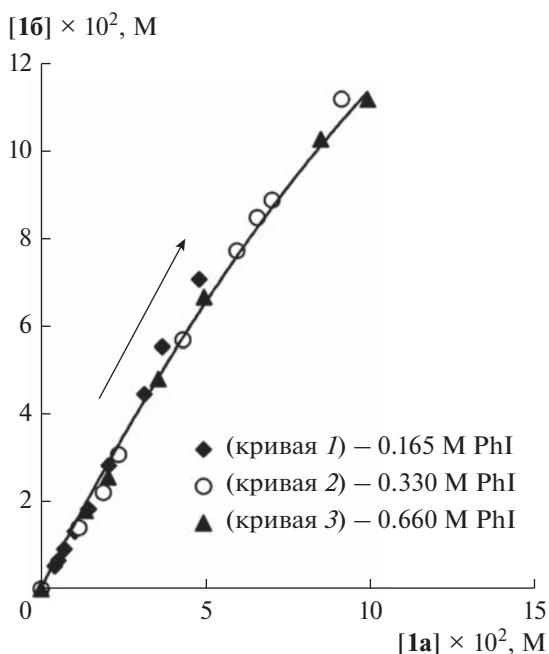


Рис. 1. Фазовые траектории реакции Соногаширы между иодбензолом и конкурирующими арилацетиленами в “безлигандных” “безмедных” условиях (схема 2), построенные по концентрациям толанов, продуктов типа **1**, при варьировании концентрации иодбензола ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.5 М ТБАА, стрелкой показано направление реакции).

ций конкурирующих субстратов либо образующихся из них продуктов друг от друга [30, 32]. Поскольку отношение скоростей двух конкурирующих реакций однозначно связано с величиной ДС (1), совпадение (или, напротив, несовпадение) фазовых траекторий, наклон которых в любой их точке и есть отношение таких скоростей, однозначно указывает на совпадение (или, соответственно, различие) величин ДС. При этом важным преимуществом такого метода оценки ДС является использование первичных интегральных кинетических данных о концентрациях конкурирующих субстратов и/или соответствующих продуктов реакции, которые могут быть получены с помощью доступных методов ГЖХ или ГХ-МС без проведения процедур их дифференцирования.

Для установления закономерностей ДС в качестве пары конкурирующих субстратов были выбраны фенилацетилен и 4-этиниланизол. Реакцию проводили в присутствии “безлигандной” “безмедной” каталитической системы, содержащей $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и ТБАА при 40°C. Такая каталитическая система ранее была предложена в работе [12] и показала свою эффективность для синтеза дизамещенных алкинов с высокой селективностью. Как показал хромато-масс-спектрометрический анализ проб реакционной смеси, в условиях конкурентной реакции наблюдалось образо-

вание дизамещенных арилацетиленов (толанов) **1a** и **1b**, а также 1,3-диинов **2a–2в**, являющихся продуктами побочного окислительного сочетания конкурирующих арилацетиленов (схема 2). Для решения задачи различения линейного и кооперативного механизмов каталитического цикла реакции Соногаширы достаточно построение фазовых траекторий по продуктам ее реакции толанам **1a** и **1b**, формирующимся в основном каталитическом цикле.

Как следует из полученных данных, фазовые траектории, построенные по концентрациям толанов **1a** и **1b**, образующихся из иодбензола и конкурирующих арилацетиленов, при варьировании концентрации иодбензола в широком диапазоне (0.165–0.66 М) оставались неизменными (рис. 1).

В то же время ДС реакции проявляла чувствительность к варьированию природы общего реагента. Вид и форма фазовых траекторий по получающимся из конкурирующих арилацетиленов толанам **1a** и **1b** (рис. 2) зависели от природы арилгалогенида как в случае арилиодидов, так и с применением арилбромидов в качестве общих реагентов. Анализ зависимостей позволяет заключить, что на селективность реакции значительное влияние оказывает реакционная способность арилгалогенида. Так, например, в экспериментах с использованием 4-иодацетифенона и 4-иоднитробензола фазовые траектории практически совпадали (кривые 5 и 7 на рис. 2 соответственно), при этом вклад побочного образования 1,3-диинов в общую конверсию субстратов был минимальным. Переход от более реакционноспособного 4-иоднитробензола к 4-бромнитробензолу сопровождался падением скорости расходования арилгалогенида более чем в 5 раз, а также снижением выходов дизамещенных арилацетиленов и увеличением вклада побочного образования 1,3-диинов в превращение конкурирующих арилацетиленов. В данном случае фазовые траектории были различными. Это говорит о том, что селективность реакции Соногаширы зависит от природы общего арилгалогенида (кривые 6 и 7 на рис. 2). Таким образом, экспериментально зафиксированный факт влияния природы арилгалогенида на селективность по толанам (рис. 2) указывает на чувствительность ДС стадии активации арилацетиленов в каталитическом цикле реакции Соногаширы к природе общего арилгалогенида.

Анализируя получаемые результаты, необходимо принимать во внимание то, что, поскольку ДС реакции определяется природой каталитически активных соединений [30], наблюдаемые изменения также могут быть обусловлены варьированием относительного вклада нескольких проявляющих активность форм катализатора в конверсию субстрата. Как известно, в таких динамических системах, как реакции кросс-сочетания, арилга-

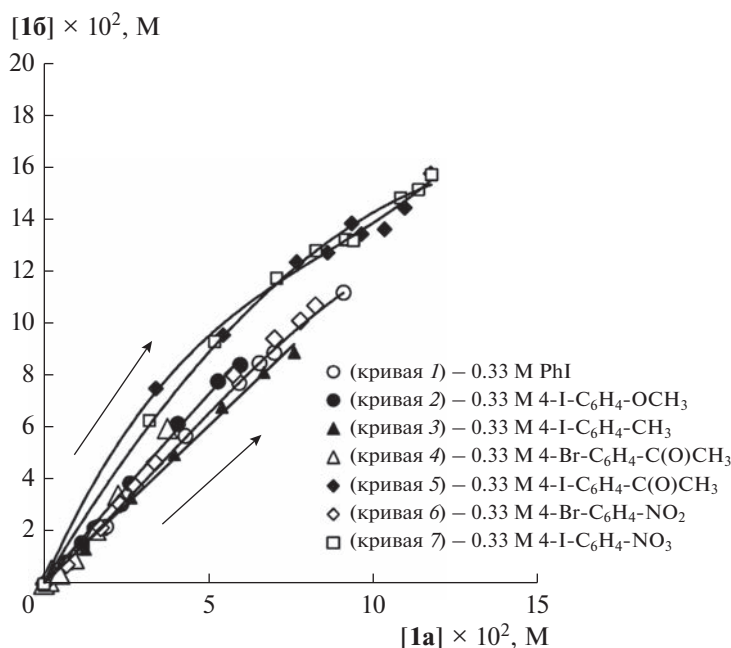


Рис. 2. Фазовые траектории реакции Соногаширы с конкурирующими арилацетиленами в “безлигандных” “безмедных” условиях (схема 2), построенные по концентрациям толанов, продуктов типа **1**, при варьировании природы арилгалогенида (Pd(OAc)₂, 0.5 М ТБАА, стрелкой показано направление реакции).

логениды участвуют не только в функционировании основного каталитического цикла образования продуктов, но и в процессах за его пределами [35–37], в результате чего способны влиять на перераспределение палладия между различными потенциально активными формами. Таким образом, возможна ситуация, при которой наблюдаемое изменение ДС при варьировании природы арилгалогенида (рис. 2) обусловлено не только сменой природы палладиевого интермедиата AgPdX, являющегося общим для конкурирующих арилацетиленов в рамках гипотезы линейного механизма, но также и изменением относительных вкладов различных (например, растворенных и твердых) форм палладия в общую конверсию субстратов. Массив экспериментальных данных по исследованию реакций кросс-сочетания позволяет уверенно утверждать, что в случае катализа на гетерогенных частицах палладия варьирование природы исходного предшественника катализатора, например, переход от растворимого к гетерогенному нерастворимому, однозначно скажется на наблюдаемом значении ДС реакции вследствие нелинейной кинетики образования гетерогенных частиц металла из растворенных молекулярных комплексов [37–39]. При этом в используемых нами “безлигандных” “безмедных” условиях при варьировании природы предшественника катализатора состав таких молекулярных комплексов палладия в растворе, т.е. стабилизированных эндогенными галогенид-ионами, анионами осно-

вания и/или молекулами растворителя комплексов Pd(0) и Pd(II) [27, 40], не меняется. В конкурентной реакции с иодбензолом при применении растворимого Pd(OAc)₂ и нерастворимого гетерогенного Pd/C ДС реакции, несмотря на существенное падение скорости реакции (более чем в 10 раз), оставалась неизменной (рис. 3, кривые 1 и 2). Аналогичная ситуация наблюдалась и в случае использования в качестве арилирующего агента 4-иоднитробензола — фазовые траектории совпадали при переходе от Pd(OAc)₂ к Pd/C (рис. 3, кривые 3 и 4). Такой результат свидетельствует об истинно гомогенном характере каталитически активных частиц, ответственных за образование дизамещенных арилацетиленов.

Таким образом, изменение ДС реакции при смене природы арилгалогенидов (рис. 2, 3 (кривые 1 и 3, 2 и 4)) не связано с различными вкладами нескольких каталитически активных форм палладия (гетерогенных и гомогенных), поскольку, наиболее вероятно, реакция протекает с участием молекулярных соединений катализатора в растворе по механизму гомогенного катализа, в том числе и при применении твердых предшественников катализатора.

Кроме того, была изучена чувствительность ДС в условиях конкуренции пары арилацетиленов в реакции с иодбензолом к природе и концентрации используемого основания. Поскольку основание не принимает непосредственного участия в стадиях активации арилацетиленов (схемы 4 и 5),

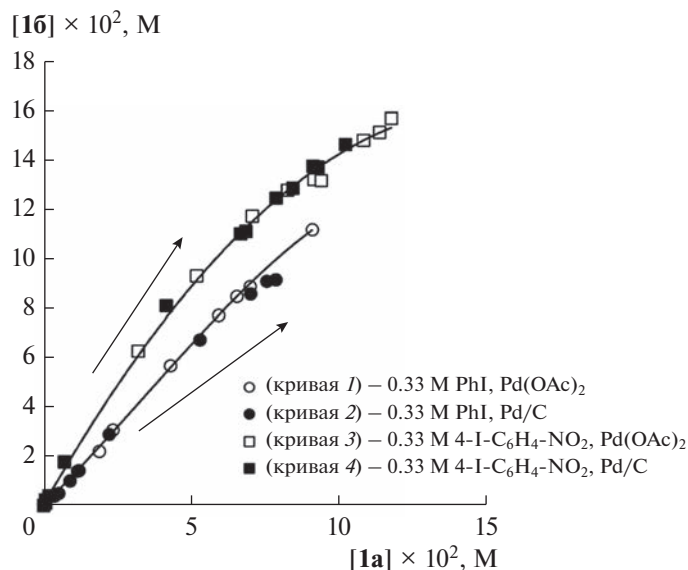


Рис. 3. Фазовые траектории реакции Соногаширы с конкурирующими арилацетиленами в “безлигандных” “безмедных” условиях (схема 2), построенные по концентрациям толанов, продуктов типа **1**, при варьировании природы арилгалогенида и предшественника катализатора $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ или Pd/C , 0.5 М ТБАА, стрелкой показано направление реакции).

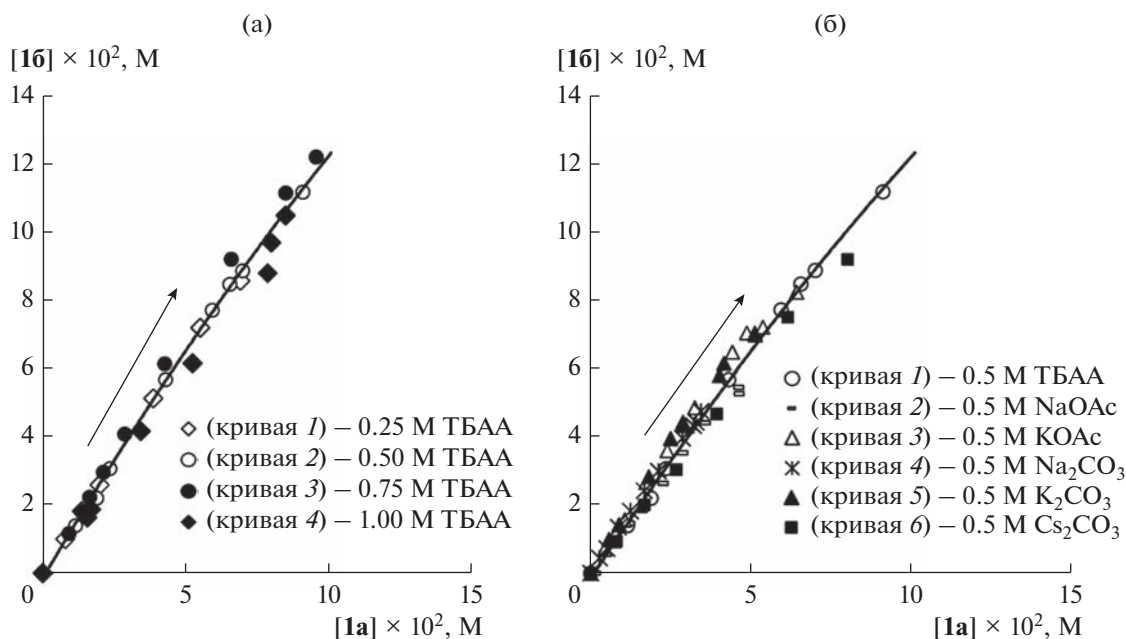


Рис. 4. Фазовые траектории реакции Соногаширы с конкурирующими арилацетиленами в “безлигандных” “безмедных” условиях (схема 2), построенные по концентрациям толанов, продуктов типа **1**, при варьировании концентрации (а) и природы основания (б) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.33 М PhI, стрелкой показано направление реакции).

возможная зависимость ДС от его природы и концентрации может быть обусловлена обратимостью этих стадий. В предельном случае практически полной необратимости стадий активации субстратов ДС реакции будет определяться только самими этими стадиями [32], следовательно,

ни концентрация, ни природа основания не окажут на нее влияния. Данные рассуждения справедливы как для линейного, так и для кооперативного механизмов активации субстратов, согласно уравнениям (2)–(4) (схема 4) и (5)–(7) (схема 5) соответственно.

Таблица 1. Чувствительность (+) и отсутствие чувствительности (–) ДС реакции Соногаширы по образующимся из конкурирующих арилацетиленов толанам **1** к параметрам реакции, наблюдаемая экспериментально и ожидаемая в рамках различных гипотез линейного и кооперативного механизмов катализа*

ДС по толанам 1a , 1b из соответствующих конкурирующих арилацетиленов				
эксперимент или гипотеза	варьируемый параметр			
	природа AgX	концентрация AgX	природа основания	концентрация основания
Экспериментально зафиксированные закономерности ДС (рис. 1–4)	+	–	–	–
Линейный механизм, квазистационарность (2)	+	–	+	+
Линейный механизм, квазиравновесие (3)	+	–	+	–
<i>Линейный механизм, необратимость (4)</i>	+	–	–	–
Нелинейный механизм, квазистационарность (5)	–	–	+	+
Нелинейный механизм, квазиравновесие (6)	–	–	+	–
Нелинейный механизм, необратимость (7)	–	–	–	–

* В скобках указан номер уравнения, которому соответствует гипотеза, курсивом выделен случай полного совпадения теоретически ожидаемых и получаемых экспериментально результатов.

При варьировании концентрации используемого в качестве основания ТБАА фазовые траектории оставались неизменными (рис. 4а). Замена ТБАА на ацетаты и карбонаты Na, K, Cs также не приводила к изменению фазовых траекторий реакции (рис. 4б). Таким образом, отсутствие чувствительности ДС к природе и концентрации основания указывает на необратимый характер стадий с участием конкурирующих арилацетиленов в соответствии с уравнениями (4) и (7).

В табл. 1 представлены данные об адекватности наблюдаемых экспериментально закономерностей ДС (рис. 1–4) теоретически ожидаемым изменениям ДС в рамках гипотез линейного и нелинейного механизмов активации арилацетиленов в реакции Соногаширы. На их основании можно сделать заключение о том, что гипотеза линейного механизма с практически необратимыми стадиями активации арилацетиленов адекватно описывает обнаруженные экспериментально закономерности. При этом, вероятно, реакция протекает с участием молекулярных соединений катализатора в растворе по механизму гомогенного катализа, что, однако, требует дополнительного изучения с проведением специальных экспериментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе данные о зависимости ДС по конкурирующим арилацетиленам в т.н. “безлигандных” “безмедных” условиях реакции Соногаширы от природы общего арилгалогенида согласуются с тем, что активация сочетающихся арилгалогенида и арилацетилена осуществляется последовательно по линейному механизму. Отсутствие влияния природы и концентрации осно-

вания на селективность реакции в условиях конкуренции арилацетиленов позволило сделать заключение о необратимом характере стадии с участием арилацетиленов. Неизменность ДС конкурентной реакции при переходе от гомогенного предшественника катализатора $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ к гетерогенному Pd/C указывает на ее протекание в растворе по механизму гомогенного катализа с участием молекулярных комплексов палладия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-00137) с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rf.ru/ckp/3264/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rayadurgam J., Sana S., Sasikumar M., Gu Q. // Org. Chem. Front. 2021. V. 8. № 2. P. 384.
2. Zhu X., Wang D., Huang H., Zhang X., Wang S., Zhua H. // Dye Pigment. 2019. V. 171. P. 107657.
3. Wang H., Li M., Liu Y., Song J., Li C., Bo Z. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 819.
4. Buskes M.J., Blanco M.J. // Molecules. 2020. V. 25. № 15. P. 3493.
5. Sonogashira K. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 653. № 1–2. P. 46.

6. *Dodson J.R., Hunt A.J., Parker H.L., Yang Y., Clark J.H.* // Chem. Eng. Process. 2012. V. 51. P. 69.
7. *Siemsen P., Livingston R.C., Diederich F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 2632.
8. *Mohajer F., Heravi M.M., Zadsirjan V., Poormohammad N.* // RSC Adv. 2021. V. 11. № 12. P. 6885.
9. *Chinchilla R., Nájera C.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 10. P. 5084.
10. *Martek B.A., Gazvoda M., Urankar D., Košmrlj J.* // Org. Lett. 2020. V. 22. № 13. P. 4938.
11. *Bakherad M.* // Appl. Organomet. Chem. 2013. V. 27. № 3. P. 125.
12. *Urgaonkar S., Verkade J.G.* // J. Org. Chem. 2004. V. 69. № 17. P. 5752.
13. *Hong K., Sajjadi M., Suh J.M., Zhang K., Nasrollahzadeh M., Jang H.W., Varma R.S., Shokouhimehr M.* // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 3. P. 2070.
14. *Sarmah M., Dewan A., Thakur A.J., Bora U.* // Tetrahedron Lett. 2016. V. 57. № 8. P. 914.
15. *Gogoi A., Dewan A., Bora U.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 1. P. 16.
16. *Cassar L.* // J. Organomet. Chem. 1975. V. 93. P. 253.
17. *Dieck H.A., Heck F.R.* // J. Organomet. Chem. 1975. V. 93. P. 259.
18. *García-Melchor M., Pacheco M.C., Nájera C., Lledós A., Ujaque G.* // ACS Catal. 2012. V. 2. № 1. P. 135.
19. *Ljungdahl T., Bennur T., Dallas A., Emtenäs H., Mårtensson J.* // Organometallics. 2008. V. 27. № 11. P. 2490.
20. *Gazvoda M., Virant M., Pinter B., Košmrlj J.* // Nature Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 1.
21. *Dubey P., Singh A.K.* // ChemistrySelect. 2020. V. 5. № 10. P. 2925.
22. *Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyayeva E.V., Schmidt E.Y., Lagoda N.A.* // ChemCatChem. 2020. V. 12. № 21. P. 5523.
23. *Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyayeva E.V., Lagoda N.A.* // Mol. Catal. 2021. V. 499. P. 111321.
24. *Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф.* // Кинетика и Катализ. 2022. Т. 63. С. 614. (*Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F.* // Kinet. Catal. 2022. V. 63. P. 543.)
25. *Excel for Scientists and Engineers: Numerical Methods.* 2nd Ed. E.J. Billo. John Wiley & Sons, 2007. 480 p.
26. *Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А.* // Российский химический журнал. 2019. Т. 62. № 1–2. С. 141. (*Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likholobov V.A.* // Rus. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 532.)
27. *Biffis A., Centomo P., del Zotto A., Zecca M.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 2249.
28. *Meek S.J., Pitman C.L., Miller A.J.M.* // J. Chem Educ. 2016. V. 93. № 2. P. 275.
29. *Tan Y., Barrios-Landeros F., Hartwig J.F.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 3683.
30. *Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V.* // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 3439.
31. *Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyayeva E.V., Lagoda N.A.* // Mol. Catal. 2022. V. 524. P. 112260.
32. *Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 555. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V.* // Kinet. Catal. 2019. V. 60. P. 551.)
33. *Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. С. 326. (*Temkin O.N.* // Kinet. Catal. 2012. V. 53. P. 313.)
34. *Toledo A., Funes-ardoiz I., Maseras F., Albéniz A.C.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 8. P. 7495.
35. *de Vries A.H.M., Mulders J.M.C.A., Mommers J.H.M., Henderickx H.J.W., de Vries J.G.* // Org. Lett. 2003. V. 5. P. 3285.
36. *Eremín D.B., Ananikov V.P.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 2.
37. *Schmidt A.F., al Halaiqa A., Smirnov V.V.* // Synlett. 2006. V. 18. P. 2861.
38. *Finney E.E., Finke R.G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 37. P. 10271.
39. *Finke R.G., Ozkar S.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 54.
40. *Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S.* // Inorg. Chem. V. 46. P. 1876.

Distinguishing between Linear and Non-Linear (Cooperative) Substrate Activation Mechanisms in the Sonogashira Reaction under “Ligand-Free” and “Copper-Free” Conditions

E. V. Larina¹, A. A. Kurokhtina¹, N. A. Lagoda¹, and A. F. Schmidt^{1, *}

¹Irkutsk State University, Chemical Department, K. Marx str., 1, Irkutsk, 664033 Russia

*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

The results are presented on the comparative studies of the differential selectivity patterns in the Sonogashira reaction with a pair of competing aryl acetylenes in the “ligand-free” and “copper-free” conditions when varying the nature and concentration of aryl halides and base. The revealed sensitivity of the differential selectivity of competing aryl acetylenes to aryl halide nature unambiguously indicated that the substrates were activated through linear mechanism from kinetic view. An absence of any influence of the nature and concentration of the base on the differential selectivity of competing aryl acetylenes indicated the irreversible character of the step of their activation.

Keywords: Sonogashira reaction, Cu- and ligand-free conditions, palladium, mechanism, kinetics, differential selectivity

УДК 547.259.2+546.98:541.128.1

ПЕРВОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПАЛЛАДИЙ-ФОСФОРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРЯМОМ СИНТЕЗЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА: ПРИЧИНЫ ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФОСФОРА

© 2023 г. Л. Б. Бельх^а, *, Н. И. Скрипов^а, Т. П. Стеренчук^а, В. В. Акимов^б, В. Л. Таусон^б, М. Н. Лихацкий^с, Е. А. Миленская^а, Т. А. Корнаухова^а, Ф. К. Шмидт^а

^аФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

^бФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1А, Иркутск, 664033 Россия

^сИнститут химии и химической технологии СО РАН, обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: belykh@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023 г.

После доработки 25.04.2023 г.

Принята к публикации 16.05.2023 г.

На основе совокупности данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) рассмотрены основные причины промотирующего действия фосфора на свойства палладиевых катализаторов Pd–P/ZSM-5 в прямом синтезе H₂O₂ из H₂ и O₂ в мягких условиях. Показано, что введение фосфора в состав катализатора влияет на дисперсность, электронное состояние палладия в поверхностном слое и поверхностную концентрацию фосфат- и фосфит-ионов. Увеличению выхода H₂O₂ благоприятствует рост дисперсности Pd–P-катализаторов, ингибирование побочного процесса разложения H₂O₂ поверхностными фосфат- и фосфит-ионами и уменьшение растворимости водорода в твердых растворах фосфора в палладии.

Ключевые слова: прямой синтез H₂O₂, палладий, промотор, фосфор, РФЭС, РФА, ПЭМ

DOI: 10.31857/S0453881123060023, **EDN:** KRESHI

ВВЕДЕНИЕ

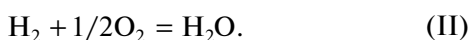
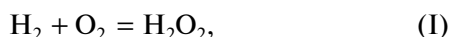
Пероксид водорода — высокоэффективный и экологически безопасный окислитель — широко используется в различных сферах: в целлюлозно-бумажной, текстильной, электронной промышленности, в производстве СМС и получении оксида пропилена. Из-за развития отраслей, использующих H₂O₂, и перехода на бесхлорные технологии ежегодное потребление H₂O₂ возрастает в среднем на 3–4%: от 1 млн т в 1970 г. до 6 млн т в 2020 г [1]. Согласно прогнозу Global Market Insights Inc., к 2026 г. мировой рынок производства H₂O₂ превысит 6.2 млрд долларов в год [2]. Основной про-

мышленный способ получения H₂O₂ — антрахиноновый метод (метод Ридла–Пфлейдерера) — удовлетворяет возросший мировой спрос на H₂O₂ [3]. Но H₂O₂ по-прежнему является довольно дорогостоящим соединением (около 500 долларов США за тонну 50% H₂O₂) [1].

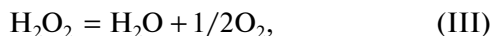
Прямой синтез пероксида водорода из H₂ и O₂ рассматривается как один из альтернативных методов промышленному процессу автоокисления антрахинона и является атомселективным и экологически безопасным. В отличие от метода Ридла–Пфлейдерера, он может быть рентабелен и для малых производств. Но основной проблемой прямого синтеза H₂O₂ остается низкая селективность по целевому продукту.

Наиболее эффективный монометаллический катализатор прямого синтеза H₂O₂ — палладий. Однако палладий, наряду с основной реакцией (уравнение (I)), с одной стороны, значительно ускоряет параллельный процесс образования воды (уравнение (II)):

Сокращения и обозначения: РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РФА — рентгенофазовый анализ; ПЭМ ВР — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; МС ИСП — масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; FWHM — полуширина спектральных линий на половине максимума; ДМФА — *N,N*-диметилформамид; ОКР — область когерентного рассеяния; $E_{\text{св}}$ — энергия связи; d_{Pd} — средний размер частиц палладия; a — активность; S — селективность; TOF — частота оборотов реакции.



С другой стороны, палладий эффективно катализирует разложение (уравнение (III)) и гидрирование (уравнение (IV)) H_2O_2 :



Поэтому повышение эффективности катализаторов прямого синтеза H_2O_2 остается актуальной научной проблемой.

Для достижения высокой селективности и производительности по H_2O_2 необходимо предотвратить хемосорбцию молекулярного кислорода и пероксида водорода, т.е. диссоциацию связи $\text{O}=\text{O}$ в молекуле O_2 и $\text{HO}-\text{OH}$ в молекуле H_2O_2 [1]. Это достигается введением модифицирующих добавок (галогенидов и/или неорганических кислот [1]), применением биметаллических сплавов ($\text{Pd}-\text{Au}$, $\text{Pd}-\text{Pt}$, $\text{Pd}-\text{Ru}$, $\text{Pd}-\text{Rh}$ и $\text{Pd}-\text{Ir}$) для варьирования размера ансамбля Pd [4–6] и соотношения $\text{Pd}^0 : \text{Pd}^{\delta+}$ [7], регулированием размера и формы нанокластеров Pd [8], модифицированием носителя [1, 9]. Значительный вклад в понимание процесса прямого синтеза H_2O_2 вносит квантово-химическое моделирование механизмов прямой и побочных реакций [10, 11].

Кристаллические фосфиды и сульфиды металлов относятся к новым альтернативным материалам в области катализа [12–15]. При этом p -элемент в виде атомов фосфора может не только влиять на размер металлического ансамбля, геометрическое расположение атомов металла, но, в отличие от металлических модификаторов, оказывать более сильное воздействие на электронное состояние активного компонента. Основной целью настоящей работы явилось установление причин модифицирующего действия фосфора на свойства $\text{Pd}-\text{P}$ -катализаторов, нанесенных на цеолитный носитель Na-ZSM-5 , в прямом синтезе H_2O_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты (ацетилацетон, фосфор), растворители (бензол, N,N -диметилформамид (ДМФА), этанол) предварительно очищали по стандартным методикам [16]. $\text{Pd}(\text{асас})_2$ синтезировали по методике [17], перекристаллизовывали из ацетона. В качестве носителя применяли цеолит Na-ZSM-5 (удельная поверхность — $340 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор — $0.19 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор — $0.14 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор — 2.2 нм), который перед получением катализатора предварительно прокалывали в муфеле при 500°C в течение 4 ч. Для прямого синтеза использовали смесь синтетического

воздуха (20.9% O_2 (99.999%) и 79.1% N_2 (99.999%)) и водорода (99.999%).

$\text{Pd}-\text{P}$ -катализаторы получали восстановлением $\text{Pd}(\text{асас})_2$ (0.0885 г , 2.91×10^{-4} моль) водородом в среде ДМФА (50 мл) в присутствии белого фосфора ($\text{P} : \text{Pd} = 0.3$ или 1.0) и цеолита Na-ZSM-5 (1 г) при 80°C и давлении водорода 2 атм. После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при $60^\circ\text{C}/2 \text{ Торр}$. При $\text{P} : \text{Pd} = 0.3$ выход составил 1.033 г . Элементный анализ, мас. %: $\text{Pd} - 2.61$, $\text{P} - 0.28$. Условное обозначение: **$\text{Pd}-0.3\text{P}/\text{ZSM-5(1)}$** . При $\text{P} : \text{Pd} = 1.0$ выход был 0.8848 г . Элементный анализ, мас. %: $\text{Pd} - 1.73$, $\text{P} - 0.65$. Условное обозначение: **$\text{Pd}-1.0\text{P}/\text{ZSM-5(1)}$** . Аналогичным образом получали катализатор 1 мас. % $\text{Pd}/\text{ZSM-5(1)}$, но без добавления фосфорного модификатора.

Дополнительно были приготовлены $\text{Pd}-\text{P}$ -катализаторы нанесением $\text{Pd}-\text{P}$ -частиц из коллоидных растворов на цеолитный носитель (1 г). Методики синтеза коллоидных растворов $\text{Pd}-\text{P}$ -частиц описаны в [18]. При $\text{P} : \text{Pd} = 0.3$ выход составил 0.7570 г . Элементный анализ, мас. %: $\text{Pd} - 2.40$, $\text{P} - 0.244$. Условное обозначение: **$\text{Pd}-0.3\text{P}/\text{ZSM-5(2)}$** . При $\text{P} : \text{Pd} = 1.0$ выход был 1.0517 г . Элементный анализ, мас. %: $\text{Pd} - 0.31$, $\text{P} - 0.32$. Условное обозначение: **$\text{Pd}-1.0\text{P}/\text{ZSM-5(2)}$** .

Прямой синтез H_2O_2 проводили в термостатируемом стеклянном реакторе полупериодического действия в мягких условиях (10°C , 1 атм.) при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки C-Mag HS7 (“IKA”, Германия) в нейтральной среде или в смешанном растворителе этанол : водный раствор HCl (40 : 10), периодически отбирали пробы жидкой и газовой фаз. Смешение газов осуществляли с помощью смесителя СГ-2 (ООО “НЕОСИБ”, Россия), устанавливая объемную скорость подачи газов 30 мл/мин при объемном соотношении газов $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 5.7 : 21.7$. Концентрацию H_2O_2 определяли спектрофотометрически после образования пероксидного комплекса с TiOSO_4 (по полосе поглощения 407 нм). Состав газовой фазы анализировали на хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000” (“Хроматэк”, Россия), снабженном колонкой CaA и катарометром, по методу внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали азот. Газ-носитель — аргон.

Побочные процессы (разложение или гидрирование) H_2O_2 также проводили при 10°C в термостатируемом сосуде в атмосфере азота (разложение) или водорода (гидрирование).

Анализ катализаторов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) выполнен на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (“Finnigan MAT”, Германия).

после предварительного разложения образцов азотной кислотой.

Размер частиц катализатора определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), снимки получали на электронном микроскопе Теснаі G2 (“FEI”, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Каплю суспензии катализатора в гексане наносили на науглероженную медную сетку (200 меш.) и сушили при комнатной температуре в боксе в инертной атмосфере. Для определения среднего размера обрабатывали участки, содержащий не менее 100–200 частиц.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре D8 ADVANCE (“Bruker”, Германия), Cu-излучение, 40 кВ, 40 мА, Ni-фильтр.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) получали на фотоэлектронном спектрометре RHOIBOS 150 MCD 9 (“SPECS”, Германия), используя монохроматизированное AlK_{α} -излучение рентгеновской трубки (1486.74 эВ). Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ, спектры высокого разрешения (узкие сканы) — с шагом 0.1 эВ и энергией пропускания 10 эВ. Привязку спектров осуществляли по линии углерода C1s (285.0 эВ). Неоднородную подзарядку устраняли, облучая образец медленными электронами. Экспериментальные данные обрабатывали по программе CasaXPS. Спин-орбитальные расщепленные дублетных линий $Pd3d_{5/2-3/2}$ и $P2p_{3/2-1/2}$ аппроксимировали двумя лоренц-гауссиановскими кривыми с междублетными расстояниями 5.26 и 0.84 эВ соответственно при соотношении площадей 3/2 для $Pd3d_{5/2-3/2}$ и 2/1 для $P2p_{3/2-1/2}$. Полуширину спектральных линий на половине максимума (FWHM) принимали согласно литературным данным для аналогичных веществ и условий получения спектров ≤ 1.5 эВ. Полагали, что если FWHM превышает 1.5 эВ, то эти линии следует аппроксимировать несколькими кривыми, соответствующими разным химическим формам элемента. Поскольку спектральная линия кислорода O1s сильно перекрывается с линией палладия $Pd3p_{3/2}$, число химических форм палладия и положение их линий согласовывали со второй дублетной линией $Pd3p_{1/2}$ в обзорном спектре, учитывая, что междублетное расстояние между этими линиями равно 27.6 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модифицирование палладиевых катализаторов элементарным фосфором на стадии их формирования повышает выход H_2O_2 в прямом синтезе. При этом фосфор влияет как на активность (a), так и селективность (S) Pd–P-частиц. В частности, введение даже небольших количеств элементарного фосфора увеличивает производительность палладиевых катализаторов по H_2O_2 в 2.6–

4.4 раза (рис. 1а). Для наиболее эффективного из рассмотренных катализатора $Pd-1.0P/ZSM-5(1)$ ее значение достигает $336 \text{ моль}_{H_2O_2} \text{ кг}_{Pd}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ и превышает производительность многих палладиевых катализаторов по H_2O_2 в мягких условиях [19]. В частности, по удельной скорости образования H_2O_2 (a) в мягких условиях катализатор $Pd-1.0P/ZSM-5(1)$ превосходит такие катализаторы, как $Pd/XC-72$ ($d_{Pd} = 4.7 \text{ нм}$, $a = 129 \text{ моль кг}^{-1} \text{ ч}^{-1}$; $S = 74\%$; модификатор — 28 мМ HCl) [20], Pd_2Sn/TiO_2 ($d_{Pd} = 13.4 \text{ нм}$, $a = 60.8 \text{ моль кг}^{-1} \text{ ч}^{-1}$; $S = 80.7\%$, $P = 100 \text{ бар}$), 1% Pd/AC ($d = 5.4 \text{ нм}$, $a = 62 \text{ моль кг}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $S = 66\%$, модификатор — 1 мл 10% H_2SO_4 , 1 мл 0.1 моль $л^{-1}$ KBr) [21], 1% Pd-5% Ce/AC ($d_{Pd} = 3.2 \text{ нм}$, $a = 89 \text{ моль кг}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $S = 69\%$, модификатор — 1 мл 10% H_2SO_4 , 1 мл 0.1 моль $л^{-1}$ KBr), но уступает им по селективности.

Следует отметить, что селективность по H_2O_2 возрастает от 23% для немодифицированного фосфором палладиевого катализатора до 46–49% для Pd–P-образцов (рис. 1а). Столь значительное промотирующее действие фосфора на свойства палладиевых катализаторов в прямом синтезе H_2O_2 может быть вызвано рядом причин: изменением размера, формы, фазового состава, качественного и/или количественного состояния поверхностного слоя каталитически активных частиц.

По данным ПЭМ фосфор увеличивает дисперсность палладиевых катализаторов, уменьшая размер частиц от $34.2 \pm 13.7 \text{ нм}$ (1% Pd/ZSM-5) до $9.2 \pm 1.8 \text{ нм}$ (3% Pd–0.3P/ZSM-5(1) или $9.6 \pm 1.9 \text{ нм}$ (3% Pd–1.0P/ZSM-5(1)) (рис. 2). На первый взгляд, рост производительности по H_2O_2 под действием Pd–P-катализаторов может быть вызван повышением дисперсности. Однако значения частоты оборотов прямого синтеза H_2O_2 в присутствии модифицированных (TOF = 36 ч^{-1}) и немодифицированных фосфором (TOF = 7.7 ч^{-1}) катализаторов значительно различаются. Кроме того, с ростом отношения P : Pd от 0.3 до 1.0 средний размер Pd–P-частиц практически не изменяется, но выход H_2O_2 при этом увеличивается. Следовательно, промотирующий эффект фосфора не может быть обусловлен только повышением дисперсности. Введение фосфора на стадии формирования влияет также на состояние поверхности катализатора.

Для установления влияния фосфора на состояние поверхностного слоя образцы катализаторов исследовали методом РФЭС. Количество химических форм каждого элемента и степень его окисления определены из спектров высокого разрешения (табл. 1).

РФЭ-спектр $Pd3d$ катализатора Pd/ZSM-5 представлен тремя дублетами с энергиями связи ($E_{св}$) $Pd3d_{5/2}$ и $Pd3d_{3/2}$, равными 335.4 и 340.6 эВ, 336.3 и 341.6 эВ, 338.2 и 343.4 эВ (рис. 3а). Они

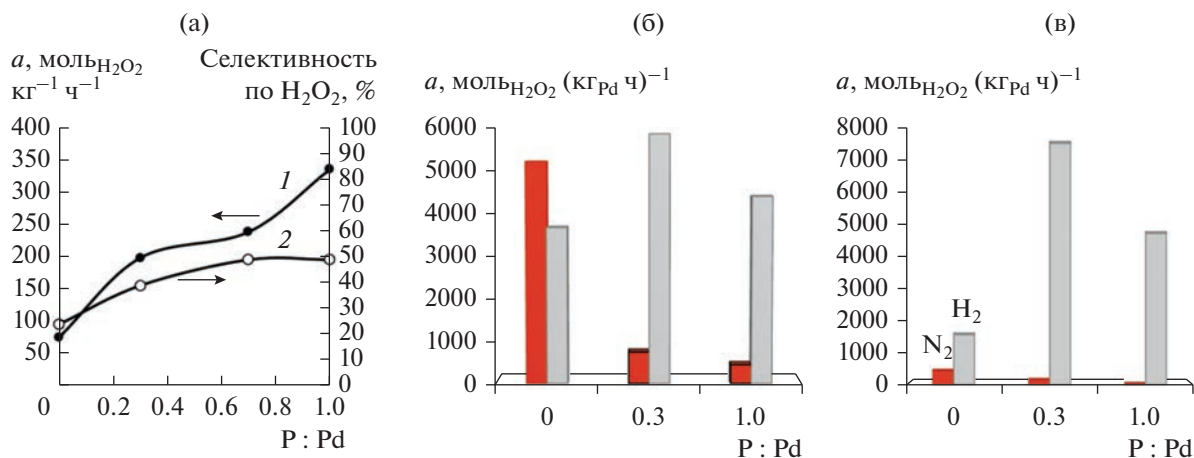


Рис. 1. Влияние отношения P : Pd на активность и селективность катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода (а), в побочных процессах разложения и “гидрирования” H_2O_2 в этаноле (б) и в среде этанол : водный раствор $\text{HCl} = 40 : 10$ (в).

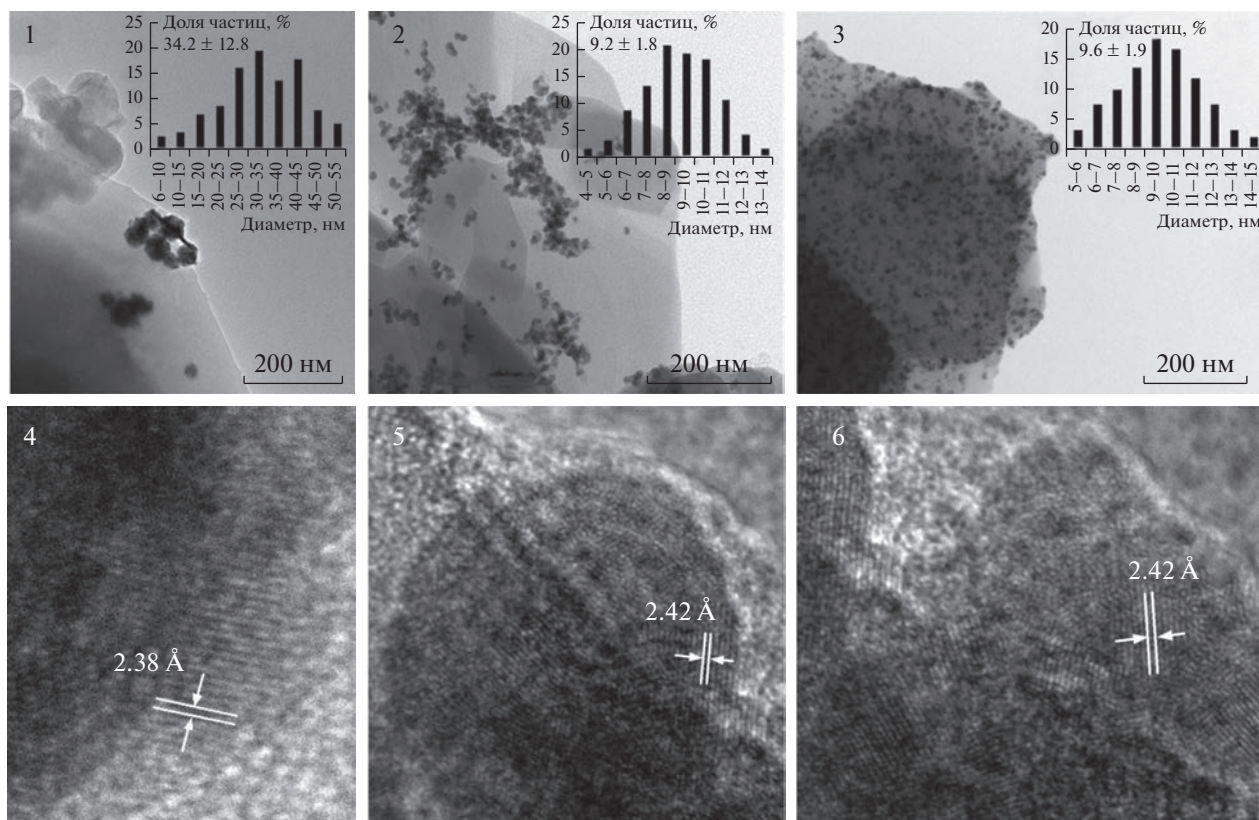


Рис. 2. Снимки ПЭМ и ПЭМ ВР катализаторов: Pd/ZSM-5 (1), Pd-0.3P/ZSM-5(1) (2, 4), Pd-1.0P/ZSM-5(1) (3, 5, 6).

соответствуют трем химическим формам палладия: $\text{Pd}(0)$ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.4$ эВ [22, 23]), $\text{Pd}^{\delta+}$ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.3$ эВ, $0 < \delta < 2$ [24]) и Pd^{2+} ($\text{Pd}(\text{асас})_2$ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 338.2$ эВ [25])). На поверхности катализатора Pd/ZSM-5 преобладают первые две химические формы палладия, находя-

щиеся в соотношении 1 : 1, на которые приходится 83% $\text{Pd}_{\text{пов}}$ (рис. 3а). В большинстве случаев смещение энергии связи $\text{Pd}3d_{5/2}$ в пределах 1 эВ в сторону больших энергий от массивного металла соответствует разным состояниям нанокластеров Pd из-за размерного эффекта (эффекта конечного

Таблица 1. Основные данные РФЭС образцов катализаторов

Катализатор	Линия РФЭС											
	Pd3d _{5/2}			P2p			O1s	Al2p _{3/2}		Si2p _{3/2}		Na1s
	Pd ⁰	Pd ^{δ+}	Pd ²⁺	H ₂ PO ₃ [−]	PO ₄ ^{3−}	Pd _x P	Al—O—Si	Al _s	Al _b	Si _s	Si _b	Na ⁺
Pd/ZSM-5(1)	335.4 (0.05)	336.3 (0.05)	338.2 (0.02)	—	—	—	533.6 (33.9)	73.7 (0.43)	74.9 (0.66)	102.8 (8.64)	103.9 (7.84)	— ^a
Pd—0.3P/ZSM-5(1)	335.4 (0.36)	336.6 (0.40)	338.2 (0.09)	133.8 (0.35)	135.2 (0.24)	—	533.7 (21.14)	73.7 (0.32)	75.3 (0.48)	103.1 (5.58)	104.4 (5.46)	— ^a
Pd—0.3P/ZSM-5(1) (прокал.)	335.5 (0.71)	336.2 (0.16)	338.1 (0.06)	133.8 (0.28)	—	129.5 (0.07)	533.3 (30.7)	73.7 (0.41)	74.8 (0.44)	102.9 (10.7)	103.7 (7.2)	1074.1 (1.42)
Pd—0.3P/ZSM-5(2)	335.3 (0.21)	336.4 (0.23)	337.9 (0.05)	133.6 (0.26)	135.1 (0.22)	—	533.3 (29.33)	74.1 (0.46)	75.5 (0.31)	103.0 (7.99)	104.2 (7.37)	— ^a
Pd—1.0P/ZSM-5(1)	335.4 (0.78)	336.6 (0.19)	338.2 (0.13)	133.3 (1.3)	134.2 (1.4)	—	533.2 (29.6)	74.2 (0.62)	75.2 (0.2)	102.8 (9.3)	103.7 (5.4)	1073.5 (2.84)
Pd—1.0P/ZSM-5(2)	335.5 (0.06)	336.7 (0.05)	338.5 (0.02)	133.7 (0.27)	—	128.4 (0.1)	533.5 (26.1)	74.3 (0.55)	75.5 (0.25)	103.0 (8.7)	104.0 (8.3)	1074.2 (1.54)

Примечание. Энергии связи даны в эВ. Цифры в скобках — концентрации элементов, ат. %.

^a Спектр высокого разрешения не снимали.

Почерки означают отсутствие этих химических форм.

состояния) и/или взаимодействия с поверхностными группами носителя. Смещение энергии связи более чем на 1 эВ по отношению к металлической форме характерно для окисленных химических форм. Несмотря на близость значений энергии связи Pd3d_{5/2} (336.3 эВ) к литературным данным для PdO, электронодефицитная форма палладия (Pd^{δ+}), на наш взгляд, не может быть отнесена к оксиду палладия ни в виде объемной фазы ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.8\text{--}337.0$ эВ [22]), ни в виде наночастиц ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.5 \pm 0.3$ эВ [2, 26]) или двумерных слоев PdO ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.5$ эВ и $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 528.9$ эВ [27]). Отсутствие в РФЭС-спектре энергий связи PdO ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3p_{3/2}) = 534.2$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 530.5$ эВ [22, 20]) позволяют исключить как образование поверхностного 2D-оксида палладия, так и наночастиц PdO (рис. 4в). В работе [19] значение энергии связи $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.3$ эВ приписывают к одиночному атому Pd, адсорбированному на поверхности носителя TiO₂ (O—Pd/TiO₂). Возможно было бы также отнести $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.3$ эВ к адсорбированным одиночным атомам Pd—O и/или к находящимся в каналах цеолита малым кластерам палладия (для кластеров Pd₁₀ значение $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.1$ эВ [28]). Однако на ПЭМ-снимках катализатора Pd/ZSM-5 видны только высококонтрастные наночастицы палладия со средним размером 34.2 ± 13.7 нм, расположенные на внешней стороне цеолита, и не проявляются мелкие кластеры внутри каналов и пор цеолита (рис. 2). Согласно данным работы [29], при содержании палладия больше 0.7 мас. % (SiO₂/Al₂O₃ = 23.3) происходит агрегирование частиц Pd на внешней

стороне цеолита Na-ZSM-5. Исходя из изложенного выше, наиболее вероятно связать появление частичного положительного заряда у Pd^{δ+} с адсорбцией наночастиц Pd на поверхности цеолита.

РФЭС-спектры Si2p, Al2p и O1s немодифицированного катализатора Pd/ZSM представлены на рис. 4. Химические состояния элементов, составляющих алюмосиликатный каркас цеолитов (Al, Si и O), вблизи поверхности могут существенно отличаться от их состояний в объеме. Чтобы подчеркнуть это различие, конкретную химическую поверхностную форму помечают подстрочной литерой s (surface), а в объеме каркаса — литерой b (body) (табл. 1). Пики алюминия, кремния и кислорода в РФЭС-спектрах Al2p ($E_{\text{св}}(\text{Al}2p) = 73.7$ эВ (Al—O_s) и 74.9 эВ (Al—O_b)), Si2p ($E_{\text{св}}(\text{Si}2p) = 102.8$ эВ (Si—O_s) и 103.9 эВ (Si—O_b)) и O1s ($E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 533.0$ эВ (Al—O—Si)) соответствуют тетраэдрическим координированным фрагментам [AlO₄] и [SiO₄] в каркасе цеолита Na-ZSM-5 [30].

Наряду с ожидаемыми элементами (Pd, Si, Al, O, Na) в РФЭС-спектре катализатора Pd/ZSM-5 присутствуют также C и N (рис. 5). Углерод практически всегда находится в небольших количествах (не более 1 ат. %) даже на поверхности чистых веществ, не содержащих данного элемента, в результате адсорбции CO₂ и других веществ из воздуха в процессе нанесения образца на подложку. В нашем случае количество углерода велико (около 29%). Это позволяет утверждать, что C-содержащие соединения находились в самом образце. Энергии связи $E_{\text{св}}(\text{C}1s) = 288.8$ эВ (C=O) и $E_{\text{св}}(\text{C}1s) = 285.0$ эВ (C—C и C—H (—CH₃, —CH₂))

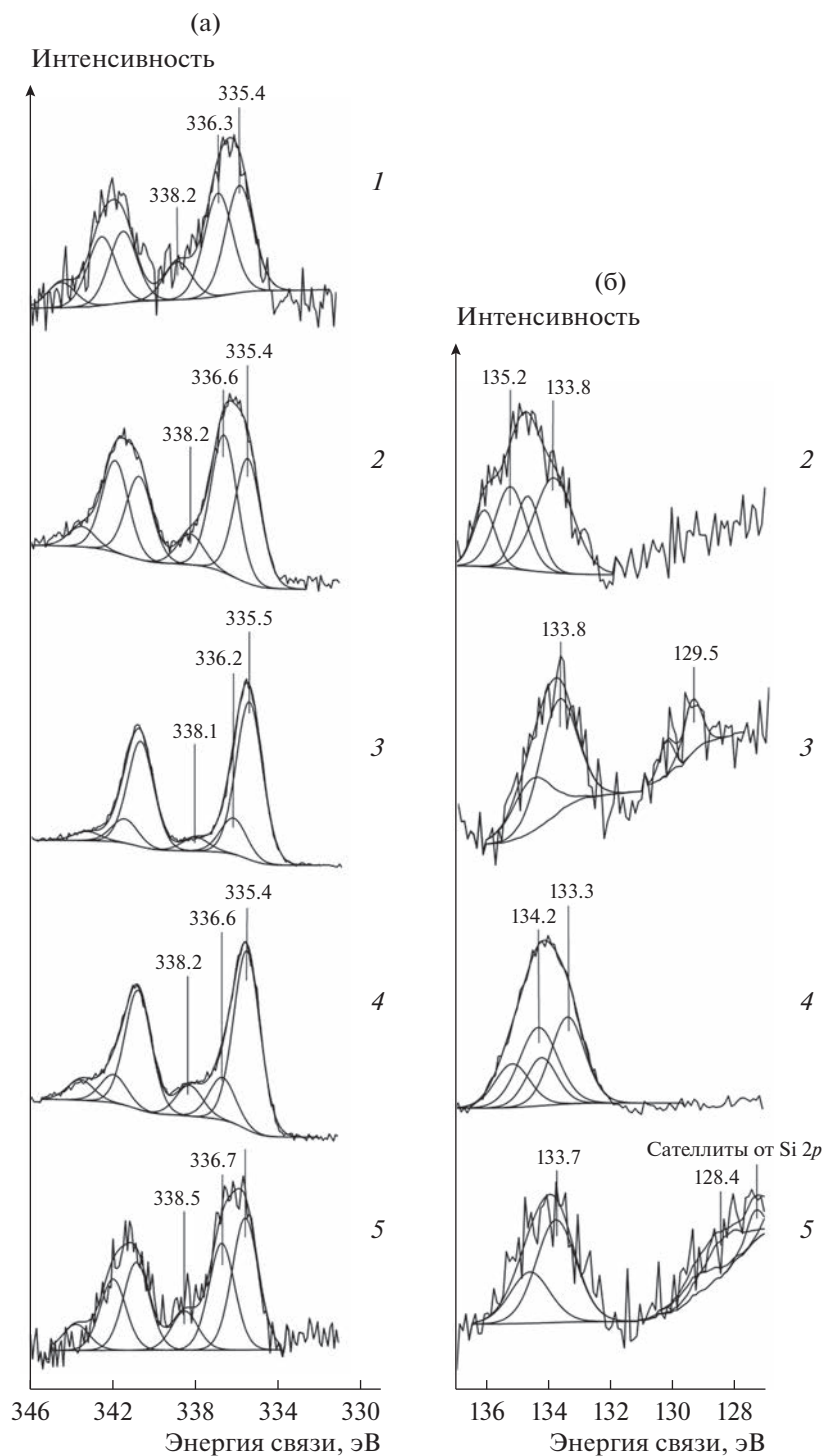


Рис. 3. РФЭ-спектры Pd3d (а) и P2p (б) катализаторов Pd/ZSM-5 (1), Pd–0.3P/ZSM-5(1) до (2) и после прокаливания (3), Pd–1.0P/ZSM-5(1) (4) и Pd–1.0P/ZSM-5(2) (5). Ломаная линия соответствует экспериментальному спектру, линия, огибающая экспериментальный спектр, соответствует сумме компонентов разложения линии РФЭС, тонкие линии – компонентам разложения линии РФЭС на химические формы палладия или фосфора.

соответствуют ацетилацетону (acacH), который образуется в результате восстановления $\text{Pd}(\text{acac})_2$ водородом на стадии формирования катализатора [31]. В небольших концентрациях на поверхности

присутствует N,N -диметилформамид (ДМФА) – растворитель, в котором был проведен синтез катализатора ($\text{O}=\text{C}-\text{N}$, $E_{\text{св}}(\text{N}1s) = 400.2$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{C}1s) = 286.0$ эВ) и продукт его частичного гидролиза сле-

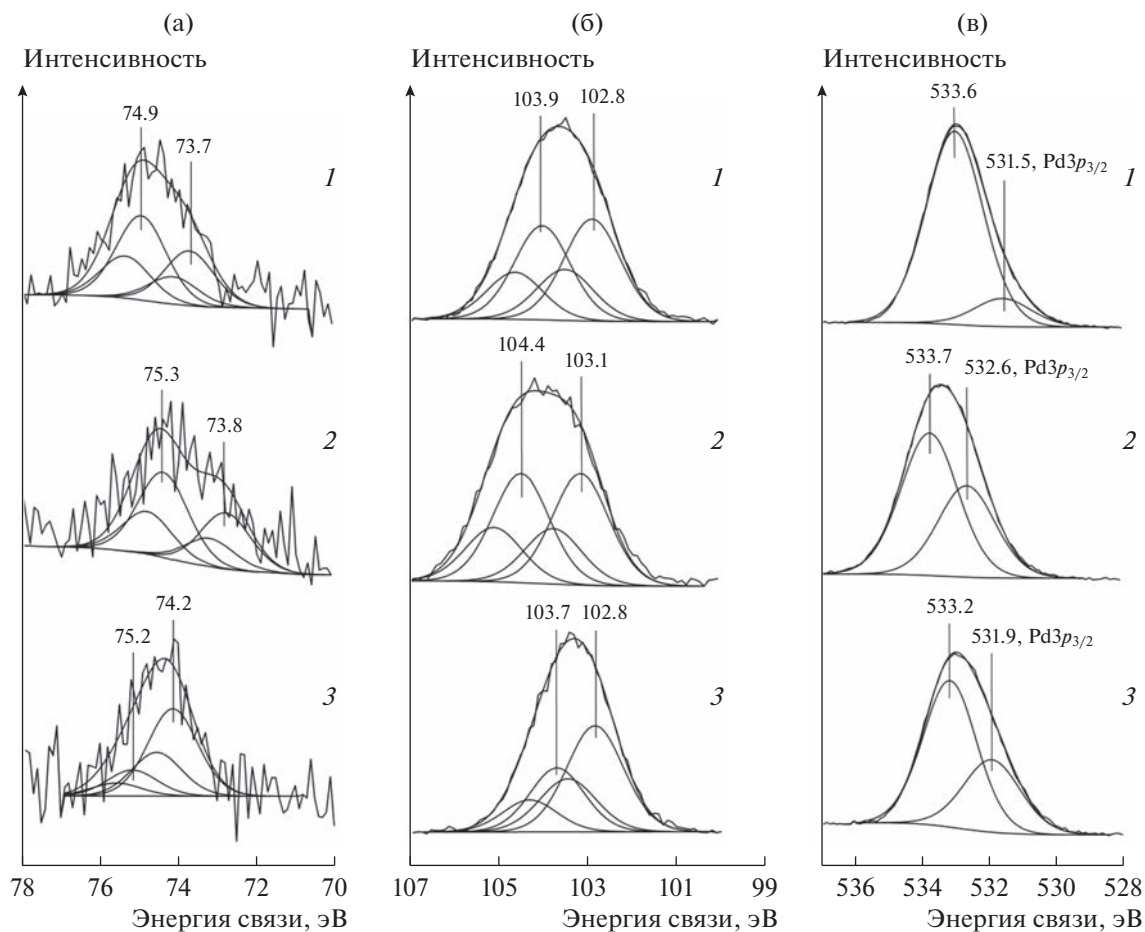
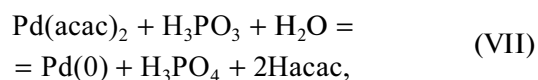
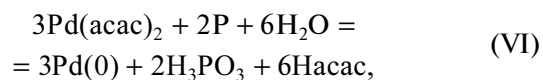
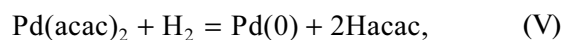


Рис. 4. РФЭ-спектры $\text{Al}2p_{3/2}$ (а), $\text{Si}2p_{3/2}$ (б) и $\text{O}1s$ (в) катализаторов $\text{Pd}/\text{ZSM-5}$ (1), $\text{Pd-0.3P}/\text{ZSM-5(1)}$ (2), $\text{Pd-1.0P}/\text{ZSM-5(1)}$ (3). Ломаная линия соответствует экспериментальному спектру, линия, огибающая экспериментальный спектр, соответствует сумме компонентов разложения линии РФЭС, тонкие линии — компонентам разложения линии РФЭС на химические формы алюминия, кремния или кислорода.

дами воды в растворителе — диметиламин ($\text{H}-\text{C}-\text{N}$, $E_{\text{св}}(\text{N}1s) = 397.5$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{C}1s) = 286.0$ эВ).

Состояние поверхностного слоя модифицированных фосфором палладиевых катализаторов имеет как ряд общих черт, так и отличий от катализатора $\text{Pd}/\text{ZSM-5}$. РФЭ-спектр $\text{Pd}3d$ катализатора $\text{Pd-0.3P}/\text{ZSM-5(1)}$ также представлен тремя дублетами с энергиями связи $\text{Pd}3d_{5/2}$ и $\text{Pd}3d_{3/2}$, равными 335.4 и 340.7, 336.6 и 341.8, 338.2 и 343.5 эВ (рис. 3а). Они соответствуют палладию в восстановленном ($\text{Pd}(0)$, $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.4$ эВ) и окисленном состоянии ($\text{Pd}^{\delta+}$, $0 < \delta < 2$, $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.6$ эВ; Pd^{2+} , $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 338.2$ эВ). Среди трех поверхностных форм палладия вновь преобладают две: $\text{Pd}(0)$ и $\text{Pd}^{\delta+}$, которые присутствуют практически в равных соотношениях (табл. 1). Их доля составляет 89.5%. Энергия связи электронодефицитной формы палладия $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.6$ эВ в образце $\text{Pd-0.3P}/\text{ZSM-5(1)}$ на 0.3 эВ превышает соответствующее значение энергии у катализатора $\text{Pd}/\text{ZSM-5}$.

Дополнительный анализ РФЭ-спектров $\text{P}2p_{3/2}$ и $\text{O}1s$ образца $\text{Pd-0.3P}/\text{ZSM-5(1)}$ позволяет исключить образование на его поверхности палладия в форме фосфида Pd ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.6-336.3$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 129.0-129.8$ эВ [32, 33]) или оксида Pd (рис. 3б). Положение уровня $\text{P}2p$ в исследуемом образце катализатора ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 133.8$ и 135.2 эВ) соответствует только фосфору в окисленном состоянии (H_2PO_3^- и PO_4^{3-}) [25]. Окисленные формы фосфора (H_2PO_3^- и PO_4^{3-}) могли образовываться как на стадии синтеза катализатора в результате протекания следующих реакций (уравнения (V)–(IX)) [34]:



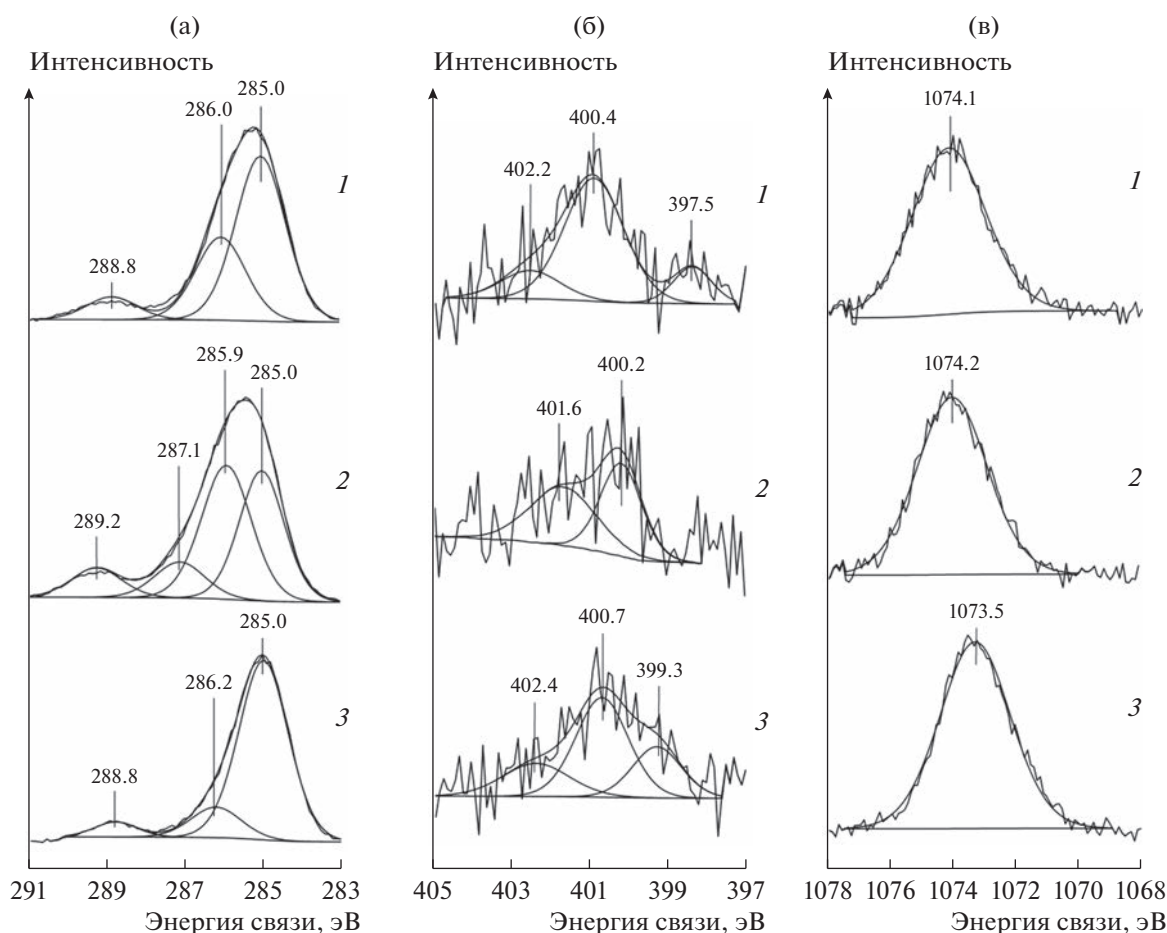
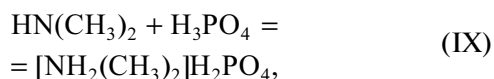
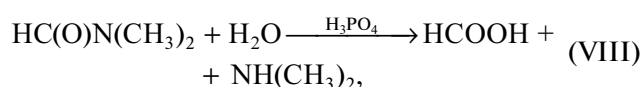


Рис. 5. РФЭ-спектры Cls (а), N1s (б) и Na1s (в) катализаторов Pd/ZSM-5 (1), Pd-0.3P/ZSM-5(1) (2), Pd-1.0P/ZSM-5(1) (3). Ломаная линия соответствует экспериментальному спектру, линия, огибающая экспериментальный спектр, соответствует сумме компонентов разложения линии РФЭС, тонкие линии — компонентам разложения линии РФЭС на химические формы углерода, азота или натрия.



так и на стадии пробоподготовки образца.

Близость поверхностных концентраций $\text{Pd}^{\delta+}$ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.6$ эВ) и H_2PO_3^- ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 133.8$ эВ) не исключает образование поверхностного соединения $\text{Pd}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ в результате неполного гидролитического окисления поверхностных фосфидов палладия в воздушной среде (табл. 1). Кроме того, близкие к эквимольным поверхностные концентрации азота (0.27 ат. %, $E_{\text{св}}(\text{N}1s) = 401.9$ эВ) и фосфора (0.24 ат. %, $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 135.2$ эВ) указывают на стабилизацию наночастиц палладия дигидрофосфатом диметиламония (уравнение (IX)) (табл. 1, рис. 3, 5).

Для проверки данной гипотезы и установления фазового состава Pd-P-частиц катализатор Pd-P/ZSM-5(1) изучен методом РФА. На дифракционной кривой исходного катализатора Pd-0.3P/ZSM-5(1) кроме рефлексов цеолита Na-ZSM-5 наблюдается только уширенный рефлекс в области углов отражения 2θ 35° – 45° (рис. 6). Центр тяжести широкого пика совпадает с межплоскостным расстоянием Pd(111) ($d/n = 2.245$ Å, $I/I_0 = 100$, # 00-046-1043). В этой же области дифракции проявляются рефлексы фосфидов, обогащенных палладием. Причиной уширения рефлекса на рентгенограмме может быть дефектность структуры, в том числе и в результате химической неоднородности, а также переход макромолекулярного тела в наноразмерное состояние. В качестве показателя структурной упорядоченности вещества обычно используют значение областей когерентного рассеяния (ОКР), характеризующих величину участков кристалла с регулярной структурой, т.к. даже степень разориентации между

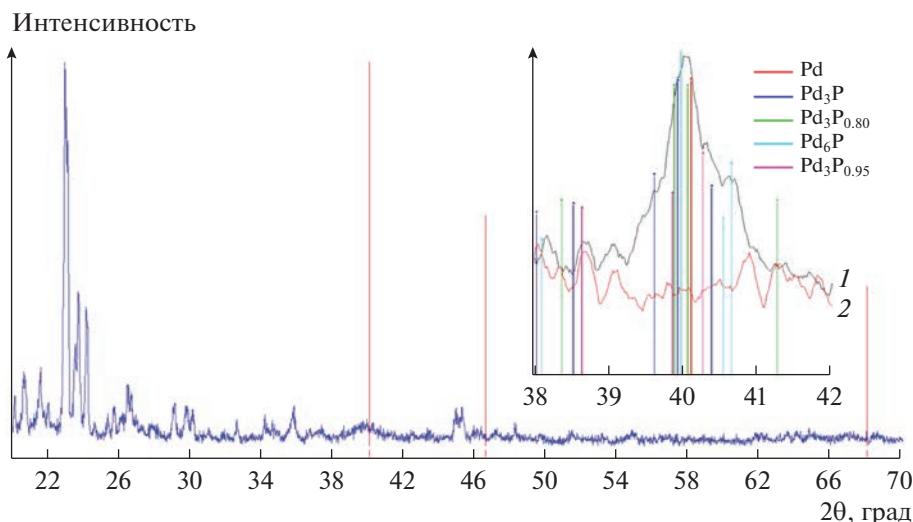


Рис. 6. Рентгенограмма исходного катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1). Вертикальными линиями показано положение рефлексов кристаллического палладия. На вставке – узкая область рентгенограммы после прокаливания катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1).

соседними ячейками в 1° – 2° нарушает когерентность рассеянного пучка [35]. Значение ОКР катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1) составляет 7.4 нм. Эта величина меньше среднего размера частиц (ПЭМ, 9.2 ± 1.8 нм) на 17%. Поэтому уширение рефлекса на дифракционной кривой катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1) можно связать как с размером кристаллитов Pd, так и с нарушением их структурной упорядоченности. Оно возможно в результате внедрения фосфора в кристаллическую решетку палладия и образования твердых растворов на стадии формирования катализатора. Регистрация на рентгенограмме отдельных линий фосфидов палладия состава Pd_3P , $\text{Pd}_3\text{P}_{0.95}$, $\text{Pd}_3\text{P}_{0.8}$ и Pd_6P методом РФА после прокаливания образца Pd–0.3P/ZSM-5(1) в инертной атмосфере (аргон) при 400°C 4 ч (рис. 6) подтверждает образование твердых растворов Pd–P на стадии формирования катализатора.

Следует отметить, что термообработка катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1) позволила не только идентифицировать кристаллические фосфиды методом РФА, но и обнаружить на поверхности катализатора Pd и P в форме фосфидов ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.5$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 129.5$ эВ) (рис. 3а). Регистрация в РЗр-спектре пика с $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 129.5$ эВ говорит о частичном переносе электронной плотности от палладия к фосфору. Но отношение Pd : P в $(\text{Pd}_x\text{P})_{\text{пов.}}$ ($x = 10.4$) в 1.3 раза превышает значение, соответствующее наиболее обогащенному палладием фосфиду (Pd_{15}P_2). Столь существенное различие в составах объемного и поверхностного фосфидов может быть связано как с обогащением поверхности Pd–P-частиц Pd(0) на стадии синтеза катализатора, так и с частичным гидролитическим

окислением фосфора. На это указывает пик с $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 133.8$ эВ в спектре РЗр катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1) после прокаливания. Следует отметить, что ранее методом РФЭС в поверхностном слое Pd–P-частиц (P : Pd = 0.3), выделенных из коллоидного раствора, были идентифицированы химические формы палладия и фосфора, относящиеся к фосфидам палладия [31]. В то же время после нанесения их на цеолит Na-ZSM-5 (образец Pd–0.3P/ZSM-5(2)) поверхностные фосфиды палладия не обнаружены (табл. 1). Об аналогичных наблюдениях для катализатора $\text{Pd}_3\text{P}/\text{SiO}_2$ сообщалось в работе [32]. Следовательно, из-за небольшой концентрации фосфора в виде фосфидов и легкости его окисления на поверхности исходного образца Pd–0.3P/ZSM-5(1) фосфор находится в окисленном состоянии: H_2PO_3^- и PO_4^{3-} . Учитывая условия прямого синтеза H_2O_2 , логично предполагать, что пассивация поверхности Pd–0.3P/ZSM-5(1) с образованием поверхностных соединений в виде $\text{Pd}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ и/или аммонийных солей фосфорной и фосфористой кислот будет происходить и в реакторе.

Таким образом, в результате восстановления $\text{Pd}(\text{acac})_2$ водородом в присутствии белого фосфора и цеолита Na-ZSM-5 образуются наночастицы твердого раствора Pd_xP , которые расположены на внешней поверхности носителя. На поверхности Pd–P-наночастиц палладий находится преимущественно в двух химических формах: Pd^0 и $\text{Pd}^{\delta+}$. Они присутствуют в эквимольных соотношениях.

С ростом отношения P : Pd в катализаторе выход H_2O_2 в прямом синтезе возрастает (рис. 1). Наиболее эффективным из рассмотренных ката-

лизаторов является Pd–1.0P/ZSM-5(1). По данным ПЭМ ВР и РФА, Pd–P-частицы в образце Pd–1.0P/ZSM-5(1) квазиаморфны (рис. 2). По данным МС ИСП, отношение P : Pd в образце равно 1.3. Уменьшение степени кристалличности и рост отношения P : Pd в объеме Pd–P-частиц является первым отличием данного образца катализатора. Несмотря на большее содержание фосфора в образце, в поверхностном слое Pd–1.0P/ZSM-5(1) фосфор вновь представлен двумя окисленными формами: H_2PO_3^- ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 133.3$ эВ) и PO_4^{3-} ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 134.2$ эВ) (рис. 5). Поверхностные фосфиды палладия отсутствуют. Но среди трех химических форм палладия на поверхности катализатора Pd–1.0P/ZSM-5(1) преобладает только одна – Pd(0) ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.4$ эВ). На ее долю приходится 71% (рис. 3а). При этом соотношение поверхностных концентраций P : Pd возрастает от 0.78 (Pd–0.3P/ZSM-5(1)) до 2.45 (Pd–1.0P/ZSM-5(1)) (табл. 1). Преобладание палладия в восстановленном состоянии и более чем трехкратное различие в соотношении поверхностных концентраций P и Pd является вторым отличием наиболее эффективного катализатора Pd–1.0P/ZSM-5(1) от образца Pd–0.3P/ZSM-5(1). Следует отметить, что, по данным РФЭС, только на поверхности катализатора Pd–1.0P/ZSM-5(2), полученного нанесением Pd–P-частиц из коллоидного раствора, удалось обнаружить палладий и фосфор в виде твердого раствора Pd_xP ($x = 0.6$, $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.5$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 128.4$ эВ) (рис. 3).

Вопрос о причине модифицирующего действия фосфора неоднозначен. Снижение селективности реакции прямого синтеза H_2O_2 происходит в результате протекания трех побочных реакций: синтез H_2O из H_2 и O_2 , разложение и гидрирование H_2O_2 (уравнения (II)–(IV)). Несмотря на многочисленные исследования в этой области, природа активного центра, ответственного за расщепление связи в молекуле кислорода, разложение H_2O_2 и образование побочного продукта H_2O на данный момент точно не установлена [36]. Обычно предполагается, что такие ингибиторы, как галогенид-ионы, с одной стороны, отравляют центры, отвечающие за хемосорбцию O_2 и H_2O_2 . С другой стороны, влияя на электронное строение катализатора, они ингибируют обратное донирование электронов на $2\pi^*$ -орбитали O_2 и тем самым подавляют хемосорбцию молекулы кислорода. При этом в отсутствие протонов галогенид-ионы, вводимые в виде солей, а не кислот, снижают только разложение H_2O_2 , но не воздействуют на скорость его гидрирования. Следовательно, центры, ответственные за гидрирование и разложение H_2O_2 , различны. В разложении H_2O_2 более активны координационно ненасыщенные атомы палладия, расположенные на ребрах и в углах полиэдров [37, 38], в гид-

рировании H_2O_2 – грани Pd(111) [11], которые более благоприятны также для хемосорбции и H_2 , и O_2 . В прямом синтезе H_2O_2 , по данным [10, 38], более активны грани Pd(111), а согласно [11] – PdH(211).

Дополнительными экспериментами нами было показано, что введение фосфора в состав катализатора влияет на два побочных процесса. Несмотря на более высокую дисперсность Pd–P-частиц, скорость разложения H_2O_2 в атмосфере азота падает в 7 или 11 раз в сравнении с немодифицированным образцом, но скорость гидрирования, наоборот, увеличивается в 1.6 или 1.2 раза при P : Pd = 0.3 или 1.0 соответственно (рис. 2б, 2в). Ингибирующее действие фосфора на свойства Pd–P-катализаторов в разложении H_2O_2 можно объяснить присутствием фосфат- и фосфит-анионов в поверхностном слое Pd–P-частиц. Действительно, при близком размере частиц с увеличением отношения P : Pd от 0.3 до 1 поверхностная концентрация фосфат- и фосфит-анионов возрастает, а скорость разложения H_2O_2 падает.

В то же время в атмосфере водорода скорость превращения H_2O_2 (она включает и гидрирование, и разложение) под действием катализаторов Pd–*n*P/ZSM-5(1) даже выше в сравнении с немодифицированным образцом. Т.е. Pd–P-частицы являются эффективными катализаторами гидрирования H_2O_2 . Более того, при проведении этих побочных реакций в присутствии Pd–P или Pd-образцов в смешанном растворителе этанол–водный раствор HCl соляная кислота нивелирует промотирующий эффект фосфора в водороде. Если в атмосфере азота разложение H_2O_2 под действием Pd–P-катализаторов при наличии HCl подавляется практически полностью, то скорость превращения H_2O_2 в водороде, наоборот, возрастает. По активности (в расчете на массу Pd) в “гидрировании” H_2O_2 Pd–P-частицы превосходят катализатор Pd/ZSM-5 в 3 раза. Необходимо учесть, что модифицированные и немодифицированные образцы отличаются дисперсностью. Значения частоты оборотов реакции превращения H_2O_2 в водороде под действием 1% Pd/ZSM-5 ($\text{TOF} = 116 \text{ мин}^{-1}$), 3% Pd–0.3P/ZSM-5(1) ($\text{TOF} = 124 \text{ мин}^{-1}$) и 3% Pd–1.0P/ZSM-5(1) ($\text{TOF} = 82 \text{ мин}^{-1}$) близки, но селективность по H_2O_2 разная. Это позволяет предполагать, что вхождение фосфора в состав катализатора влияет также и на третий побочный процесс – образование H_2O из водорода и кислорода (уравнение (II)). По данным [39], степень диссоциации O_2 меньше на изолированных атомах Pd. Образование же твердых растворов фосфора в палладии, с одной стороны, уменьшает размер ансамбля. С другой стороны, в условиях прямого синтеза палладий присутствует в форме гидрида [40]. Известно [41], что селективность Pd-катализаторов прямого синтеза H_2O_2 зависит от concentra-

ции растворенного в нем водорода. Более высокий выход H_2O_2 наблюдался под действием наночастиц Pd в виде фазы $\alpha\text{-PdH}_x$. Избыток водорода в фазе $\beta\text{-PdH}_x$ приводит к образованию H_2O вместо H_2O_2 . Растворение же фосфора в палладии снижает концентрацию растворенного водорода [42].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены причины промотирующего действия фосфора на свойства палладиевых катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода в мягких условиях. Показано, что повышение дисперсности, ингибирование разложения H_2O_2 поверхностными фосфат- и фосфит-ионами, образование твердых растворов фосфора в палладии, и, как следствие этого, уменьшение размера ансамбля палладия и растворимости водорода в палладии благоприятствуют увеличению выхода пероксида водорода под действием Pd-P-катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00836, <https://rscf.ru/project/22-23-00836/>.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено с использованием оборудования центров коллективного пользования: ЦКП АО ИГУ, КНЦ СО РАН (фотоэлектронный спектрометр RHOIBOS 150 MCD 9), “Байкальский центр нанотехнологий” ИРНТИУ (электронный микроскоп Теспа G2), ЦКП Изотопно-геохимических исследований (масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT 2). Цеолит Na-ZSM-5 предоставлен к.х.н. С.А. Скорниковой.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Menegazzo F., Signoreto M., Ghedini E., Strukul G. // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 3. P. 251.
- Blanco-Brieva G., Desmedt F., Miquel P., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. // *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 796.
- Lewis R.J., Koy M., Macino M., Das M., Carter J.H., Morgan D.J., Davies T.E., Ernst J.B., Freakley S.J., Glorius F., Hutchings G.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. P. 15431.
- Barnes A., Lewis R.J., Morgan D.J., Davies T.E., Hutchings G.J. // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. P. 1986.
- Wang S., Gao K., Li W., Zhang J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 531. P. 89.
- Deguchi T., Yamano H., Takenouchi S., Iwamoto M. // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 1002.
- Yoon J., Han G.-H., Lee M.W., Lee S.-H., Lee S.H., Lee K.-Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 604. 154464.
- Shi Y., Elnabawy A.O., Gilroy K.D., Hood Z.D., Chen R., Wang C., Mavrikakis M., Xia Y. // *ChemCatChem*. 2022. V. 14. e202200475.
- Blanco-Brieva G., Montiel-Argaiz M., Desmedt F., Miquel P., Campos-Martin J.M., Fierro G.J.L. // *Top. Catal.* 2017. V. 60. P. 1151.
- Han G.H., Lee S.H., Hwang S.Y., Lee K.Y. // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. № 27. 2003121.
- Chen L., Medlin J.W., Gronbeck H. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 2735.
- Liu Y., McCue A.J., Li D. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 9102.
- Ван Я., Нурждин А.Л., Шаманаев И.В., Бухтиярова Г.А. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 6. С. 743.
- Журенок А.В., Марковская Д.В., Потапенко К.О., Черепанова С.В., Сараев А.А., Герасимов Е.Ю., Козлова Е.А. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 3. С. 294.
- Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Kornaukhova T.A., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. // *Mol. Catal.* 2022. V. 528. 112509.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 572 с. (Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion*. New-York: Wiley & Sons, 1972.)
- Matthews J.C., Nashua N.H., Wood L.L. USA. Patent 3.474.464, 1969.
- Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Корнаухова Т.А., Миленкая Е.А., Шмидт Ф.К. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 2. С. 223. (Skripov N.I., Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Kornaukhova T.A., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 2. P. 197.)
- Yu S., Cheng X., Wang Y., Xiao B., Xing Y., Ren J., Lu Y., Li H., Zhuang H., Chen G. // *Nature Commun.* 2022. V. 13. P. 4737.
- Hu B., Deng W., Li R., Zhang Q., Wang Y., Delplanque-Janssens F., Paul F., Desmedt F., Miquel P. // *J. Catal.* 2014. V. 319. P. 15.
- Liang W., Fu J., Chen H., Zhang X., Deng G. // *Mater. Lett.* 2021. V. 283. 128857.
- Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Симонов П.А., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 5. С. 602.
- Lou Y., Ma J., Hu W., Dai Q., Wang L., Zhan W., Guo Y., Cao X.-M., Guo X.-M., Hu P., Lu G. // *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 12. P. 8127.
- Устюгов А.В., Корыпаева В.В., Обейдат З.З., Путин А.Ю., Шварц А.Л., Брук Л.Г. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 2. С. 258.
- Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л., Романченко А.С., Гвоздовская К.Л., Санжиева С.Б., Шмидт Ф.К. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 6. С. 788. (Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Skripov N.I., Akimov V.V., Tauson V.L., Romanchenko A.S., Gvozdevskaya K.L., Sanzhieva S.B., Shmidt F.K. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 6. P. 808.)

26. Lei J., Niu R., Wang S., Li J. // *Solid State Sci.* 2020. V. 101. 106097.
27. Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlog R., Han J., Ribeiro F.H., Aszalos-Kiss B., Curtin T., Zemlyanov D. // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 2980.
28. Wu T., Kaden W.E., Kunkel W.A., Anderson S.L. // *Surf. Sci.* 2009. V. 603. P. 2764.
29. Koyano G., Yokoyama S., Misono M. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 188. P. 301.
30. Akolekar D.B., Bhargava S.K. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 236. P. 77.
31. Бельх Л.Б., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л., Степанова Т.П., Шмидт Ф.К. // *ЖОХ.* 2013. Т. 83. № 12. С. 1974.
32. Neyyathala A., Flecken F., Hanf S. // *ChemPlusChem.* 2023. V. 88. e202200431.
33. Xiong R., Zhao W., Wang Z., Zhang M. // *Mol. Catal.* 2021. V. 500. 111332.
34. Скрипов Н.И., Бельх Л.Б., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Рыжкович Е.Н., Шмидт Ф.К. // *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 51. № 5. С. 739. (Skripov N.I., Belykh L.B., Belonogova L.N., Umanets V.A., Ryzhkovich E.N., Schmidt F.K. // *Kinet. Catal.* 2010. V. 51. № 5. P. 714.)
35. Khoshkhoo M.S., Scudino S., Thomas J., Gemming T., Wendrock H., Eckert J. // *Mater. Lett.* 2013. V. 108. P. 343.
36. Lewis R.J., Hutchings G.J. // *ChemCatChem.* 2019. V. 11. P. 298.
37. Cao K., Yang H., Bai S., Xu Y., Yang C., Wu Y., Xie M., Cheng T., Shao Q., Huang X. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 1106.
38. Jeong H.E., Kim S., Seo M.-G., Lee D.-W., Lee K.-Y. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 420. P. 88.
39. Adams J.S., Kromer M.L., Rodríguez-López J., Flaherty D.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 7940.
40. Chen L., Medlin J.W., Gronbeck H. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 2735.
41. Deschner B.J., Doronkin D.E., Sheppard T.L., Zimina A., Grunwaldt J.-D., Dittmeyer R. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 3451.
42. Flanagan B.T.B., Biehl G.E., Clewley J.D., Kundqvist S., Anderson Y. // *J.C.S. Faraday I.* 1980. V. 76. P. 196.

The First Application of Palladium–Phosphorus Catalysts in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide: Reasons for the Promoting Action of Phosphorus

L. B. Belykh^{1, *}, N. I. Skripov¹, T. P. Sterenchuk¹, V. V. Akimov², V. L. Tauson²,
M. N. Likhatski³, E. A. Milenkaya¹, T. A. Kornaukhova¹, and F. K. Schmidt¹

¹*Irkutsk State University, K. Marx, 1, Irkutsk, 664003 Russia*

²*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1a, Favorsky str., Irkutsk, 664033 Russia*

³*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
FRS KSC SB RAS, 50, bil. 24, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*e-mail: belykh@chem.isu.ru

The main reasons for the promoting effect of phosphorus on the properties of Pd–P/ZSM-5 palladium catalysts in the direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ under mild conditions are considered based on data from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray powder diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS). It is shown that the introduction of phosphorus into the composition of the catalyst affects the dispersity, the electronic state of palladium in the surface layer, and the surface concentration of phosphate and phosphite ions. An increase in the H₂O₂ yield is favored by an increase in the dispersion of Pd–P-catalysts, inhibition of the side process of H₂O₂ decomposition by surface phosphate and phosphite ions, and a decrease in the solubility of hydrogen in solid solutions of phosphorus in palladium.

Keywords: direct synthesis of H₂O₂, palladium, promoter, phosphorus, XPS, XRD, TEM

УДК 66.097:542.97:546.96

СИНТЕЗ И РАЗЛОЖЕНИЕ АММИАКА НА НАНЕСЕННЫХ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2023 г. Д. А. Шляпин^а, В. А. Борисов^{а, *}, В. Л. Темерев^а,
К. Н. Иост^а, З. А. Федорова^б, П. В. Снытников^б

^аЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт
катализа СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

^бФГБУН ФИЦ Институт катализа СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: borisovtiger86@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2022 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

На основе анализа каталитических свойств 4%Ru–13.6%Cs/Сибунит и 4%Ru–5.4%Ba–7.9%Cs/Сибунит в процессах разложения аммиака (10^5 Па; 350–470°C) и синтеза аммиака (6×10^5 – 5×10^6 Па; 400–430°C), получено аналитическое выражение для скорости образования/расходования азота в обратимой реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, использование которого позволяет корректно описывать зависимость скорости химической реакции от парциальных давлений компонентов реакционной смеси как для прямой, так и для обратной реакции. В основе подхода, который был использован при получении кинетического уравнения, лежит предположение о заполнении адсорбционных центров поверхности рутения водородом и последующем его вытеснении азотом при конкурентном взаимодействии. С использованием предложенного кинетического уравнения определены величины констант равновесия и кажущихся энергий активации для синтеза и разложения аммиака на катализаторах 4%Ru–13.6%Cs/Сибунит и 4%Ru–5.4%Ba–7.9%Cs/Сибунит, которые находятся в хорошем соответствии с данными, представленными в литературе.

Ключевые слова: синтез аммиака, разложение аммиака, нанесенные рутениевые катализаторы, уравнение Темкина–Пыжева

DOI: 10.31857/S0453881123060151, **EDN:** KWYRGM

ВВЕДЕНИЕ

Аммиак в рамках концепции “водородной экономики” является одним из перспективных химических соединений – “носителей водорода”, что определяет большой интерес к каталитическим системам, ведущим его синтез из азота и водорода, а также процесс его разложения. Нанесенные рутениевые катализаторы относятся к числу та-

ких каталитических систем. В литературе встречается мнение, что катализатор, эффективный в синтезе аммиака, не может быть столь же эффективным в его разложении [1]. В то же время имеются примеры проявления каталитическими системами, перспективными в синтезе аммиака – Ru/C₁₂A₇, Ru–Cs/C, Ru–Ba/C, Ru–K/CaO – высокой активности в его разложении [2–9].

Способность нанесенных рутениевых катализаторов вести процесс синтеза и разложения аммиака при близких температурах (400–500°C) важна для использования аммиака в качестве буферного носителя водорода в локальных энергетических системах, функционирующих на основе возобновляемых источников энергии [10–16]. Для возобновляемых источников характерна временная и сезонная вариабельность количества вырабатываемой энергии. На пике их мощности, когда генерация превышает потребление в энергосистеме, избыток энергии направляется на получение водорода и синтез аммиака, затраты на хранение которого ниже таковых для водорода. При недо-

Статья написана по материалам 7-й Международной школы-конференции молодых ученых “Катализ: от науки к промышленности” (11–15 октября 2022 г., Томск, Россия).

Сокращения и обозначения: r – скорость химической реакции; V – объемный расход компонентов реакционной смеси; P – общее давление, парциальные давления компонентов реакционной смеси; X – степень превращения азота либо аммиака; T – температура; k – константа скорости химической реакции; A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации химической реакции; K – константа равновесия химической реакции; q – теплота адсорбции компонента реакционной среды на поверхности рутения; θ – степень покрытия поверхности рутения компонентом реакционной среды.

статке мощности в локальной энергосистеме для генерации необходимой потребителям энергии аммиак каталитически разлагается, образовавшийся водород используется для генерации дополнительной энергии.

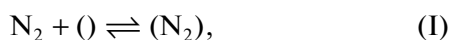
Известно, что кинетика синтеза и разложения аммиака описывается уравнением Темкина–Пыжева [17, 18]:

$$r_{N_2} = k_1 P_{N_2}^{n_1} \left(\frac{P_{H_2}^{n_2}}{P_{NH_3}^{n_3}} \right)^{2\alpha} - k_2 \left(\frac{P_{NH_3}^{n_3}}{P_{H_2}^{n_2}} \right)^{2(1-\alpha)}, \quad (1)$$

где r_{N_2} – скорость образования/расходования азота; P_{N_2} , P_{H_2} , P_{NH_3} – парциальные давления азота, водорода и аммиака соответственно; k_1 , k_2 – константы скорости синтеза и разложения аммиака соответственно; n_1 , n_2 , n_3 – показатели степени, α – постоянная, связанная с механизмом каталитической реакции.

При выводе кинетического уравнения для синтеза аммиака М.И. Темкин и соавт. исходили из того, что постоянная α является положительной величиной, и ее значение находится в интервале от 0 до 1. Рассматривая кинетику синтеза аммиака вдали от равновесия, исследователи, наряду с предположением о том, что скорость процесса определяется стадия адсорбции азота и стадия присоединения первого атома водорода к адсорбированному азоту (уравнения (I)–(III)), исходили также из того, что поверхность равномерно неоднородна по энергиям адсорбции, причем заполнение центров адсорбции происходит в порядке убывания энергии адсорбции, в соответствии с уравнением (2):

$$q = q_0 (1 - \alpha\theta), \quad (2)$$



При средних значениях покрытия поверхности азотом величины покрытия поверхности другими компонентами реакционной смеси и промежуточными NH_x -формами считались несопоставимо малыми.

Следует отметить, что в большинстве исследований, посвященных как синтезу, так и разложению аммиака, авторы используют упрощенную форму уравнения Темкина–Пыжева, пренебрегая либо членом уравнения, отвечающим за разложение аммиака [19–21], либо составляющей, отвечающей за его синтез [22–26]. Для условий синтеза и разложения аммиака выводятся кинетические уравнения, основанные на эмпирически найденных порядках реакции по отдельным веществам [27, 28]:

$$r = k_0 \exp^{(-E/RT)} (P_{NH_3})^{n_1} (P_{H_2})^{n_2} (P_{N_2})^{n_3}. \quad (3)$$

А. Tripodi и соавт. [29] отмечали необходимость корректировки уравнения Темкина–Пыжева для применения к описанию кинетики синтеза аммиака на рутениевых катализаторах вследствие характерного для них эффекта водородного ингибирования. Встречаются также исследования, авторы которых используют в кинетических расчетах полное уравнение Темкина–Пыжева [30, 31]. Zheng и соавт. [31], изучая разложение аммиака на катализаторах Ru/Al_2O_3 с различным содержанием рутения, получили экспериментальные данные, которые хорошо описываются уравнением Темкина–Пыжева в следующем виде:

$$r = k \left[\left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{0.2} - \frac{P_{N_2}}{K_{eq}} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{0.8} \right]. \quad (4)$$

Анализ возможности применения уравнения Темкина–Пыжева в качестве основы для описания кинетики реактора синтеза/разложения аммиака в двух режимах в рамках описанной выше локальной энергетической схемы (рис. В1 Приложения) был целью настоящего исследования. В представленной работе использованы нанесенные на углеродный материал Сибунит рутениевые катализаторы, промотированные барием и цезием, которые, как было показано в работах [32–36], обеспечивают высокую эффективность в синтезе и разложении аммиака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика подготовки носителя

В качестве углеродного носителя применяли графитоподобный мезопористый материал Сибунит. Удельная поверхность носителя составляла 320 м²/г, размер фракции – 0.4–0.8 мм. После процедуры фракционирования носитель отмывали от угольной пыли и сушили на воздухе при 120°C в течение 3 ч.

Методика синтеза предшественника рутения

В качестве предшественника активного компонента использовали аммиачный комплекс рутения(II). Для его синтеза смешивали 0.5 г $RuOHCl_3$, 0.71 г сульфата гидроксилamina, 1.2 г карбамида и 15 мл воды. Полученную суспензию кипятили в течение 3 ч. При этом происходило полное растворение с образованием катионного комплекса рутения $[Ru(NH_3)_n Cl_l] Cl_p$ ($n = 5-6$; $l = 0-1$; $p = 1-2$). Далее рутениевый комплекс очищали от ионов хлора на сильноосновной ионообменной смоле марки АВ-17-8 в ОН-форме. Обмен внешнесферных ионов хлора на ионы OH^- в комплексе рутения(II) проводили следующим образом: колонку с ионообменной смолой в ОН-форме заполняли раствором комплекса рутения, вытесняемая из колон-

ки вода выходила со скоростью ~ 1 капля/с, раствор выдерживали в контакте с анионитом в течение 20 мин, затем выпускали из колонки со скоростью 1 капля/3–4 с. После получения 200 мл интенсивно окрашенного раствора $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}]_n(\text{OH})_p$ колонку промывали водой, вымывая оставшийся рутениевый комплекс, слабосвязанный с ионообменной смолой, до образования раствора слегка желтого цвета. Затем разбавленный раствор объединяли с основным и выпаривали до 10 мл.

Методика синтеза катализатора

Нанесение раствора $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}]_n(\text{OH})_p$ на Сибунит выполняли методом пропитки по влажностности. Затем образцы сушили при 120°C на воздухе в течение 3 ч. Процедуру восстановления нанесенного рутения проводили при 450°C ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$) в токе H_2 (60 мл/мин) в течение 4 ч. Содержание рутения во всех образцах соответствовало 4 мас. %. Полученные образцы 4%Ru/Сибунит пропитывали водным раствором предшественника промотора CsNO_3 , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. После образцы сушили при 120°C на воздухе в течение 3 ч. Высушенные образцы выдерживали при 350°C в токе аргона (60 мл/мин) в течение 2 ч, в водороде (60 мл/мин) в течение 2 ч и охлаждали в токе аргона. Образцы катализаторов 4%Ru–5.4%Ba–7.9%Cs/Сибунит (далее Ru–Ba–Cs/C) и 4%Ru–13.6%Cs/Сибунит (далее Ru–Cs/C) хранили в стеклянных бюксах в эксикаторе в атмосфере аргона.

Методики испытаний

Испытания в реакции разложения аммиака. Определение активности катализаторов в реакции разложения аммиака проводили в проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем, при атмосферном давлении в интервале температур $350\text{--}470^\circ\text{C}$. Масса загружаемого катализатора составляла 0.1 г. Анализ газовой смеси на выходе из реактора осуществляли с использованием хроматографа ЦВЕТ-500М (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель – водород. Колонку длиной 1.5 м наполняли сорбентом Наеуер С. Условия хроматографирования: скорость газа-носителя водорода – 60 мл/мин, давление 1×10^5 Па, напряжение моста – 4 В, температура колонки – 70°C . Для каждой пробы выполняли три параллельных измерения содержания аммиака в газовой фазе, результаты усредняли. По полученным данным рассчитывали степень превращения аммиака X_{NH_3} , %, скорость превращения аммиака $-r_{\text{NH}_3}$, моль $\text{мин}^{-1} \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$, скорость образования азота r_{N_2} , моль $\text{мин}^{-1} \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$. Из экспериментальных данных также вычисляли величины парциальных давлений компонентов реакционной смеси.

Испытания в реакции синтеза аммиака. Эксперименты по определению активности катализаторов в синтезе аммиака проводили при давлении $6 \times 10^5\text{--}5 \times 10^6$ Па и температуре $400\text{--}430^\circ\text{C}$ в стальном U-образном реакторе проточного типа, в который подавали смесь постоянного состава $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$. Масса загружаемого катализатора – 0.1 г. Хроматографический анализ газовой смеси на выходе из реактора осуществляли аналогично тому, как это делали в эксперименте по определению активности в разложении аммиака. Для контроля результатов хроматографического анализа концентрацию аммиака в реакционной смеси находили титриметрическим методом. 25 мл 0.1 Н раствора H_2SO_4 помещали в стеклянный барботер, через который пропускали реакционную смесь в течение 10 мин. Далее титровали остаточное количество H_2SO_4 стандартизованным раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым. Для каждого образца выполняли три параллельных измерения, затем результаты усредняли. Измеренное количество NaOH , пошедшее на титрование H_2SO_4 использовали для расчета объемного расхода NH_3 (мл/мин) и объемной концентрации NH_3 на выходе (об. %). На основе полученных величин определяли степень превращения азота X_{N_2} , %, скорость образования аммиака r_{NH_3} , моль $\text{мин}^{-1} \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$. Из экспериментальных данных также рассчитывали величины парциальных давлений компонентов реакционной смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведенных ранее исследований было обнаружено, что образцы катализаторов Ru–Cs(Ba)/Сибунит проявляют высокую активность в синтезе аммиака ($34.5 \text{ мл}_{\text{NH}_3} \text{ ч}^{-1} \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$ при 350°C) [32] и процессе получения водорода разложением аммиака ($29.4 \text{ ммоль}_{\text{H}_2} \text{ мин}^{-1} \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$ при 500°C) [33]. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено, что частицы рутения в образцах катализаторов имеют размер от 3 до $10\text{--}13$ нм [32, 33]. Барий, согласно данным ПЭМ и рентгенофазового анализа (РФА), находится в виде BaCO_3 , частицы которых контактируют с частицами рутения либо частично покрывают их поверхность [32, 33]. Цезий в образцах присутствует в рентгеноаморфном состоянии [32, 33]. Поскольку в настоящей работе использованы каталитические данные, полученные на образцах, методика приготовления которых аналогична описанной в [32, 33], сведения о характеристиках активного компонента и промоторов также представлены в этих работах.

Ниже представлены результаты исследования активности катализаторов Ru–Ba–Cs/C и Ru–

Таблица 1. Параметры каталитической активности (степень превращения аммиака, скорость разложения аммиака и скорость образования азота) образцов Ru–Ba–Cs/C и Ru–Cs/C в процессе разложения аммиака, рассчитанные на основе экспериментальных данных*

$T, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{NH}_3}, \%$	$-r_{\text{NH}_3}, \text{моль мин}^{-1} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1}$	$r_{\text{N}_2}, \text{моль мин}^{-1} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1}$
Ru–Ba–Cs/C			
350	2.20	1.68×10^{-3}	8.40×10^{-4}
370	3.36	2.58×10^{-3}	1.29×10^{-3}
390	5.53	4.24×10^{-3}	2.12×10^{-3}
410	9.94	7.60×10^{-3}	3.80×10^{-3}
430	15.54	1.19×10^{-2}	5.95×10^{-3}
450	21.80	1.67×10^{-2}	8.35×10^{-3}
470	28.80	2.20×10^{-2}	1.10×10^{-2}
Ru–Cs/C			
350	2.13	1.76×10^{-3}	0.88×10^{-3}
370	3.09	2.56×10^{-3}	1.28×10^{-3}
390	4.37	3.62×10^{-3}	1.81×10^{-3}
410	6.00	4.97×10^{-3}	2.49×10^{-3}
430	8.17	6.77×10^{-3}	3.38×10^{-3}
450	11.10	9.19×10^{-3}	4.60×10^{-3}
470	16.63	1.38×10^{-2}	6.89×10^{-3}

* $V_{\text{NH}_3} = 100 \text{ мл/мин}$, $P_{\text{NH}_3}^0 = 1 \times 10^5 \text{ Па}$.

Cs/C в процессе разложения аммиака (табл. 1) и в процессе синтеза аммиака (табл. 2).

Как видно из представленных в табл. 1 данных, при 350–370°C скорости образования азота, вычисленные как 1/2 скорости расходования аммиака, близки для обоих катализаторов, а при более высоких температурах 390–430°C значение r_{N_2} для Ru–Ba–Cs/C превосходит таковое для Ru–Cs/C. Как было показано ранее [32], повышенная активность образцов, промотированных одновременно цезием и барием, обусловлена разными механизмами действия этих компонентов. Цезий увеличивает электронную плотность на ансамблях атомов рутения, составляющих активный центр. Барий является структурным промотором, способствующим снижению эффекта водородного ингибирования. Действительно, как видно из данных табл. 2, при повышении общего давления с 3×10^6 до $4.5 \times 10^6 \text{ Па}$ скорость образования аммиака в эксперименте с Ru–Ba–Cs/C возрастает в 1.5 раза с 1.95×10^{-4} до $2.97 \times 10^{-4} \text{ моль мин}^{-1} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1}$, в то время как для Ru–Cs/C этот показатель снижается с 1.06×10^{-4} до $8.56 \times 10^{-5} \text{ моль мин}^{-1} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1}$.

Величины удельных скоростей расходования аммиака (табл. 1) и образования аммиака при давлениях от 3×10^6 до $5 \times 10^6 \text{ Па}$ (табл. 2) для ка-

тализатора Ru–Cs/C при 410–420°C отличаются в 50 раз и более, а для образца Ru–Ba–Cs/C – приблизительно на порядок. Таким образом, образец Ru–Ba–Cs/C может рассматриваться в качестве перспективного катализатора для универсального реактора синтеза/разложения аммиака, являющегося составным элементом локальной системы генерации энергии, основанной на возобновляемых источниках (рис. В1 Приложения).

Полученные в ходе экспериментов по определению каталитической активности Ru–Ba–Cs/C и Ru–Cs/C в синтезе и разложении аммиака данные далее были использованы для нахождения парциальных давлений компонентов реакционной смеси. Вычисленные значения парциальных давлений азота, водорода, аммиака подставили в уравнение (4) для нахождения величин скоростей образования и расходования азота. Подробности расчета представлены во вспомогательных материалах (табл. В1–В11 Приложения).

В табл. 2 представлены величины скорости образования аммиака, определенные по уравнению (4). Как видно, разница между экспериментальными ($r_{\text{NH}_3}^*$) и расчетными значениями ($r_{\text{NH}_3}^{**}$) составляет несколько порядков. Вероятно, наблюдаемое различие связано с характерным для нанесенных рутениевых катализаторов эффектом водо-

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения параметров каталитической активности образцов Ru–Ba–Cs/C и Ru–Cs/C в процессе синтеза аммиака

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{Па}$	$V_{\text{N}_2}, \text{мл/мин}$	$X_{\text{N}_2}, \%$	$r_{\text{NH}_3}^*,$	$r_{\text{NH}_3}^{**},$
		$V_{\text{H}_2}, \text{мл/мин}$		$\text{МОЛЬ МИН}^{-1} \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$	$\text{МОЛЬ МИН}^{-1} \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$
Ru–Ba–Cs/C					
410	5×10^6	10	3.85	3.44×10^{-4}	6.36×10^4
		30			
410	5×10^6	20	1.94	3.47×10^{-4}	1.91×10^4
		40			
420	4.5×10^6	20	1.66	2.97×10^{-4}	4.00×10^4
		40			
420	4×10^6	20	1.50	2.68×10^{-4}	3.44×10^4
		40			
420	3×10^6	20	1.09	1.95×10^{-4}	3.36×10^4
		40			
400	6×10^5	50	0.27	1.22×10^{-4}	1.99×10^5
		150			
Ru–Cs/C					
430	5×10^6	10	0.78	7.02×10^{-5}	1.42×10^8
		30			
430	5×10^6	20	0.52	9.28×10^{-5}	1.92×10^8
		40			
420	4.5×10^6	20	0.48	8.56×10^{-5}	1.33×10^8
		40			
420	4×10^6	20	0.54	9.62×10^{-5}	8.12×10^7
		40			
420	3×10^6	20	0.59	1.06×10^{-4}	3.77×10^7
		40			
400	6×10^5	50	0.12	5.43×10^{-5}	2.05×10^8
		150			

* Получена из хроматографических данных.

** Рассчитана путем подстановки в уравнение (4) величин парциальных давлений компонентов реакционной смеси в эксперименте по синтезу аммиака и константы скорости (см. табл. 6В–11В Приложения), рассчитанных из экспериментальных данных по разложению аммиака.

родного ингибирования [22, 37, 38] как следствия конкуренции между азотом и водородом за адсорбционные центры.

Так, в работе [39] авторы показали, что водород успешно адсорбируется на предварительно занятой азотом поверхности рутения. Dahl и соавт. [40] отмечали наличие сильной конкуренции между азотом и водородом за сорбционные центры поверхности рутения. Возвращаясь к кинетической модели, на основе которой было выведено уравнение Темкина–Пыжева для железных катализаторов, можно предположить, что в условиях конкурентной адсорбции азота и водорода, типичной для катализаторов на основе рутения, заполнение энергетически неоднородной поверхно-

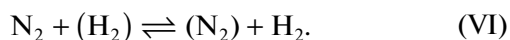
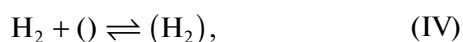
сти компонентами реакционной смеси будет протекать по-иному. Этот процесс будет определяться кинетическим и термодинамическим факторами.

Кинетический аспект конкурентного взаимодействия азота и водорода связан с тем, что адсорбция азота на поверхности рутения характеризуется более высоким активационным барьером. E. Shustorovich, A.T. Bell установили, что активационный барьер для водорода на рутении близок к нулю, в то время как для азота его величина составляет ~25 кДж/моль [41]. В более поздних работах активационный барьер для адсорбции азота оценивали в ~100 кДж/моль [42, 43]. С. Fernandez и соавт. с помощью метода DFT показали, что в зависимости от локального окружения энергетиче-

ческий барьер для диссоциативной адсорбции азота на центре В-5 рутения равен 50–100 кДж/моль [44]. В ряде других работ указывается значение 25–36 кДж/моль [40, 45–48]. Адсорбция же водорода характеризуется активационным барьером 0–3 кДж/моль [41, 45, 49, 50].

Исходя из представленных в литературе данных, можно предположить, что на свободных адсорбционных центрах поверхности рутения адсорбция водорода будет происходить быстрее, чем адсорбция азота. Действительно, для катализатора Cs–Ru/MgO элементарные стадии адсорбции азота и водорода характеризуются предэкспоненциальными множителями, равными 5.6×10^1 и 5.5×10^5 соответственно [45].

Однако итоговые величины покрытия поверхности будут определяться термодинамическим аспектом конкурентного взаимодействия азота и водорода. Поскольку $q_{\text{адс}}^{\text{N}_2}$ (120–150 кДж/моль [1, 46]) выше $q_{\text{адс}}^{\text{H}_2}$ (40–120 кДж/моль [48, 51–54]), водород в результате конкурентного взаимодействия будет вытесняться азотом (уравнения (IV)–(VI)).



Согласно Shustorovich E. и Bell A.T. величина активационного барьера десорбции азота с поверхности Ru(001) составляет 185 кДж/моль, энергия активации десорбции водорода в 2 раза ниже – 92 кДж/моль [41], согласно Hinrichsen O. эти величины равны 137 и 90 кДж/моль соответственно [45]. Zhang Z. и соавт. пришли к аналогичному выводу, получив зависимости между величиной активационного барьера десорбции и величиной покрытия поверхности для азота ($148.027 - 14\theta_{\text{N}}$) и водорода ($91.948 - 2\theta_{\text{H}}$) [55].

Присутствие аммиака также влияет на конкурентное взаимодействие азота и водорода. В условиях синтеза аммиака (5×10^6 Па, 400°C) при близкой к нулю концентрации продукта реакции поверхность рутения практически полностью занята азотсодержащими формами. При увеличении концентрации NH_3 до ~5 об. %. величина $\theta(\text{NH}_x)$ составляет ~0.9, оставшуюся часть поверхности активного компонента занимает водород [48].

Заполнение азотом свободных центров на поверхности рутения протекает в порядке убывания энергии адсорбции. Однако замещение водорода азотом, вероятнее всего, будет идти в порядке возрастания энергии адсорбции. Действительно, скорость замены одного адсорбированного компонента другим должна быть обратно пропорциональна глубине потенциальной ямы, в которой находится вытесняемый компонент. Таким обра-

зом, азот будет занимать адсорбционные центры в порядке, прямо противоположном порядку, заданному уравнением (2). Следовательно, для корректного описания процесса заполнения азотом поверхности рутения в присутствии водорода знак “минус” в уравнении адсорбции Темкина (2) должен быть заменен на противоположный.

$$q = q_0 (1 + \alpha\theta). \quad (5)$$

Выражение (5) получается из (2) при $\alpha = -1$. Учитывая указанную выше взаимосвязь между уравнениями (1) и (2), постоянная α должна входить со знаком “минус” и в уравнение (1).

На основании анализа экспериментальных данных, полученных при исследовании катализаторов Ru–Ba–Cs/C и Ru–Cs/C (подробности расчетов приведены во вспомогательных материалах, таблицы В1–В5 Приложения), из уравнения (1) было выведено следующее уравнение, хорошо описывающее данные эксперимента по разложению аммиака на этих катализаторах:

$$r_{\text{N}_2} = \frac{k_1}{P_{\text{N}_2}^{0.252}} \left(\frac{P_{\text{H}_2}^{0.5285}}{P_{\text{NH}_3}^{0.02405}} \right)^{-2} - k_2 \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^{0.02405}}{P_{\text{H}_2}^{0.5285}} \right)^4. \quad (6)$$

Путем подстановки в уравнение (6) найденных значений констант k_1 и k_2 (табл. В12, В13, В15 Приложения), а также данных, полученных при исследовании свойств катализаторов Ru–Ba–Cs/C и Ru–Cs/C в синтезе аммиака (табл. В14, В16 Приложения), были рассчитаны скорости образования аммиака (табл. 3).

Как видно из данных, представленных в табл. 3, рассчитанные по уравнению (6) величины скоростей образования аммиака сопоставимы со скоростями, определенными из хроматографических данных.

Из значений констант k_1 и k_2 , входящих в уравнение (6), (см. табл. В13 и В16 Приложения), были найдены значения констант равновесия реакции синтеза аммиака (7)

$$K_{\text{син}} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (7)$$

где

$$K_{\text{син}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}. \quad (8)$$

Обратную величину, константу равновесия реакции разложения аммиака, сопоставляли с величинами, рассчитанными из уравнения (9), хорошо описывающего экспериментальные данные:

$$K_{\text{разл}} = 6 \times 10^5 e^{-\frac{4505}{T+273}}, \quad (9)$$

Таблица 3. Результаты каталитических испытаний образцов Ru–Ba–Cs/C и Ru–Cs/C в процессе синтеза аммиака

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{Па}$	$V_{\text{N}_2}, \text{мл/мин}$	$X_{\text{N}_2}, \%$	$r_{\text{NH}_3}^*,$	$r_{\text{NH}_3}^{**},$
		$V_{\text{H}_2}, \text{мл/мин}$		$\text{МОЛЬ МИН}^{-1} \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$	$\text{МОЛЬ МИН}^{-1} \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$
Ru–Ba–Cs/C					
410	5×10^6	10	3.85	3.44×10^{-4}	2.19×10^{-5}
		30			
410	5×10^6	20	1.94	3.47×10^{-4}	1.95×10^{-5}
		40			
420	4.5×10^6	20	1.66	2.97×10^{-4}	4.24×10^{-5}
		40			
420	4×10^6	20	1.50	2.68×10^{-4}	3.20×10^{-5}
		40			
420	3×10^6	20	1.09	1.95×10^{-4}	2.86×10^{-5}
		40			
400	6×10^5	50	0.27	1.22×10^{-4}	1.14×10^{-4}
		150			
Ru–Cs/C					
430	5×10^6	10	0.78	7.02×10^{-5}	1.18×10^{-5}
		30			
430	5×10^6	20	0.52	9.28×10^{-5}	1.21×10^{-5}
		40			
420	4.5×10^6	20	0.48	8.56×10^{-5}	1.99×10^{-5}
		40			
420	4×10^6	20	0.54	9.62×10^{-5}	2.40×10^{-5}
		40			
420	3×10^6	20	0.59	1.06×10^{-4}	3.59×10^{-5}
		40			
400	6×10^5	50	0.12	5.43×10^{-5}	7.45×10^{-5}
		150			

* Получена из хроматографических данных.

** Рассчитана путем подстановки в уравнение (6) величин парциальных давлений компонентов реакционной смеси в эксперименте по синтезу аммиака и констант скорости k_1 и k_2 (см. табл. В12–В16 Приложения), полученных на основе экспериментальных данных по разложению аммиака.

где

$$K_{\text{разл}} = \frac{[\text{N}_2]^{1/2} [\text{H}_2]^{3/2}}{[\text{NH}_3]}. \quad (10)$$

Из (8) и (10) следует, что

$$K_{\text{разл}} = \sqrt{I}/K_{\text{син}}. \quad (11)$$

Значения констант равновесия, рассчитанные из данных, полученных при исследовании разложения аммиака на катализаторе Ru–Ba–Cs/C, показаны на рис. 1. Аналогичная зависимость,

найденная по итогам изучения разложения аммиака на катализаторе Ru–Cs/C, представлена во вспомогательных материалах (рис. В2 Приложения). Также ниже приведены значения констант k_1 и k_2 в координатах Аррениуса, определенные по результатам экспериментов в присутствии образца Ru–Ba–Cs/C (рис. 2). Аналогичные зависимости для образца Ru–Cs/C даны в Приложении (рис. В3).

Как видно из представленных данных (рис. 1, рис. В2), величины констант $K_{\text{разл}}$ хорошо согла-

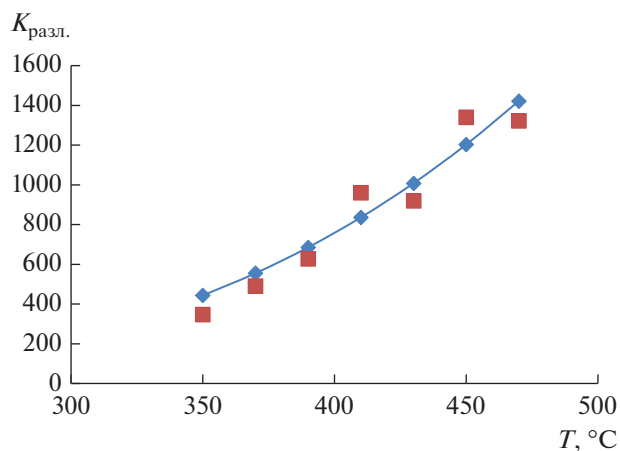


Рис. 1. Зависимость константы равновесия разложения аммиака от температуры согласно уравнению (6) (отдельные точки) и расчетные значения, полученные из уравнения (9) (непрерывная кривая), для катализатора Ru–Ba–Cs/C.

суются с графиком, заданным уравнением (9). Зависимости констант k_1 и k_2 от температуры (рис. 2, рис. В3) в координатах Аррениуса позволили рассчитать величины кажущейся энергии активации (E_a) процессов разложения ($24867 \times 8.31 = 206645$ Дж/моль ≈ 207 кДж/моль) и синтеза ($19531 \times 8.31 = 162302$ Дж/моль ≈ 162 кДж/моль) аммиака для катализатора Ru–Ba–Cs/C. Аналогично были определены величины кажущейся энергии активации для реакции разложения аммиака ($30406 \times 8.31 = 252673$ Дж/моль ≈ 253 кДж/моль) и синтеза аммиака ($23069 \times 8.31 = 191703$ Дж/моль ≈ 192 кДж/моль) на образце Ru–Cs/C.

Процесс разложения аммиака на рутении характеризуется величиной активационного барьера 41–

190 кДж/моль [56]. Энергия активации синтеза аммиака возрастает с 70 до более 100 кДж/моль при введении в рутениевый катализатор соединений цезия [57]. Близкая оценка величины $E_a \approx 120$ кДж/моль была получена в [58] для нанесенных рутениевых катализаторов, промотированных оксидами щелочных металлов. Таким образом, можно заключить, что рассчитанные значения констант равновесия и энергии активации сопоставимы с литературными данными.

Конкурентное взаимодействие компонентов реакционной смеси на поверхности рутения можно проиллюстрировать следующей схемой (рис. 3).

Согласно рис. 3, при адсорбции в контакте с поверхностью рутения находятся азот и водород (рис. 3а). Поверхность энергетически неоднородна, качество адсорбционных центров поверхности характеризуется теплотой адсорбции. При сопоставимом количестве азота и водорода в смеси, контактирующей с поверхностью рутения, вероятности заполнения адсорбционных центров азотом и водородом близки, однако молекуле азота для адсорбции необходимо преодолеть активационный барьер, в то время как активационный барьер адсорбции водорода на рутении близок к нулю (рис. 3б). Поэтому свободные адсорбционные центры поверхности быстрее заполняются водородом (рис. 3в). Поскольку теплота адсорбции азота выше таковой водорода, после преодоления активационного барьера азот может вытеснить водород с занятых им адсорбционных центров, причем процесс замещения будет происходить, начиная с центров, характеризующихся меньшей теплотой адсорбции (рис. 3в–3д). Водород локализуется на соседних участках и взаимодействует с азотом с образованием аммиака (рис. 3е, 3ж). Аммиак вытесняется азотом и водородом с поверхности рутения (рис. 3ж, 3з), далее азот и во-

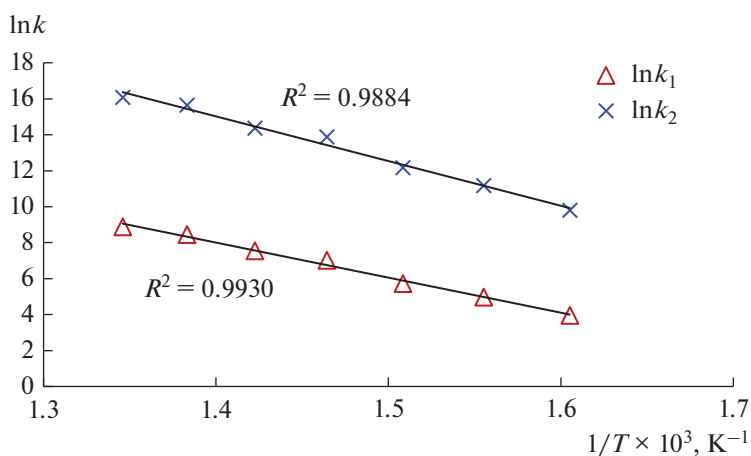


Рис. 2. Константы скорости k_1 и k_2 , рассчитанные из уравнения (6) в координатах Аррениуса, для катализатора Ru–Ba–Cs/C. Для констант k_1 и k_2 в координатах Аррениуса получены корреляционные уравнения $\ln k_1 = -19.531/T + 35.353$ и $\ln k_2 = -24.867/T + 49.847$.

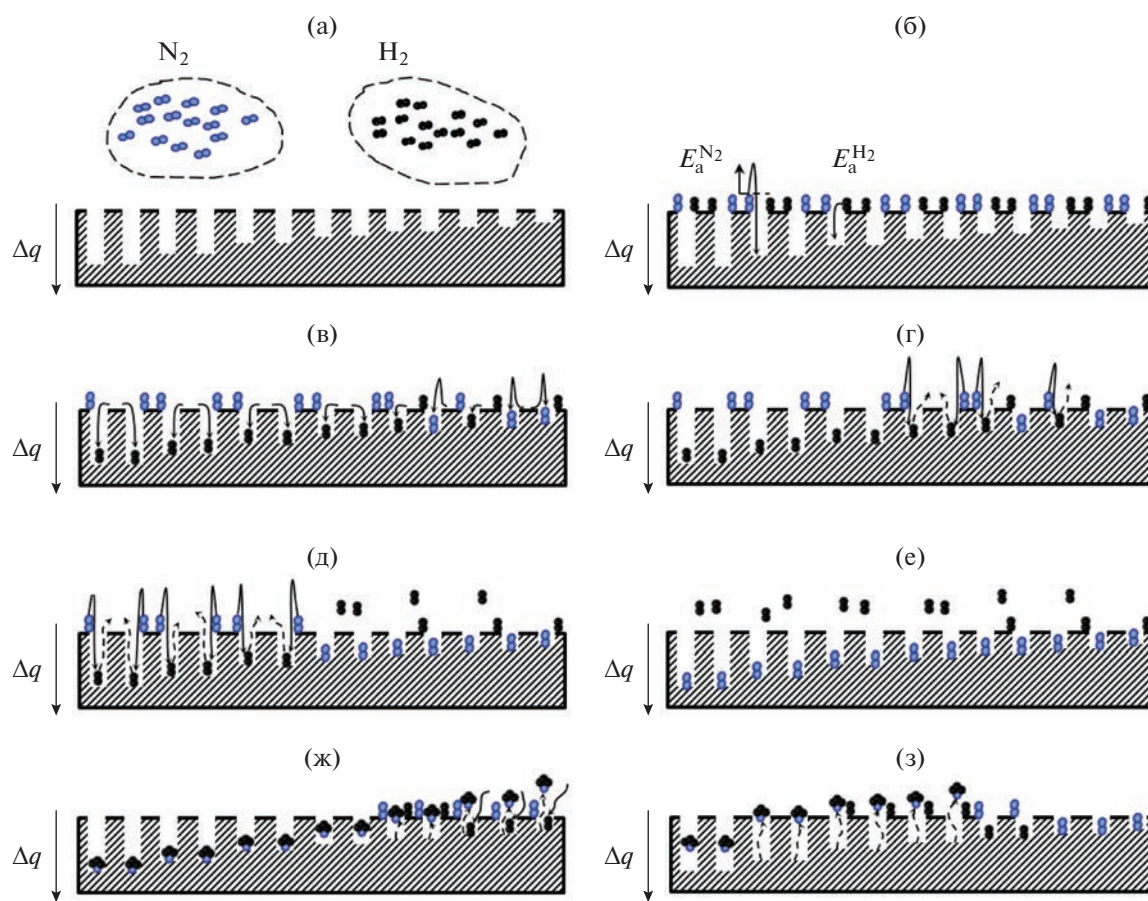


Рис. 3. Предполагаемая концепт-схема конкурентной сорбции азота и водорода на поверхности рутения (а–з).

дород взаимодействуют в порядке, показанном на рис. 3в–3ж.

Можно предположить, что конкурентное взаимодействие компонентов реакционной смеси на поверхности рутения сопровождается формированием химических волн и динамическим изменением структуры поверхности, подобным описанному В.В. Городецким и соавт. для реакций окисления H_2 и CO на платине [59–63]. Действительно, недавно G.R. Wittreich и соавт. с помощью микрокинетического моделирования продемонстрировали, что периодические флуктуации расстояния $Ru-Ru$ в кристаллитах рутения способствуют повышению активности катализатора в синтезе аммиака [64]. С другой стороны, численными методами показан факт структурной релаксации рутения при внедрении азота и водорода в подповерхностный слой [65, 66].

Аналогичные рассуждения применимы при рассмотрении конкурентного взаимодействия компонентов реакционной смеси на поверхности рутения в процессе разложения аммиака. Кинетический аспект взаимодействия определяется величинами активационных барьеров, равными 25–30 кДж/моль [41, 45, 49, 50, 67]. Известно, что лимитирующей

стадией процесса разложения аммиака является ассоциативная десорбция азота, поскольку $q_{дес}^{N_2}$ превышает 145 кДж/моль [23, 24, 40, 41], в то время как $q_{дес}^{NH_3} = 106$ кДж/моль [40]. Однако при увеличении покрытия поверхности рутения аммиаком теплота адсорбции азота снижается, и при степени покрытия, близкой к 100%, составляет ~40 кДж/моль [1]. Поэтому при невысоких температурах и неполном превращении NH_3 реакция разложения аммиака должна испытывать торможение как на стадии десорбции азота, так и на стадии десорбции водорода, $q_{дес}^{H_2}$ составляет ~90 кДж/моль [41]. Таким образом, водород будет основным конкурентом аммиака при адсорбции на поверхности рутения. Это заключение хорошо соответствует порядкам реакции по азоту и водороду в предложенном уравнении (6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что катализаторы 4%Ru–5.4%Ba–7.9%Cs/Сибунит и 4%Ru–13.6%Cs/Сибунит в интервале температур 350–470°C проявляют высокую

активность в прямом процессе синтеза аммиака и в обратном процессе его разложения. При 410–420°C величины удельных скоростей расходования и образования аммиака для 4%Ru–13.6%Cs/Сибунит отличаются более чем в 50 раз, а для катализатора 4%Ru–5.4%Ba–7.9%Cs/Сибунит — приблизительно на порядок. Соответственно, 4%Ru–5.4%Ba–7.9%Cs/Сибунит может рассматриваться в качестве перспективного катализатора для универсального реактора синтеза/разложения аммиака, являющегося составным элементом локальной системы генерации энергии, основанной на использовании возобновляемых источников энергии и аммиака в качестве носителя водорода.

С применением кинетического уравнения Темкина–Пыжева по данным о каталитической активности 4%Ru–5.4%Ba–7.9%Cs/Сибунит и 4%Ru–13.6%Cs/Сибунит в разложении аммиака были рассчитаны кинетические константы прямой и обратной реакций, которые оказались не применимы к описанию экспериментальных данных об активности образцов в синтезе аммиака. Лучшее совпадение между расчетными и экспериментальными значениями скорости реакции по азоту было достигнуто при использовании кинетического уравнения, в котором постоянная α , характеризующая последовательность заполнения азотом энергетически неоднородных адсорбционных центров на поверхности рутения, имеет значение -1 , в то время как в классическом варианте уравнения эта величина принимает значения в интервале от 0 до 1. Предложено объяснение установленному факту, основанное на учете эффекта водородного ингибирования, характерного для рутениевых катализаторов, и представлена возможная схема конкурентного взаимодействия азота и водорода, приводящего к смене последовательности заполнения азотом энергетически неоднородных адсорбционных центров на поверхности рутения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boisen A., Dahl S., Nørskov J.K., Christensen C.H. // J. Catal. 2005. V. 230. № 2. P. 309. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.013>
2. Raróg-Pilecka W., Szmigiel D., Kowalczyk Z., Jodzis S., Zielinski J. // J. Catal. 2003. V. 218. № 2. P. 465. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00058-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00058-7)
3. Petrunin D.A., Borisov V.A., Iost K.N., Temerev V.L., Trenikhin M.V., Gulyaeva T.I., Shlyapin D.A., Tsyrlunikov P.G. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2141. P. 020024. <https://doi.org/10.1063/1.5122043>
4. Kitano M., Kanbara S., Inoue Y., Kuganathan N., Sushko P.V., Yokoyama T., Hara M., Hosono H. // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 6731. <https://doi.org/10.1038/ncomms7731>
5. Hosono H., Kitano M. // Chem. Rev. 2021. V. 121. № 5. P. 3121. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01071>
6. Hayashi F., Toda Y., Kanie Y., Kitano M., Inoue Y., Yokoyama T., Hara M., Hosono H. // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 3124. <https://doi.org/10.1039/C3SC50794G>
7. Kulkarni S.R., Realpe N., Yerrayya A., Velisoju V.K., Sayas S., Morlanes N., Cerillo J., Katikaneni S.P., Paglieri S.N., Solami B., Gascon J., Castaño P. // Catal. Sci. Technol. 2023. V. 13. I. 7. P. 2026. <https://doi.org/10.1039/D3CY00055A>
8. Yamazaki K., Matsumoto M., Ishikawa M., Sato A. // Appl. Catal. B: Environ. 2023. V. 325. P. 122352. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122352>
9. Kikugawa M., Goto Y., Kobayashi K., Nanba T., Matsumoto H., Imagawa H. // J. Catal. 2022. V. 413. P. 934. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.08.004>
10. Sagel V.N., Rouwenhorst K.H.R., Faria J.A. // Energies. 2022. V. 15. P. 3374. <https://doi.org/10.3390/en15093374>
11. Salmon N., Bañares-Alcántara R. // Sustain. Energy Fuels 2021. V. 5. P. 2814. <https://doi.org/10.1039/D1SE00345C>
12. Nayak-Luke R.M., Bañares-Alcántara R. // Energy Environ. Sci. 2020. V. 13. P. 2957. <https://doi.org/10.1039/D0EE01707H>
13. Rouwenhorst K.H., Van der Ham A.G., Mul G., Kersten S.R. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2019. V. 114. P. 109339. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109339>
14. Ufa R.A., Malkova Y.Y., Rudnik V.E., Andreev M.V., Borisov V.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 20347. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.142>
15. Reese M., Marquart C., Malmali M., Wagner K., Buchanan E., McCormick A., Cussler E.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 3742. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04909>
16. Wen D., Aziz M. // Appl. Energy. 2022. V. 319. P. 119272. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119272>
17. Темкин М.И., Морозов Н.М., Шапатина Е.Н. // Кинетика и катализ. 1963. № 2. Т. 4. С. 260.
18. Аветисов А.К., Кучаев В.Л., Шапатина Е.Н., Зыскин А.Г. // Катализ в промышленности. 2008. № 5. С. 11.
19. Peng P., Chen P., Schiappacasse C., Zhou N., Anderson E., Chen D., Liu J., Cheng Y., Hatzenbeller R., Addy M., Zhang Y., Liu Y., Ruan R. // J. Clean. Prod. 2018.

- V. 177. P. 597.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.229>
20. Aika K. // Catal. Today. 2017. V. 286. P. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.012>
21. Javaid R., Nanba T., Matsumoto H. Kinetic Analysis of Ammonia Production on Ru Catalyst Under High Pressure Conditions. / In: CO₂ Free Ammonia as an Energy Carrier. Eds. Aika K., Kobayashi H. Singapore: Springer, 2023.
https://doi.org/10.1007/978-981-19-4767-4_18
22. Egawa C., Nishida T., Naito S., Tamaru K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Phys. Chem. Cond. Phase. 1984. V. 80. № 6. P. 1595.
<https://doi.org/10.1039/F19848001595>
23. Tsai W., Weinberg W.H. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 20. P. 5302.
<https://doi.org/10.1021/j100304a034>
24. Bradford M.C.J., Fanning P.E., Vannice M.A. // J. Catal. 1997. V. 172. № 2. P. 479.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1877>
25. Sitar R., Shah J., Zhang Z., Wikoff H., Way J.D., Wolden C.A. // J. Memb. Sci. 2022. V. 644. P. 120147.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120147>
26. Duan X., Zhou J., Qian G., Li P., Zhou X., Chen D. // Chin. J. Catal. 2010. V. 31. P. 979.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60097-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60097-6)
27. Lamb K., Hla S.S., Dolan M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 3726.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.123>
28. Le T.A., Do Q.C., Kim Y., Kim T.-W., Chae H.-J. // Korean. J. Chem. Eng. 2021. V. 38. P. 1087.
<https://doi.org/10.1007/s11814-021-0767-7>
29. Tripodi A., Compagnoni M., Bahadori E., Rossetti I. // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 66. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.027>
30. Devkota S., Shin B.-J., Mun J.-H., Kang T.-H., Yoon H.C., Mazari S.A., Moon J.-H. // Fuel. 2023. V. 342. P. 127879.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127879>
31. Zheng W., Zhang J., Xu H., Li W. // Catal. Lett. 2007. V. 119. № 3. P. 311.
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9237-z>
32. Иост К.Н., Темерев В.Л., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Борисов В.А., Муромцев И.В., Тренихин М.В., Киреева Т.В., Шилова А.В., Цырульников П.Г. // Журн. прикладной химии. 2017. Т. 90. № 6. С. 731. (Iost K.N., Temerev V.L., Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Borisov V.A., Muromtsev I.V., Trenikhin M.V., Kireeva T.V., Shilova A.V., Tsyru'nikov P.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. P. 887.)
<https://doi.org/10.1134/S1070427217060088>
33. Борисов В.А., Иост К.Н., Петрунин Д.А., Темерев В.Л., Муромцев И.В., Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Гуляева Т.И., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 394. (Borisov V.A., Iost K.N., Petrunin D.A., Temerev V.L., Muromtsev I.V., Arbuzov A.B., Trenikhin M.V., Gulyaeva T.I., Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Tsyru'nikov P.G. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. P. 372.)
<https://doi.org/10.1134/S0023158419030029>
34. Борисов В.А., Иост К.Н., Темерев В.Л., Леонтьева Н.Н., Муромцев И.В., Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Савельева Г.Г., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 161. (Borisov V.A., Iost K.N., Temerev V.L., Leont'eva N.N., Muromtsev I.V., Arbuzov A.B., Trenikhin M.V., Savel'eva G.G., Smirnova N.S., Shlyapin D.A. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. P. 136.)
<https://doi.org/10.1134/S0023158418020015>
35. Borisov V.A., Iost K.N., Temerev V.L., Fedotova P.A., Surovikin Y.V., Arbuzov B., Trenikhin V., Shlyapin D.A. // Diam. Relat. Mater. 2020. V. 108. P. 107986.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107986>
36. Iost K.N., Borisov V.A., Temerev V.L., Smirnova N.S., Surovikin Y.V., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Gulyaeva T.I., Shlyapin D.A., Tsyru'nikov P.G., Vedyagin A.A. // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. V. 127. P. 85.
<https://doi.org/10.1007/s11144-019-01555-3>
37. Wu S., Tsang S.C.E. // Trends Chem. 2021. V. 3. P. 660.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2021.04.010>
38. Ao R., Lu R., Leng G., Zhu Y., Yan F., Yu Q. // Energies. 2023. V. 16. P. 921.
<https://doi.org/10.3390/en16020921>
39. Seets D.C., Wheeler M.C., Mullins C.B. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 23. P. 10399.
<https://doi.org/10.1063/1.469878>
40. Dahl S., Törnqvist E., Chorkendorff I. // J. Catal. 2000. V. 192. № 2. P. 381.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2858>
41. Shustorovich E., Bell A.T. // Surf. Sci. Lett. 1991. V. 259. № 3. P. L791.
[https://doi.org/10.1016/0167-2584\(91\)90311-E](https://doi.org/10.1016/0167-2584(91)90311-E)
42. Zhang T., Zhou R., Zhang S., Zhou R., Ding J., Li F., Hong J., Dou L., Shao T., Murphy A.B., Ostrikov K., Cullen P.J. // Energy Environ. Mater. 2023. V. 6. P. e12344.
<https://doi.org/10.1002/eem2.12344>
43. Rouwenhorst K.H.R., Kim H.-H., Lefferts L. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 17515.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04997>
44. Fernández C., Bion N., Gaigneaux E.M., Duprez D., Ruiz P. // J. Catal. 2016. V. 344. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.09.013>
45. Hinrichsen O. // Catal. Today. 1999. V. 53. № 2. P. 177.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00115-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00115-7)
46. Shi H., Jacobi K., Ertl G. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 11. P. 9248.
<https://doi.org/10.1063/1.465541>
47. Dietrich H., Geng P., Jacobi K., Ertl G. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 1. P. 375.
<https://doi.org/10.1063/1.470836>
48. Dahl S., Sehested J., Jacobsen C.J.H., Törnqvist E., Chorkendorff I. // J. Catal. V. 192. P. 391.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2857>
49. Yuan P.-Q., Ma Y.-M., Cheng Z.-M., Zhu Y.-A., Yuan W.-K. // J. Mol. Struct. Theochem. 2007. V. 807. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2006.12.023>
50. Zhao P., He Y., Cao D.-B., Wen X., Xiang H., Li Y.-W., Wang J., Jiao H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 19446.
<https://doi.org/10.1039/C5CP02486B>
51. Zupanc C., Hornung A., Hinrichsen O., Muhler M. // J. Catal. 2002. V. 209. P. 501.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3647>

52. Шаповалова Л.Б., Закумбаева Г.Д., Габдракипов А.В. // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 3. С. 192.
53. Антонов А.Ю., Быстрова О.С., Боева О.А., Жаворонкова К.Н. // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21. С. 13.
54. Антонов А.Ю., Винокурова О.В., Хейн В.Л., Быстрова О.С., Боева О.А., Жаворонкова К.Н. // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 8. С. 66.
55. Zhang Z., Karakaya C., Kee R.J., Way D., Wolden C.A. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 18038. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04929>
56. Lucentini I., Garcia X., Vendrell X., Llorca J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 51. P. 18560. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00843>
57. Muhler M., Rosowski F., Hinrichsen O., Hornung A., Ertl G. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V. 101. P. 317. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80242-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80242-4)
58. Aika K., Takano T., Murata S. // J. Catal. 1992. V. 136. № 1. P. 126. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90112-U](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90112-U)
59. Городецкий В.В. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 322. (Gorodetskii V.V. // Kinet. Catal. 2009. V. 50. P. 304.) <https://doi.org/10.1134/S0023158409020220>
60. Елохин В.И., Матвеев А.В., Городецкий В.В. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 1. С. 46. (Elokhin V.I., Matveev A.V., Gorodetskii V.V. // Kinet. Catal. 2009. V. 50. P. 40.) <https://doi.org/10.1134/S0023158409010066>
61. Elokhin V.I., Matveev A.V., Kovalyov E.V., Gorodetskii V.V. // Chem. Eng. J. 2009. V. 154. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.046>
62. Gorodetskii V.V., Sametova A.A., Matveev A.V., Tapi-
lin V.M. // Catal. Today. 2009. V. 144. P. 219. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.014>
63. Городецкий В.В., Матвеев А.В., Брылякова А.А. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 6. С. 902. (Gorodetskii V.V., Matveev A.V., Brylyakova A.A. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. P. 873.) <https://doi.org/10.1134/S0023158410060133>
64. Wittreich G.R., Liu S., Dauenhauer P.J., Vlachos D.G. // Sci. Adv. 2023. V. 8. P. eabl6576. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abl6576>
65. Ruzankin S.F., Avdeev V.I., Dobrynkin N.M., Zhi-
domirov G.M., Noskov A.S. // J. Struct. Chem. 2003. V. 44. P. 341. <https://doi.org/10.1023/B:JORY.0000009659.26326.cd>
66. Ohmer N. Stability of bulk and surface ruthenium nitro-
gen and hydrogen structures: A first-principles atomis-
tic thermodynamics study. Diploma Thesis, Carl von
Ossietzky Universität, Oldenburg, 2010. <https://hdl.handle.net/11858/00-001M-0000-0010-F764-0>
67. Jacobi K., Wang Y., Fan C.Y., Dietrich H. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 4306. <https://doi.org/10.1063/1.1390523>

Ammonia Synthesis and Decomposition with Ru Supported Catalysts

D. A. Shlyapin¹, V. A. Borisov^{1, *}, V. L. Temerev¹, K. N. Iost¹, Z. A. Fedorova², and P. V. Snytnikov²

¹Center of New Chemical Technologies BIC, Boreskov Institute of Catalysis, Omsk, 644040 Russia

²Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: borisovtiger86@mail.ru

An analytical equation for the rate of formation/consumption of nitrogen in the reversible reaction $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ was obtained on the base of the analysis of the catalytic properties of 4%Ru–13.6%Cs/Sibunit and 4%Ru–5.4%Ba–7.9%Cs/Sibunit in the processes of ammonia decomposition (10^5 Pa; 350–470°C) and synthesis ammonia (6×10^5 – 5×10^6 Pa; 400–430°C). This equation allows one to describe correctly the dependence of the chemical reaction rate on the partial pressures of the components of the reaction mixtures for both forward and reverse reactions. The approach used to obtain the kinetic equation is based on the assumption that the adsorption sites on the ruthenium surface are initially filled with hydrogen and then replaced by nitrogen during competitive interaction. The values of the equilibrium constants and apparent activation energies for the synthesis and decomposition of ammonia on the 4%Ru–13.6%Cs/Sibunit and 4%Ru–5.4%Ba–7.9%Cs/Sibunit was found by using the proposed kinetic equation. The data are in good agreement with the ones presented in the literature.

Keywords: ammonia synthesis, ammonia decomposition, supported ruthenium catalysts, Temkin–Pyzhev equation

УДК 541.124:543.422.4:546.623-31'98:546.171.5

О МЕХАНИЗМЕ РАЗЛОЖЕНИЯ МОНОГИДРАТА ГИДРАЗИНА НА Pd/Al₂O₃ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ *IN SITU*

© 2023 г. В. А. Матышак^а, О. Н. Сильченкова^{а, *},
А. Н. Ильичев^а, М. Я. Быховский^а, Р. А. Мнацаканян^б

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

^бИнститут химической физики НАН, ул. Паруйра Севака 5/2, Ереван, 0014 Республика Армения

*e-mail: son1108@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 23.03.2023 г.

В реакции разложения моногидрата гидразина изучены нанесенные на оксид алюминия Pd-содержащие катализаторы (1%Pd/Al₂O₃ и 5%Pd/Al₂O₃). По данным ИК-спектроскопии *in situ* моногидрат гидразина адсорбируется на координационно ненасыщенных центрах поверхности катализатора в линейной форме. При повышении температуры адсорбированный моногидрат гидразина теряет молекулу воды, что сопровождается изменением геометрии молекулярного комплекса. Адсорбция гидразина на носителе и диффузия его на кластеры палладия является более выгодным процессом, чем прямая адсорбция на активных центрах. Это обстоятельство показывает, что адсорбированный на носителе гидразин может быть интермедиатом процесса его разложения. Исследуемые катализаторы имеют максимум активности при температуре около 100°C. При температурах до 120°C соотношение концентраций водорода и азота в продуктах реакции было равно 2, что соответствует 100% селективности по водороду. С повышением температуры реакции селективность значительно снижается. Объяснение высокой селективности по водороду при низких температурах связано с тем, что хемосорбция N₂H₄ осуществляется через атомы водорода. Прочность связи водород–металл в таком комплексе выше, чем связи азот–металл, следовательно, барьер для разрыва связи N–H ниже барьера для разрыва связи N–N, что приводит к разрыву связи N–H и сохранению связи N–N. При повышенных температурах часть образующихся атомов водорода рекомбинирует, другая часть вступает в реакцию с поверхностными комплексами гидразина с возникновением интермедиата NH₃–NH₂, разрыв связи N–N в котором приводит к появлению молекул аммиака в газовой фазе.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, водород, промежуточные соединения, молекулярная спектроскопия *in situ*, моногидрат гидразина, топливный элемент

DOI: 10.31857/S0453881123060114, EDN: KVCILK

ВВЕДЕНИЕ

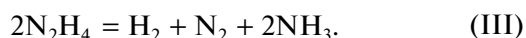
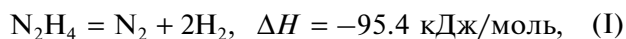
В настоящее время во многих странах разрабатываются и вводятся в эксплуатацию стратегии по внедрению альтернативных возобновляемых источников энергии с целью сокращения выбросов углерода в атмосферу. Перспективным направлением является разработка процессов с применением водорода. Водород, в частности, используется в водородных топливных элементах (ТЭ), которые могут заменять стандартные батареи в оборудовании и транспортных средствах [1, 2].

В ТЭ протекает реакция окисления водорода кислородом в мембранном электрохимическом процессе с производством электричества, тепла и воды. Однако существует ряд задач, решение которых необходимо для практического применения данной реакции. Одна из них заключается в получении водорода, свободного от примесей, безопасным способом. Источником водорода могут быть газовые смеси, образующиеся в результате каталитического разложения жидких или газообразных углеводородов (например, простых спиртов) [3–6]. Очевидный недостаток такого подхода — наличие побочных продуктов, в частности оксидов углерода, являющихся ядом для платиновых электродов ТЭ. Избежать этого можно, если использовать в качестве исходного сырья реагенты, не имеющие в своем составе атомов углерода [7–9].

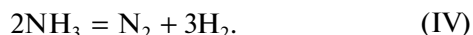
Сокращения и обозначения: ТЭ — топливный элемент; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера; РФА — рентгенофазовый анализ; ТПВ — температурно-программированное восстановление; п. п. — полоса поглощения; А — оптическое поглощение; DFT — теория функционала плотности (Density Functional Theory).

С этой точки зрения многими исследователями рассматривается моногидрат гидразина, который может быть как источником получения водорода, так и жидкофазным реагентом для безопасного хранения и транспортировки водорода [9–15].

В общем случае разложение гидразина протекает по следующим маршрутам [16]:



При полном разложении образовавшегося аммиака выделяются азот и водород:



Маршрут реакции зависит от катализатора и температуры. Таким образом, гидразин ввиду достаточного содержания водорода (12.5 вес. %) может быть использован в качестве источника водорода. Также для получения водорода подходит моногидрат гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (содержание водорода – 7.9 вес. %), который характеризуется меньшей токсичностью и взрывоопасностью.

В реакции разложения гидразина и его производных был исследован широкий круг катализаторов [9–22]. Некоторые из них, в частности нанесенные металлы (Ni, Pd и Pt) способны разлагать гидразин даже при комнатной температуре [17–21]. Общим для большинства изученных каталитических систем является падение активности и селективности по водороду при подъеме температуры выше 100–150°C. Узкий температурный интервал активности характерен для разложения и гидразина, и моногидрата гидразина.

В 70-х гг. прошлого века проводилось активное исследование механизма разложения гидразина [23–28], однако ясного представления о нем сформулировать не удалось. По одной версии считается, что образование продуктов разложения гидразина происходит в результате тримолекулярной реакции [28]. По другой – процесс протекает с разрывом связи N–N в молекуле гидразина; на следующем этапе из атомов N и H появляются молекулы азота, водорода и аммиака [27]. По третьей – молекулы азота образуются без разрыва связи N–N в молекуле гидразина. Эта версия поддерживается опытами с меченым по азоту гидразином [23].

Есть немногочисленные работы, в которых приводятся результаты изучения механизма с помощью ИК-спектроскопии [29–34]. Основным результатом спектральных исследований заключается в том, что разложение гидразина идет через промежуточное образование аммиака. Как следует из вышеприведенных литературных данных, представления о механизме процесса ограничены и противоречивы.

В связи с этим в настоящей работе делается попытка изучения поверхностных реакций, протекающих при каталитическом превращении моногидрата гидразина, и их роли в образовании водорода, азота и аммиака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы 1%Pd/Al₂O₃ и 5%Pd/Al₂O₃, необходимые для исследования, были приготовлены пропиткой оксида алюминия водным раствором PdCl₂ (производство ОАО “Аурат”) с последующей сушкой при 120°C в течение 6 ч. В качестве носителя использовали дробленые экструдаты γ -Al₂O₃ (производство Рязанского НПЗ, марка А-64, удельная поверхность – 200 м²/г). Носитель (фракция 0.2–0.315 мм) перед нанесением активного компонента предварительно прокачивали на воздухе при 500°C в течение 2 ч.

Удельную поверхность носителей и катализаторов измеряли методом БЭТ по адсорбции азота. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) была детально изучена кристаллическая структура носителей и катализаторов на их основе. Рентгеновские спектры были получены на дифрактометре “Дрон-3М” (“Буревестник”, Санкт-Петербург, Россия).

Для характеристики состояния Pd в образцах использовали температурно-программированное восстановление (ТПВ) водородом, адсорбцию молекулы-зонда CO (метод ИК-спектроскопии). ТПВ осуществляли в потоке газовой смеси 6%Н₂/Ar, нагревая образцы весом 100 мг до 550°C со скоростью 12 град/мин. В качестве детектора применяли катарометр. Адсорбцию тест-молекулы CO проводили из потока 1.5%CO/Н₂ при комнатной температуре непосредственно в проточной кювете для измерения ИК-спектров.

Свойства носителя исследовали методами термодесорбции (ТПД) Н₂ и адсорбции аммиака (метод ИК-спектроскопии). ТПД Н₂ выполняли в статических условиях с масс-спектральным анализом продуктов на масс-спектрометре МХ-7203 (НПО “Электрон”, г. Сумы, СССР). Адсорбцию аммиака осуществляли из потока NH₃ непосредственно в проточной кювете для измерения ИК-спектров.

Спектрокинетические измерения в условиях реакции превращения моногидрата гидразина проводили по методике, описанной в [35]. В качестве реагентов применяли 2%-ную газовую смесь моногидрата гидразина в аргоне. Экспериментальная установка включала в себя ИК-Фурье спектрометр IFS-45 (“Brucker”, Германия), проточную обогреваемую кювету-реактор объемом 1 см³, блок подготовки газов и систему анализа продуктов и реагентов. Образец в виде таблетки массой 20–30 мг и площадью 2 см² помещали в кювету, которая

одновременно служила каталитическим проточным реактором.

Перед измерениями образец обрабатывали в потоке инертного газа при 350°C в течение 1 ч, охлаждали до необходимой температуры и включали поток реакционной смеси (скорость потока — 30 мл/мин).

Методика нестационарных спектрокINETических исследований заключалась в измерении концентрации поверхностных соединений методом ИК-спектроскопии *in situ* в процессе установления стационарного режима протекания реакции или при исключении моногидрата гидразина из потока реакционной смеси (изотермическая десорбция).

Интенсивность полос поглощения (п. п.) измеряли в единицах оптического поглощения (A) в разностных спектрах, которые получали вычитанием из спектра образца в потоке реакционной смеси спектра того же образца в потоке инертного газа при той же температуре. Обычное число сканирований — 64, разрешение — 4 см⁻¹.

Активность катализаторов изучали проточным методом с использованием хроматографии. Реакцию разложения моногидрата гидразина проводили в кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 3 мм. Величина навески катализатора составляла 80 мг. Аргон предварительно с помощью барботера насыщали моногидратом гидразина при комнатной температуре и подавали в реактор со скоростью 20 мл/мин. Продукты реакции разложения моногидрата гидразина (водород и азот) анализировали на хроматографе Кристалл 2000М (“Хроматэк”, Россия) при температуре 40°C, используя колонку длиной 3 м, заполненную молекулярными ситами 5А. Для анализа применяли детектор по теплопроводности, газ-носитель — аргон.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристика активной поверхности катализаторов

Для профиля ТПВ водородом образца 1%Pd/Al₂O₃ характерно наличие одного пика поглощения водорода ($T_{\text{макс}} = 120^\circ\text{C}$). Для образца 5%Pd/Al₂O₃ в профиле ТПВ, кроме пика поглощения водорода, наблюдается широкий отрицательный пик при 200°C.

В ИК-спектрах образцов после адсорбции молекул СО фиксируются малоинтенсивная п. п. с частотой 2078 см⁻¹ и относительно интенсивная широкая п. п. при 1900 см⁻¹. Кроме того, в спектрах присутствует отрицательное поглощение с частотой 1630 см⁻¹.

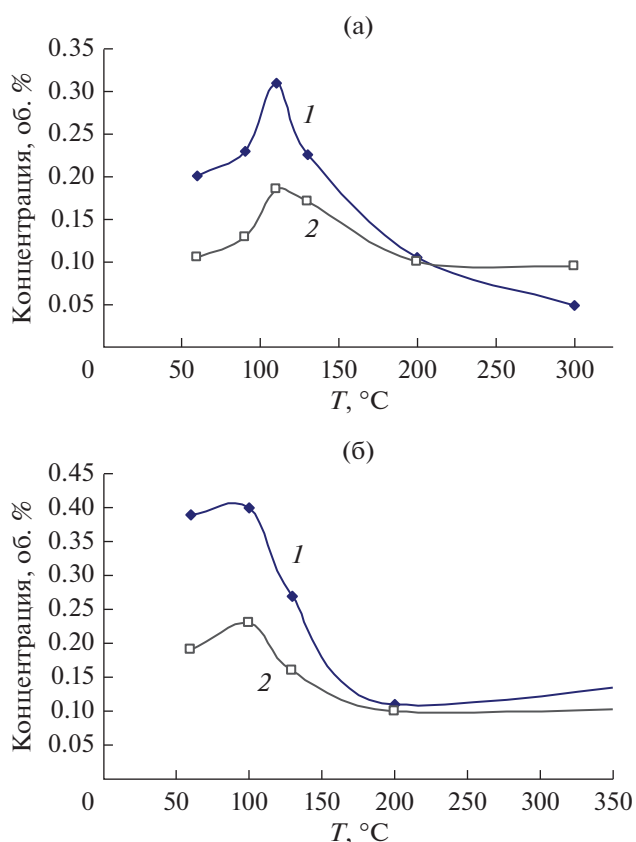


Рис. 1. Зависимости от температуры концентраций продуктов превращения моногидрата гидразина H₂ (1) и N₂ (2) на образцах 1%Pd/Al₂O₃ (а) и 5%Pd/Al₂O₃ (б).

Измерения в стационарных условиях

На рис. 1а, 1б представлены зависимости концентрации продуктов превращения моногидрата гидразина H₂ и N₂ от температуры в присутствии образцов 1%Pd/Al₂O₃ и 5%Pd/Al₂O₃. Видно, что характер зависимостей качественно одинаков. Для обоих катализаторов максимум активности наблюдается в районе 100°C.

ИК-спектры, записанные в условиях реакции на носителе и обоих катализаторах, приведены на рис. 2. Наблюдается ряд п. п. в области 1100—1800 см⁻¹. Следует отметить, что интенсивность п. п. на катализаторах заметно выше, чем на носителе.

На рис. 3 показаны зависимости интенсивностей наблюдаемых п. п. от температуры для образца 1%Pd/Al₂O₃. Также указана частота п. п. при соответствующей температуре. Видно, что интенсивность п. п. понижается при повышении температуры. Кроме того, при разных температурах проведения опытов величина соотношения интенсивностей различна. Можно заметить, что основное изменение соотношения интенсивностей п. п. происходит при переходе от комнатной

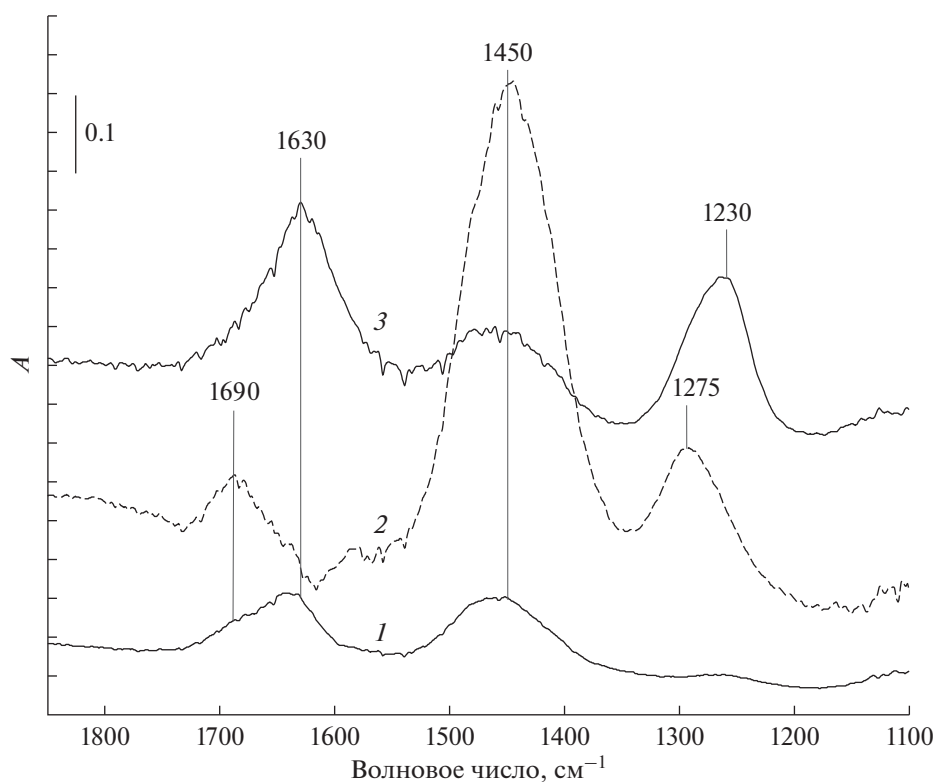


Рис. 2. ИК-спектры, полученные в условиях превращения гидрата гидразина при $T = 60^\circ\text{C}$ на носителе Al_2O_3 (1) и катализаторах 1%Pd/ Al_2O_3 (2) и 5%Pd/ Al_2O_3 (3).

температуры к 60°C . При этом наблюдается некоторое изменение положения п. п. при 1450 и 1290 cm^{-1} .

Образование и расходование поверхностных соединений

Измерение интенсивностей п. п. и их частот проводили в процессе установления стационарного состояния после напуска реакционной сме-

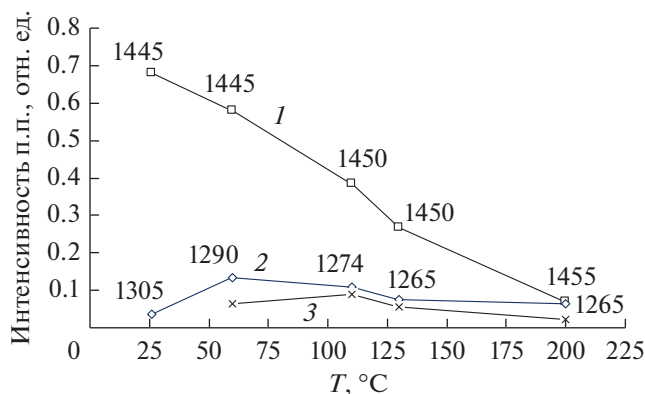


Рис. 3. Зависимости от температуры интенсивностей п. п. 1450 (1), 1290 cm^{-1} (2) и 1690 cm^{-1} (3) в условиях реакции для образца 1%Pd/ Al_2O_3 .

си на катализатор и после выключения реагента из потока смеси (изотермическая десорбция). На рис. 4 приведены результаты типичного опыта для катализатора 1%Pd/ Al_2O_3 при $T = 110^\circ\text{C}$. Видно, что в процессе достижения стационарного состояния соотношение интенсивностей п. п. 1690, 1274 и 1450 cm^{-1} при данной температуре остается постоянным (рис. 4а). Интересно, что п. п. молекулярно адсорбированной воды (1630 cm^{-1}) меняется в этом процессе антибатно интенсивности указанных выше полос. Описанное изменение п. п. при разных температурах характерно как для носителя Al_2O_3 , так и для катализатора 1%Pd/ Al_2O_3 . На рис. 4б, 4в представлены зависимости интенсивности п. п. от времени после выключения моногидрата гидразина из потока реакционной смеси. Уменьшение интенсивности п. п. от времени может быть связано с участием соответствующих поверхностных частиц в образовании продуктов реакции, при этом соотношение интенсивности п. п. при 1690 и 1450 cm^{-1} сохраняется постоянным.

На рис. 5 приведены результаты опытов по термодесорбции водорода на носителе и образце 5%Pd/ Al_2O_3 . Как видно из рис. 5, на носителе адсорбции водорода нет (кривая 1). Для катализатора (кривая 2) наблюдается пик десорбции водорода, а также при температуре выше 200°C интенсивный пик десорбции воды.

На рис. 6 показаны ИК-спектры после адсорбции аммиака на носителе и на катализаторах, содержащих 1 и 5% палладия. В спектрах присутствуют п. п. при 1290, 1446 и 1690 см^{-1} . Можно заметить, что интенсивность п. п. 1290 см^{-1} значительно возрастает при увеличении количества палладия в образце.

Сопоставление спектральных и каталитических измерений

На рис. 7а и 8 представлены зависимости концентраций водорода и азота в процессе установления стационарного режима протекания реакции разложения моногидрата гидразина на образце 1%Pd/Al₂O₃, а также после исключения реагента из потока реакционной смеси (рис. 7б). При сопоставлении скоростей образования продуктов реакции, полученных в каталитическом опыте (рис. 7), и интенсивностей п. п. адсорбированного гидразина (рис. 4) наблюдается корреляция в изменении каталитических и спектральных характеристик.

Интересно, что в опытах после исключения моногидрата гидразина из потока реакционной смеси в течение длительного времени фиксируются заметные количества водорода и азота в продуктах реакции (рис. 7б). Оценки показывают, что для 1%Pd/Al₂O₃ количество образующихся атомов водорода в несколько раз превышает таковое атомов Pd в образце.

На рис. 9 приведены зависимости изменения концентрации водорода и интенсивности п. п. 1460 см^{-1} после исключения моногидрата гидразина из реакционной смеси от времени и результаты их обработки в координатах уравнения первого порядка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активная поверхность

По данным ТПВ для образца 1%Pd/Al₂O₃ характерно наличие одного пика поглощения водорода ($T_{\text{макс}} = 120^\circ\text{C}$), отвечающего восстановлению $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$. Количество поглощенного водорода соответствует количеству атомов Pd в образце. Для образца 5%Pd/Al₂O₃ кроме пика поглощения водорода наблюдается широкий отрицательный пик ($T_{\text{макс}} = 200^\circ\text{C}$), связанный с выделением водорода, растворенного в Pd при более низких температурах.

Адсорбция СО на 1%Pd/Al₂O₃ и 5%Pd/Al₂O₃ приводит к появлению на поверхности линейных карбонильных комплексов Pd–СО (п. п. 2078 см^{-1}) и многоточечных Pd_х–СО (п. п. 1900 см^{-1}) [36, 37]. Зная площадь полосы и приближенное значение молярного коэффициента экстинкции $\epsilon = 2 \times 10^{-18} \text{ см}^2/\text{молекула}$ [38], можно оценить

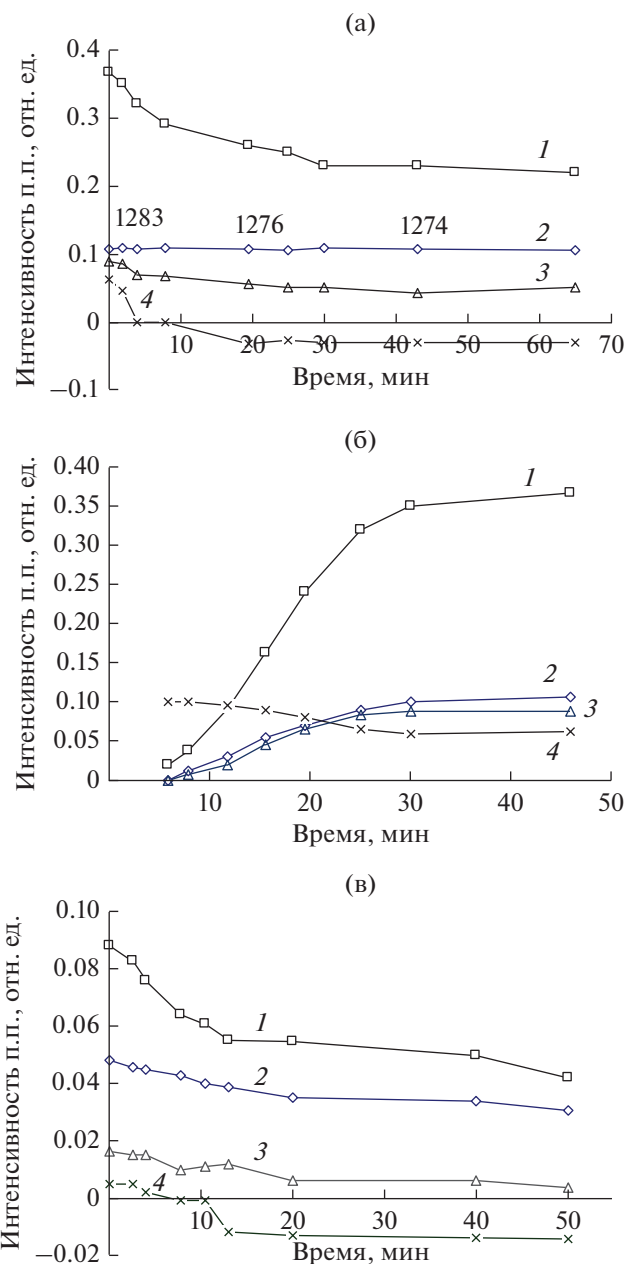


Рис. 4. Зависимости от времени интенсивностей п. п. 1450 (1), 1274 (2), 1690 (3) и 1630 см^{-1} (4) на образце 1%Pd/Al₂O₃ при $T = 110^\circ\text{C}$ в процессе установления стационарного состояния после напуска реакционной смеси (а), после выключения гидрата гидразина из потока смеси в стандартном опыте (б) и на предварительно восстановленном образце (в).

количество атомов Pd, доступных для адсорбции реагентов. Так, для 1%Pd/Al₂O₃ оно составляет 30–40% от нанесенных атомов Pd, в то время как для 5%Pd/Al₂O₃ равно 20–30%. Таким образом, Pd на поверхности носителя находится в восстановленном состоянии в виде достаточно крупных кластеров.

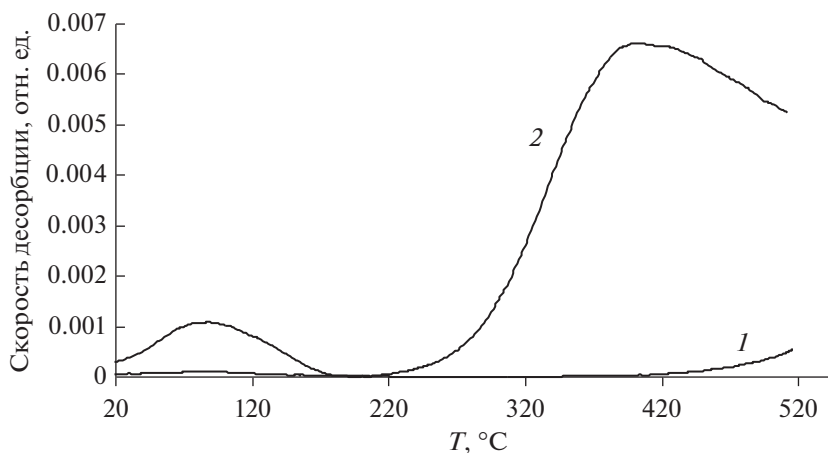


Рис. 5. Профили термодесорбции водорода на носителе Al_2O_3 (1) и образце 5%Pd/ Al_2O_3 (2).

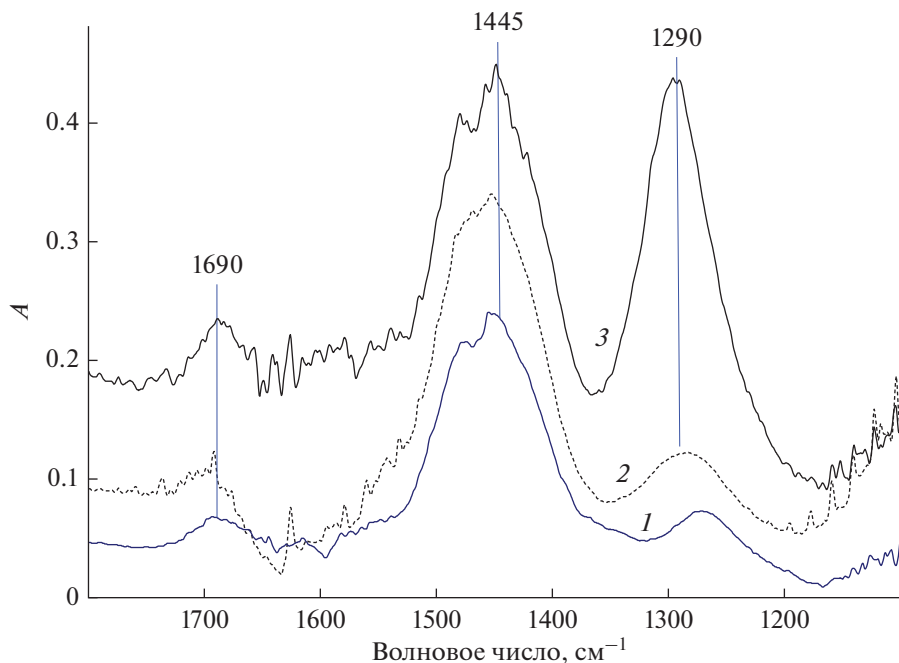


Рис. 6. ИК-спектры, полученные после адсорбции аммиака при 30°C на носителе Al_2O_3 (1) и катализаторах 1%Pd/ Al_2O_3 (2) и 5%Pd/ Al_2O_3 (3).

Как было показано выше, характер зависимостей концентраций продуктов реакции H_2 и N_2 от температуры качественно одинаков для обоих катализаторов (рис. 1а, 1б). Отметим также, что до температуры 110–120°C соотношение концентраций водорода и азота (кривые 1 и 2 на рис. 1) равно двум, что соответствует 100% селективности процесса по водороду. С повышением температуры реакции это соотношение значительно снижается. Обращает на себя внимание тот факт, что активность обоих катализаторов достаточно близка, несмотря на значительную разницу в концентрации нанесенного активного компонента. Объясняется

это не слишком большим различием в количестве доступных для адсорбции центров (см. выше).

Структура и свойства поверхностных соединений

В условиях реакции на поверхности носителя и катализаторов в ИК-спектрах присутствуют п. п. при 1630, 1690, 1450 cm^{-1} и полоса в области 1274 cm^{-1} , положение которой немного изменяется в зависимости от образца (рис. 2). Опыты, проведенные в интервале температур 60–130°C, показывают, что в процессе достижения стационарного состояния соотношение интенсивностей п. п.

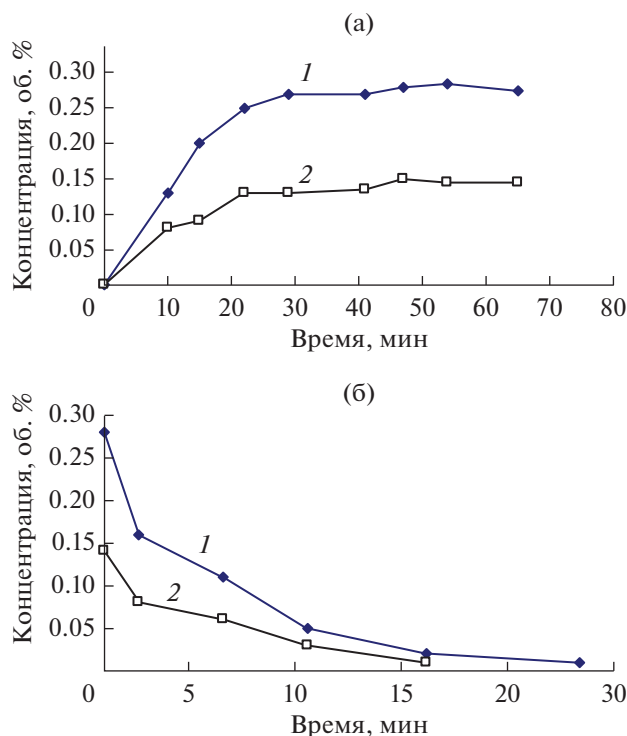


Рис. 7. Зависимости от времени концентраций H_2 (1) и N_2 (2) в процессе установления стационарного состояния после напуска реакционной смеси (а) и после выключения гидрата гидразина из потока смеси (б) на образце 1%Pd/Al₂O₃ при 110°C.

1690, 1274 и 1460 cm^{-1} остается постоянным (рис. 4а, кривые 1–3). Этот факт позволяет предположить, что п. п. 1690, 1274 и 1460 cm^{-1} принадлежат одному поверхностному соединению. Описанное изменение п. п. при разных температурах характерно и для носителя, и для катализаторов.

По результатам анализа литературных данных [39–44] наиболее вероятным будет отнесение наблюдающихся п. п. к колебаниям связей в адсорбированных комплексах гидразина: 1690 cm^{-1} — NH_2 ножничное, 1460 cm^{-1} — NH , деформационное в группе NH_2 , 1274 cm^{-1} — NN валентное или NH деформационное. Интересно, что п. п. 1630 cm^{-1} , соответствующая колебаниям молекулярно адсорбированной воды, меняется в этом процессе антибатно интенсивности полос поглощения моногидрата гидразина (рис. 4а, кривая 4). По-видимому, адсорбция моногидрата гидразина связана с вытеснением поверхностных молекул воды. Этот факт означает, что адсорбция моногидрата гидразина на носителе осуществляется за счет взаимодействия отрицательно заряженного атома азота и положительно заряженного координационно ненасыщенного иона алюминия. Поскольку расстояние между атомами азота в молекуле гидразина (~ 1.5 Å) заметно меньше расстояния между ионами алюми-

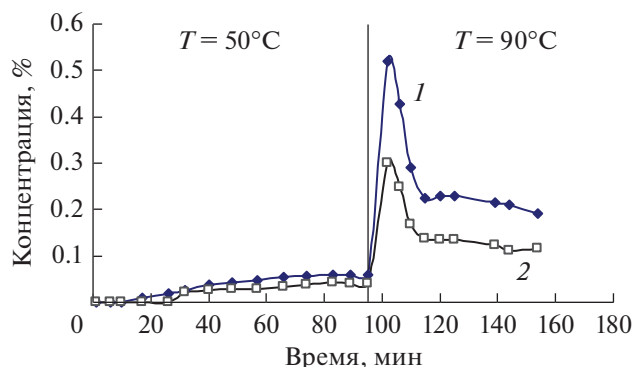


Рис. 8. Зависимости от времени концентраций H_2 (1) и N_2 (2) в процессе установления стационарного состояния после напуска реакционной смеси на образце 1%Pd/Al₂O₃ при 50°C и после повышения температуры до 90°C.

ния на поверхности, естественной формой адсорбции будет образование линейной структуры.

Отметим, что при разных температурах проведения опытов соотношения интенсивностей п. п. адсорбированного моногидрата гидразина различны (рис. 3). Видно, что основное изменение соотношения интенсивностей п. п. происходит при переходе от комнатной температуры к 60°C. При этом наблюдается также сдвиги п. п. Обнаруженная совокупность данных может быть объяснена тем, что при комнатной температуре образуется комплекс моногидрата гидразина (гидразин и водородно-связанная с ним молекула воды). При повышении температуры моногидрат гидразина теряет молекулу воды, и на поверхности формируется линейный комплекс адсорбированного гидразина. Ясно, что симметрия такого комплекса и, следовательно, частоты колебаний, а также соотношения интенсивностей соответствующих п. п. будут отличаться от этих величин в комплексе моногидрата гидразина.

Еще одной особенностью адсорбции является длительное время установления стационарного значения поверхностного заполнения: при 110°C оно составляет ~ 30 мин (рис. 4а). Отметим, что это время уменьшается при повышении температуры опыта. Такие особенности адсорбции моногидрата гидразина могут свидетельствовать о том, что изучаемый процесс относится к разряду активированных из-за вытеснения молекул воды.

Необычный характер имеют зависимости интенсивности п. п. от времени после выключения моногидрата гидразина из потока реакционной смеси, приведенные на рис. 4б. Видно, что уменьшение интенсивности п. п. 1450, 1690 cm^{-1} (кривые 1 и 3) проходит в два этапа: заметное падение на начальном этапе (по времени до 15 мин) и незначительное снижение в дальнейшем. Соотношение интенсивностей этих двух п. п. сохраняется постоянным. Уменьшение интенсивности ука-

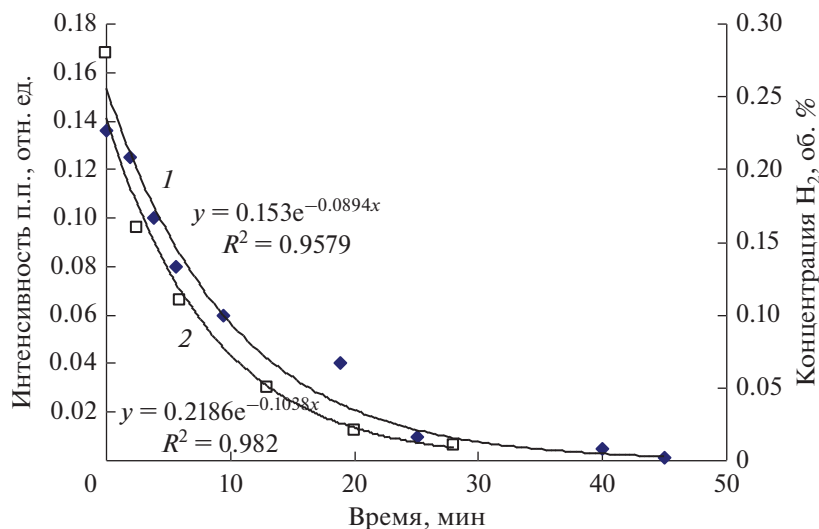


Рис. 9. Зависимости от времени интенсивности п. п. 1460 см⁻¹ (1) и концентрации водорода (2) после исключения моногидрата гидразина из реакционной смеси и результаты их обработки в координатах уравнения первого порядка для образца 1%Pd/Al₂O₃ при T = 110°C.

занных п. п. от времени может быть связано с участием соответствующего поверхностного комплекса гидразина в образовании продуктов реакции. Интенсивность п. п. 1274 см⁻¹ от времени меняется незначительно (кривая 2). Это может быть обусловлено тем, что снижение интенсивности этой полосы вместе с со сдвигом ее частоты компенсируется появлением нового поглощения с близкой частотой. По-видимому, характер изменения интенсивности п. п. 1274 см⁻¹ зависит от свойств поверхности катализатора. В подтверждение на рис. 4в приведены результаты опыта, условия проведения которого были аналогичны тем, что использовались в предыдущем эксперименте (рис. 4б), с тем лишь отличием, что образец перед опытом был подвергнут восстановительной обработке. Видно, что характеры кривых 2 на рис. 4б и 4в также различаются.

Интересные данные о свойствах поверхности получены при взаимодействии катализаторов с водородом (водород — компонент реакции разложения гидразина). На рис. 5 представлены результаты термодесорбции водорода, предварительно адсорбированного на носителе и катализаторе, содержащем 5% палладия. На носителе водород не адсорбируется (кривая 1). На профиле ТПД водорода для катализатора наблюдается пик десорбции H₂ при 90°C (кривая 2). Количество десорбированного водорода составляет 7×10^{19} молекул водорода на навеску катализатора 80 мг. Большое внимание привлекает высокотемпературный пик десорбции воды на кривой 2. Объяснить появление воды можно тем, что водород при взаимодействии с палладием диссоциирует на атомы водорода, которые за счет спилловера попадают

на носитель, где при соответствующей температуре и реагируют с гидроксильными группами с образованием молекул воды в газовой фазе.

Можно заметить также (рис. 2), что при прочих равных условиях интенсивность п. п. адсорбционных комплексов на катализаторе в разы больше, чем на носителе. Видимо, процесс нанесения активного компонента приводит к модификации свойств поверхности носителя. С этой точки зрения следует рассматривать и особенности изменения интенсивности п. п. 1274 см⁻¹.

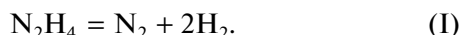
Дополнительные свидетельства того, что свойства поверхности носителя при нанесении палладия меняются, получены при исследовании кислотности образцов с помощью адсорбции аммиака. На рис. 6 приведены спектры после адсорбции аммиака на носителе и катализаторах, содержащих 1 и 5% палладия. В спектрах наблюдаются п. п. иона аммония (1440 см⁻¹) и координационно связанного аммиака (1275 и 1690 см⁻¹) [44]. Обращает на себя внимание значительное изменение соотношения интенсивностей наблюдаемых п. п. в спектре образца 5%Pd/Al₃O₃ по сравнению с таковым в спектрах носителя и образца 1%Pd/Al₃O₃, особенно существенные в области п. п. симметричных N—H-колебаний координационно адсорбированного аммиака (1275 см⁻¹). Для объяснения такого эффекта следует вспомнить, что при приготовлении катализаторов использовали хлористые соли палладия. По данным работы [45] полностью удалить ионы хлора из состава катализатора не удается. Чем больше количество наносимого компонента, тем больше остается ионов хлора на поверхности. Можно полагать, что взаимодействие ионов хлора с поверхностными ком-

плексами гидразина приводит к изменению их спектральных характеристик. Особенно явно влияние хлора проявляется в спектральном диапазоне 1250–1280 см⁻¹.

Полученные результаты показывают, что моногидрат гидразина при комнатной температуре адсорбируется на координационно ненасыщенных центрах поверхности в линейной форме. При повышении температуры адсорбированный моногидрат гидразина теряет молекулу воды, что меняет симметрию молекулярного комплекса и, следовательно, спектральные характеристики адсорбированного гидразина. При трактовке спектральных данных следует учитывать наличие на поверхности носителя и катализаторов ионов хлора и гидроксильных групп, концентрация которых уменьшается при восстановительной обработке образца. На палладиевых кластерах возможна адсорбция гидразина в мостиковой форме. Большое время установления стационарного заполнения свидетельствует о том, что адсорбция гидразина — это активированный процесс, связанный с вытеснением поверхностных молекул воды.

Взаимодействие моногидрата гидразина с палладиевыми кластерами катализатора

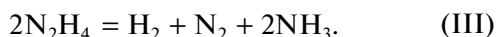
Значение отношения концентрации водорода и азота [H₂]/[N₂] в продуктах разложения моногидрата гидразина чрезвычайно важно для установления механизма процесса. Если эта величина равна 2, то реакция протекает согласно уравнению (I):



Если в продуктах реакции в основном наблюдается азот, то в системе преобладает реакция (II):



Если величина отношения уменьшается до единицы, то брутто-уравнение реакции будет выглядеть следующим образом (реакция (III)):



В нашем случае при температурах от комнатной до 100–120°C (рис. 1 и 7) реализуется механизм (I). При повышении температуры отношение [H₂]/[N₂] стремится к единице, свидетельствуя о протекании реакции по механизму (III). При температурах выше 200°C в продуктах преобладает азот и, следовательно, реализуется механизм (II).

Рассмотрим подробнее особенности процесса при низких температурах. Естественно полагать, что на металлических кластерах катализатора форма адсорбции гидразина может отличаться от линейной. По данным расчетных работ методом DFT на металлическом иридии наиболее энергетически выгодной является мостиковая форма адсорбции [46]. В нашем случае по ИК-спектрам

выделить такую форму весьма затруднительно, поскольку атомы палладия занимают не более 3% поверхности катализатора.

Вместе с тем результаты экспериментов показывают, что увеличение активности катализатора до температуры около 120°C (рис. 1а) сопровождается уменьшением концентрации молекулярно адсорбированного гидразина (рис. 3). Такая зависимость может указывать на то, что поверхностный комплекс гидразина участвует в образовании продуктов разложения. В пользу этого свидетельствуют и данные, приведенные на рис. 4а и 7а. В опытах по исследованию активности образца и интенсивностей п. п. в зависимости от времени наблюдается очевидная корреляция между изменениями активности (рис. 7а) и концентраций поверхностных комплексов гидразина (рис. 4а, кривые 1 и 3) при одинаковом времени достижения стационарных значений.

Проведение экспериментов в нестационарных условиях позволяет получить информацию о характере заполнения поверхности кластеров. На рис. 8 представлены результаты по активности образца в процессе установления стационарного режима реакции при двух температурах, 50 и 90°C. После достижения стационарного состояния при 50°C температура была повышена до 90°C. Видно, что при подъеме температуры скорость процесса в начальный период времени значительно возрастает, но затем возвращается к стационарному значению. Объяснение может быть связано с тем, что поверхность кластеров занята молекулами гидразина и воды. Нагрев приводит к предпочтительной десорбции слабосвязанных молекул воды. Это способствует увеличению заполнения гидразином и, следовательно, к возрастанию скорости реакции, что в свою очередь меняет соотношение заполнений поверхности в пользу молекул воды, возвращая в итоге систему в стационарное состояние.

Как указывалось выше, в течение длительного времени после исключения моногидрата гидразина из реакционного потока на выходе из реактора фиксируются водород и азот (рис. 7б). При оценке количества образовавшегося водорода и азота оказалось, что оно в несколько раз превышает количество атомов палладия в образце (навеска образца содержит 4.4×10^{18} атомов Pd, а при 100°C с образца десорбировалось 7×10^{19} молекул водорода). Такое соотношение доказывает, что в образовании водорода и азота участвуют не только комплексы гидразина на палладиевых кластерах, но и комплексы, расположенные около кластеров. Участие в реакции локализованных на носителе комплексов означает, что диффузия комплексов гидразина от носителя на кластеры палладия происходит без затруднений.

Таблица 1. Кинетические характеристики процесса превращения моногидрата гидразина на 1%Pd/Al₂O₃

Показатели	T, °C			
	60	110	130	200
$V_{H_2} \times 10^{-19}$, молекул/мин	0.2	0.28	0.2	0.1
$\Theta_{N_2H_4} \times 10^{-19}$, молекул	12.6	7.8	4.0	2.4
$k_{эфф}$, мин ⁻¹	0.06	0.09	0.12	0.1
k_{1460} *, мин ⁻¹	0.07	0.1	0.13	0.2

Примечание. Величины V_{H_2} и $\Theta_{N_2H_4}$ приведены на навеску катализатора 80 мг.

* k_{1460} — константа скорости превращения поверхностного комплекса N₂H₄.

Подтвердить этот вывод можно с помощью количественных оценок. Действительно, на основе брутто-уравнения реакции скорость образования водорода V_{H_2} описывается следующим уравнением

$$V_{H_2} = k_{эфф} \Theta_{N_2H_4},$$

где $k_{эфф}$ — эффективная константа скорости образования водорода, $\Theta_{N_2H_4}$ — заполнение поверхности всего катализатора.

Величина скорости V_{H_2} определяется экспериментально, заполнение поверхности катализатора $\Theta_{N_2H_4}$ находится по количеству водорода, выделившегося после отключения подачи моногидрата гидразина (рис. 7б). Полученные величины даны в табл. 1.

В нижней строке табл. 1 представлены результаты кинетической обработки кривой падения интенсивности п. п. адсорбированного гидразина при 1460 см⁻¹ после отключения подачи реагента (пример такой обработки приводится на рис. 9). Обращает на себя внимание хорошее совпадение констант, определенных совершенно разными методами. Различие при 200°C можно объяснить тем, что при этой температуре, кроме водорода, образуется аммиак. Обнаруженное совпадение доказывает, что адсорбированный на носителе комплекс гидразина является интермедиатом процесса его разложения.

Можно полагать, что адсорбция гидразина на носителе и диффузия его на кластеры палладия — более выгодный процесс, чем прямая адсорбция на активных центрах. Подтверждением этого является практическое совпадение зависимостей активности и концентрации поверхностных соединений от времени при установлении стационарного режима реакции (рис. 4а и 7а). Такой же характер имеют кривые изменения концентраций водорода (рис. 7б) и комплексов гидразина (рис. 4б) во времени после исключения моногид-

разина гидразина из реакционной смеси. В пользу высказанной гипотезы свидетельствует то, что указанные зависимости обрабатываются в координатах уравнения первого порядка с одинаковыми константами (рис. 9).

Детальный механизм процесса в низкотемпературном интервале (по сути, механизм внутримолекулярного дегидрирования гидразина) основан на том, что все возникающие в результате разрыва связей N—H атомы водорода рекомбинируют с образованием водорода в газовой фазе. Оставшиеся на поверхности атомы азота образуют молекулу азота в газовой фазе. Подтверждается такой механизм результатами работы [27], в которой проводилось измерение состава продуктов при превращении смеси обычного гидразина и изотопа гидразина, меченого по азоту. Объектами исследования были нанесенные на Al₂O₃ металлы платиновой группы. Выяснилось, что в продуктах отсутствует азот N¹⁴N¹⁵, а есть только N₂¹⁴ и N₂¹⁵. Данный факт означает, что в температурном интервале до 120°C в процессе превращения гидразина связь N—N не разрывается, а происходит процесс внутримолекулярного дегидрирования. Объяснить это могут результаты, полученные при изучении взаимодействия гидразина с поверхностью Pt(111) [47]. Авторы предположили, что при низких температурах разрыв N—N-связи и сохранение связи N—N связано с тем, что хемосорбция N₂H₄ осуществляется через атомы водорода. Прочность связи водород—металл в таком комплексе выше, чем прочность связи азот—металл. В результате барьер для разрыва связи N—H ниже барьера для разрыва связи N—N.

При более высоких температурах (120–200°C, рис. 1а) соотношение [H₂]/[N₂] уменьшается, приближаясь к единице, что означает снижение селективности реакции по водороду за счет появления дополнительного продукта — аммиака. В этом случае часть образующихся атомов водорода рекомбинирует, а другая вступает в реакцию с поверхностными комплексами гидразина, локализованными на носителе, вероятнее всего, за счет эффекта спилловера. В результате возникает интермедиат NH₃—NH₃, разрыв связи N—N в котором приводит к образованию молекул аммиака в газовой фазе.

В интервале 200–400°C преобладает реакция, в которой все атомы водорода участвуют в образовании аммиака (при температурах выше 400°C начинается разложение аммиака). Косвенным подтверждением высокотемпературного механизма могут быть данные, полученные на носителе. В продуктах реакции разложения моногидрата гидразина на носителе в интервале температур 120–300°C фиксируется небольшое количество азота и пренебрежимо малое количество водорода. Очевидно, на металлических примесях в Al₂O₃ некоторое

количество гидразина подвергается дегидрированию. Образовавшиеся атомы водорода за счет спилловера атакуют поверхностные комплексы гидразина с появлением аммиака.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы показывают, что моногидрат гидразина при комнатной температуре адсорбируется на координационно ненасыщенных центрах в линейной форме. При повышении температуры адсорбированный моногидрат гидразина теряет молекулу воды, что сопровождается изменением симметрии молекулярного комплекса.

Адсорбция гидразина на носителе и диффузия его на кластеры палладия является более выгодным процессом, чем прямая адсорбция на активных центрах. Это обстоятельство показывает, что адсорбированный на носителе гидразин может быть интермедиатом процесса его разложения.

Для исследуемых катализаторов максимум активности в реакции разложения моногидрата гидразина наблюдается в районе 100°C. При температуре 110–120°C соотношение концентраций водорода и азота равно 2, что соответствует 100% селективности процесса по водороду. С повышением температуры реакции селективность значительно снижается.

Определяющими в процессе являются свойства атомов водорода, получающихся при дегидрировании гидразина. До 120°C все возникающие в результате разрыва связей N–H атомы водорода рекомбинируют с образованием молекул водорода в газовой фазе. Оставшиеся на поверхности атомы азота при десорбции дают молекулу азота в газовой фазе. В интервале температур 120–200°C часть образующихся атомов водорода рекомбинирует, а другая вступает в реакцию с поверхностными комплексами гидразина с возникновением интермедиата $\text{NH}_3\text{--NH}_3$, разрыв связи N–N в котором приводит к появлению молекул аммиака в газовой фазе. В интервале температур 200–400°C преобладает реакция, в которой все атомы водорода участвуют в образовании аммиака (при более высоких температурах начинается разложение аммиака).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122040500058-1.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hydrogen and other Alternative Fuels for Air and Ground Transportation*. Ed. Pohl H.W. UK: Wiley, 1995. 206 p.
2. Deng Z.-Y., Ferreira J.M.F., Sakka Y. Hydrogen generation materials for portable applications // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. № 12. P. 3825.
3. Nikolaidis P., Poullikkas A. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 67. P. 597.
4. Khan Z. // *Int. J. Hydrogen energy*. 2019. V. 44. P. 1150.
5. Lang C., Jia Y., Yao X. // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 26. P. 290.
6. Martin C., Quintanilla A., Vega G., Casas J.A. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2022. V. 317. P. 121802.
7. Al-Thabaiti S.A., Khan Z., Malik M.A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 16452.
8. Ekinci A. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 4. С. 540.
9. Jiang H.L., Singh S.K., Yan J.M., Zhang X.B., Xu Q. // *ChemSusChem*. 2010. V. 3. P. 541.
10. Lan R., Irvine J.T.S., Tao S. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 1482.
11. Singh S.K., Xu Q. // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 1889.
12. Song J., Ran R., Shao Z. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 7919.
13. Zheng M., Cheng R., Chen X., Li N., Li L., Wang X., Zhang T. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2005. V. 30. P. 1081.
14. Al-Thabaiti K.S., Khan Z. // *Int. J. Hydrogen energy*. 2020. V. 45. P. 13960.
15. Motta D., Barlocco I., Bellomi S., Villa A., Dimitratos N. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 1340.
16. Schmidt E.W. *Hydrazine and its Derivatives*, 2nd edition. New York: Wiley Interscience, 2001. 2232 p.
17. Manukyan K.V., Cross A., Rouvimov S., Miller J., Mukasyan A.S., Wolf E.E. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 476. P. 47.
18. Singh S.K., Zhang X.-B., Xu Q. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 9894.
19. Singh S.K., Zhang X.-B., Xu Q. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 14. P. 2232.
20. Jain P., Anila K.A., Vinod C.P. // *Chem. Select.* 2019. V. 4. № 9. P. 2734.
21. Tong D.G. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 20442.
22. Матышак В.А., Сильченкова О.Н. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 4. С. 405. (Matyshak V.A., Silchenkova O.N. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 4.).
23. Block J., Schulz-Ekloff G. // *J. Catal.* 1973. V. 30. P. 327.
24. Gosser R.C., Tompkins F.C. // *Trans. Faraday Soc.* 1971. V. 67. P. 545.
25. Aika K.I., Ohhata T., Ozaki A. // *J. Catal.* 1970. V. 19. P. 140.
26. Wood B.J., Wise H. // *J. Catal.* 1975. V. 39. P. 471.
27. Maurel R., Menezo J.C. // *J. Catal.* 1978. V. 51. P. 293.
28. Swarc M. // *Proc. Roy. Soc. A*. 1949. V. 198. P. 267.
29. Contour J.P., Pannetier G. // *J. Catal.* 1972. V. 24. P. 434.
30. Amores J.M.G., Escribano V.S., Ramis G., Busca G. // *Appl. Catal. B: Environ.* 1997. V. 13. P. 45.

31. Ramis G., Li Y., Busca G. // Catal. Today. 1996. V. 28. P. 373.
32. Chuang C.-C., Shiu J.-S., Lin J.L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 2629.
33. Sathyanarayana D.N., Nicholls D. // Spectrochim. Acta, Part A. 1978. V. 34. P. 263.
34. Firdous N., Janjua N.K., Qazi I., Wattoo M.H.S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 984.
35. Matyshak V.A., Krylov O.V. // Catal. Today. 1995. V. 25. P. 1.
36. Valden M., Keiski R.L., Xiang N., Pere J., Aaltonen J., Pessa M., Maunula T., Savimaki A., Lahti A., Harkonen M. // J. Catal. 1996. V. 161. P. 614.
37. Choi K.I., Vannice M.A. // J. Catal. 1991. V. 127. P. 465.
38. Матышак В.А., Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. С. 422. (Matyshak V.A., Krylov O.V. // Kinet. Catal. 2002. V. 43. № 3. P. 391.)
39. Contour J.P., Pannetier G. // Bull. Soc. Chim. France. 1970. P. 4260.
40. Sacconi L., Sabatini A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. V. 25. P. 1389.
41. Durig J.R., Bush S.F., Mercer E.E. // J. Chem. Phys. V. 1965. V. 44. P. 4238.
42. Sathyanarayana D.N., Nicholls D. // Spectrochim. Acta, Part A. 1978. V. 34. P. 263.
43. Amores J.M.G., Escribano V.S., Ramis G., Busca G. // Appl. Catal. B: Environ. 1997. V. 13. P. 45.
44. Ramis G., Li Y., Busca G. // Catal. Today. 1996. V. 28. P. 373.
45. Lieske H., Lietz G., Sprindler H., Volter J. // J. Catal. 1983. V. 81. P. 8.
46. Zhanga P.X., Wanga Y.G., Huang Y.Q., Zhang T., Wua G.S., Li J. // Catal. Today. 2011. V. 165. P. 80.
47. Alberas D.J., Kiss J., Liu Z.-M., White J.M. // Surf. Sci. 1992. V. 278. P. 51.

Mechanism of the Hydrazine Monohydrate Decomposition by Means of IR Spectroscopy *In Situ*

V. A. Matyshak¹, O. N. Silchenkova¹*, A. N. Ilichev¹, M. Ya. Bykhovsky¹, and R. A. Mnatsakanyan²

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

²*Nalbandyan Institute of Chemical Physics National Academy
of Sciences, P. Sevak str., 5/2, Yerevan, 0014 Armenia*

*e-mail: son1108@yandex.ru

Pd-containing catalysts (1%Pd/Al₂O₃ and 5%Pd/Al₂O₃) deposited on aluminum oxide were studied in the decomposition reaction of hydrazine monohydrate. According to in situ IR spectroscopy, it was found that hydrazine monohydrate is adsorbed on the coordination unsaturated centers of the catalyst surface in a linear form. When the temperature rises, the adsorbed hydrazine monohydrate loses a water molecule, which is accompanied by a change in the geometry of the molecular complex. Adsorption of hydrazine on a support and its diffusion onto palladium clusters is a more advantageous process than direct adsorption on active centers. This circumstance shows that the hydrazine adsorbed on the support can be an intermediate of its decomposition process. The studied catalysts have a maximum activity in the temperature range of 100–120°C, while the ratio of hydrogen and nitrogen concentrations in the reaction products was equal to 2, which corresponds to 100% selectivity for hydrogen. As the reaction temperature increases, the selectivity decreases significantly. The explanation of the high selectivity for hydrogen at low temperatures is due to the fact that the adsorption of N₂H₄ is carried out through the formation of hydrogen–metal bonds. The hydrogen–metal bond strength in such a complex is higher than the nitrogen–metal bond strength, hence the barrier for breaking the N–H bond is lower than the barrier for breaking N–N bond, which leads to breaking N–H bond and preserving the N–N bond. At elevated temperatures, some of the hydrogen atoms formed recombine, the other reacts with the surface complexes of hydrazine to form the intermediate NH₃–NH₃, the breaking of the bond in which leads to the formation of ammonia molecules in the gas phase.

Keywords: hydrogen, hydrazine, hydrazine monohydrate, intermediates, IR spectroscopy *in situ*, fuel cell

УДК 542.943.7:546.73:547.313.2

ИЗМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ КОБАЛЬТА В ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛЕНА ПРИ СТУПЕНЧАТОМ ОКИСЛЕНИИ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

© 2023 г. В. Ю. Бычков^а, *, Ю. П. Тюленин^а, А. А. Гулин^а, В. Н. Корчак^а^аФГБУН ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: bychkov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 19.04.2023 г.

Принята к публикации 19.04.2023 г.

Изучена зависимость каталитической активности фольги Со в окислении этилена от степени окисленности поверхности Со при ступенчатом окислении фольги. Эксперименты проводили при температурах 500–800°C импульсным методом с попеременной подачей тестовых импульсов смеси 0.2% C₂H₄–0.25% O₂–1% Ar–He и окислительных импульсов смеси 1% O₂–1% Ar–He. Степень окисленности поверхности Со-фольги менялась от полностью восстановленной поверхности до глубины окисления порядка сотни “монослоев” оксида кобальта. С помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) показано, что на первом этапе ступенчатого окисления (от 0 до ~60 “монослоев” оксида) при всех температурах образуется СоО, и можно проследить изменение морфологии поверхности. В таком состоянии образцы имеют относительно высокую активность в парциальном и глубоком окислении этилена при 500–600°C, однако при 700–800°C глубокое окисление практически отсутствует, и скорость парциального окисления гораздо ниже, чем при 500–600°C. На втором этапе окисления поверхности (от ~60 до ~120 “монослоев” оксида) при 500–600°C наблюдается образование Со₃O₄, а также постепенное упорядочение кристаллов оксида. В этом состоянии образцы имеют постоянную (500°C) или экстремальную (600°C) активность в глубоком окислении этилена. Напротив, повышение температуры до 800°C приводит к резкому снижению каталитической активности фольги Со в указанном интервале степени окисленности.

Ключевые слова: кобальт, оксиды кобальта, морфология поверхности металла, окисление этилена

DOI: 10.31857/S0453881123060047, EDN: KSEZBK

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе кобальта широко применяются в реакциях глубокого и парциального окисления углеводородов, углекислотной конверсии метана, гидрирования и дегидрирования, синтезе Фишера–Тропша и др. [1–8]. Известно, что состояние кобальта в образце может меняться от металлического Со до Со³⁺ в зависимости от реакционных условий (состав реакционного газа, температура реакции). Обычно при этом также изменяются активность и селективность Со-содержащих систем. В литературе можно найти экспериментальные данные, подтверждающие влияние степени окисления Со на его каталитическую активность. Например, в работе [9] методами

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (ХАС) изучали активность кобальта в реакции окисления метанола. Было установлено, что на металлическом Со метанол превращается в H₂ и СО, Со₃O₄ катализирует глубокое окисление метанола, а СоО – парциальное окисление до СН₂O. Показано, что степень окисления кобальта меняется под действием реакционной среды, и в условиях реакции существует промежуточное состояние СоO_x. Авторы [10] исследовали нанесенные Со-катализаторы в реакциях гидрирования СО или СО₂, сравнивая активность и селективность полностью и не полностью восстановленных образцов. В случае Со/TiO₂ частично восстановленные образцы имели более высокую активность. Обратную зависимость наблюдали для образца Со/SiO₂. Влияние степени окисления Со на скорость окисления монооксида углерода наблюдали в [11–14]. В работе [11] изучали окисление СО на Со₃O₄, про-

Сокращения и обозначения: РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ТПД – термопрограммированная десорбция, ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

каленном при разных температурах. Было обнаружено, что самая высокая каталитическая активность фиксировалась при достижении определенного отношения Co^{2+} и Co^{3+} . Авторы [12] методом РФЭС определяли отношение $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ на поверхности катализатора и показали, что, наряду с другими факторами, отношение $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ влияло на скорость окисления СО. В работе [13] установили важность трехвалентного состояния Со для достижения высоких скоростей реакции. В [14] окисление СО исследовали с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при повышенном давлении (AP-XPS). Было установлено, что в процессе окисления СО в интервале температур 140–180°C активная фаза СоО постепенно превращается в Co_3O_4 . По сравнению с поверхностной фазой СоО образующаяся поверхностная фаза Co_3O_4 более активна в окислении СО, что видно из меньшей величины энергии активации. Реакцию этанола на поверхностях металлического и окисленного кобальта изучали в работе [15], используя термопрограммированную десорбцию (ТПД) и РФЭС. Основной реакцией этоксидных частиц на поверхности металлического кобальта было декарбонилирование с появлением СО, H_2 и углерода. Напротив, CoO_x поверхности, которые преимущественно содержали Co^{2+} , были селективными в дегидрировании этоксидных групп с формированием ацетальдегида при 400 К. Более окисленные Со-поверхности, которые содержали и Co^{2+} , и Co^{3+} , были активны в глубоком окислении этанола с образованием СО, CO_2 и H_2O . Похожие результаты были получены в работе [16] для разложения метанола на Со(0001). Авторы [17] сообщали, что образцы, содержащие металлический кобальт, активны в паровой конверсии этанола, тогда как Co^{2+} способствует дегидрированию этанола. Окисление метана на $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовали в [18]. Было показано, что увеличение содержания Co^{3+} способствовало повышению каталитической активности. Авторы [19] испытывали мезопористые оксиднокобальтовые катализаторы для полного окисления *o*-ксилола и установили, что самым лучшим был образец с наибольшим количеством Co^{2+} на поверхности.

Анализ литературы позволяет заключить, что для кобальтовых катализаторов характерно образование состояний с одновременным присутствием атомов/ионов кобальта с разными значениями степени окисления: Co^0 , Co^{2+} и Co^{3+} . В то же время есть разногласия в выводах о максимальной активности и селективности состояний с разными соотношениями Co^{2+} и Co^{3+} . Мы полагаем, что одной из причин таких разногласий является то, что в большинстве исследований авторы проводили тестирование каталитических свойств в ограничен-

ных интервалах изменения степени окисленности кобальта (как и в нашей предыдущей работе [20], мы используем выражение “степень окисленности”, чтобы оценить положение изучаемого образца кобальта на условной шкале, отражающей количество кислорода, поглощенного при окислении металлического кобальта). Поэтому представлялось интересным проследить изменение каталитической активности и селективности кобальта в максимально широком интервале степени окисленности Со — от полностью восстановленного (металлического) Со до максимально окисленного Со. Ранее [20] мы проводили подобные эксперименты для процесса окисления этилена на никеле. Реакция окисления этилена была выбрана в качестве тестовой, поскольку по сравнению с другими использованными нами углеводородами в случае этилена состав реакционной газовой среды был наиболее удобен для измерения каталитической активности нашими методами. Мы применяли методику, предусматривающую взаимодействие никелевой фольги в протоке с попеременными импульсами тестовой этилен-кислородной смеси и окисляющими импульсами кислородсодержащей смеси. Результатом было построение зависимостей активности и селективности катализатора от измеренной степени его окисленности при разных температурах реакции. Целью настоящей работы было проведение аналогичного исследования для кобальтовой фольги.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали образцы фольги Со размером $5 \times 6 \times 0.1$ мм. Образцы помещали в трубчатый кварцевый реактор с внутренним диаметром 6 мм. Трубку реактора устанавливали вертикально. Образец фольги также располагали вертикально по центру трубки. Поток газа подавали в реактор сверху вниз, так что протекающий газ обтекал поверхность фольги. Через отверстие в печи реактора можно было визуально наблюдать изменение цвета поверхности образца, обращенной к наблюдателю.

Свежие образцы нагревали в потоке Не до 700°C и затем подвергали трехкратному окислению (1% O_2 –1% Ar–Не, 3 мин, 20 мл/мин) и восстановлению (H_2 , 3 мин, 20 мл/мин). Такая обработка приводила к воспроизводимому развитию поверхности фольги. Подготовленные указанным образом образцы выступали в качестве исходных для дальнейших экспериментов. Их охлаждали или нагревали в потоке Не до выбранной температуры в интервале 500–800°C и восстанавливали водородом (3 мин, 20 мл/мин). Затем поток H_2 заменяли на поток Не (20 мл/мин) и через 3 мин начинали попеременно пускать 0.5 мл импульсы тестовой реакционной смеси 0.2% C_2H_4 –0.25% O_2 –1% Ar–Не и окислительной смеси

Таблица 1. Предельно достигаемое окисление Со-фольги в ходе импульсного окисления при разных температурах и соответствующие величины глубины окисления в “монослоях”

$T, ^\circ\text{C}$	Поглощение O_2 , мкмоль	“Монослой” O_2 , мкмоль	Число “монослоев”
500	7.9	0.0625	125
600	6.6	0.0625	105
700	5.4	0.0625	85
800	5.5	0.0625	88

1% O_2 –1% Ar – He . Интервал времени между импульсами был 1 мин. Часть газового потока, выходящего из реактора, направляли в масс-спектрометр OmniStar GSD 301 (“Pfeiffer Vacuum”, Германия). Масс-спектрометр непрерывно регистрировал сигналы с $m/z = 2$ (H_2), 18 (H_2O), 27 (C_2H_4), 28 (CO , CO_2 , C_2H_4), 32 (O_2), 40 (Ar), 44 (CO_2). Чтобы определить содержание CO в продуктах, из сигнала с $m/z = 28$ вычитали величины, соответствующие вкладам от CO_2 и C_2H_4 . Используя сигнал от Ar в качестве внутреннего стандарта, вычисляли содержание компонентов в реакционных импульсах после контакта с катализатором. В импульсах окислительной смеси 1% O_2 –1% Ar – He после реакции измеряли концентрацию кислорода и вычисляли количество поглощенного кислорода в молях по формуле:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{(C_{\text{O}_{2\text{исх}}} - C_{\text{O}_2})V_{\text{имп}}}{100 \times 24}$$

где n_{O_2} – количество поглощенного O_2 (моль); $C_{\text{O}_{2\text{исх}}}$ и C_{O_2} – концентрацию O_2 в импульсе (об. %) до и после реакции; $V_{\text{имп}}$ – объем импульса (л). Рассчитанные величины n_{O_2} для каждого импульса окислительной смеси суммировали, получая величины степени окисленности образца (величины, приведенные в табл. 1 и на рис. 1а–1г). Данные о каталитической активности образца в импульсах тестовой реакционной смеси 0.2% C_2H_4 –0.25% O_2 –1% Ar – He считали относящимися к суммарной величине степени окисленности, достигнутой в предшествующем импульсе окислительной смеси.

Величину “монослойного” окисления поверхности данных металлических образцов определяли, используя термовесы SETSYS EVOLUTION 16/18 (“Setaram”, Франция), соединенные с масс-спектрометром OmniStar GSD 301. Образцы фольги Со помещали в ячейку термовесов, восстанавливали в потоке H_2 при 500°C и затем окисляли в потоке смеси 1% O_2 – He при 100°C в течение 20 мин. После окисленные образцы нагревали в потоке H_2 (30 мл/мин) со скоростью 10°C/мин до 500°C и находили величину снижения веса образца в интервале 150–250°C из-за восстановления оксида металла.

Фазовый состав исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Smartlab SE (“Rigaku”, Япония) с излучением $\text{CuK}\alpha$. При измерениях шаг сканирования был 0.005°, скорость сканирования – 1°/мин. Массовый состав и параметры решетки определяли с помощью программы SmartLab Studio II, используя метод Ритвилда. Для получения каждого образца для РФА брали новый кусок Со-фольги, осуществляли предварительную подготовку, как описано выше, и выполняли эксперимент с попеременными импульсами смесей 0.2% C_2H_4 –0.25% O_2 –1% Ar – He и 1% O_2 –1% Ar – He , заканчивая его после заданного числа импульсов. Затем образец быстро охлаждали в потоке гелия и выполняли измерение РФА *ex situ*. В экспериментах, проведенных при температурах 500, 600, 700 и 800°C, было подготовлено 4, 6, 4 и 5 образцов соответственно (далее данные образцы обозначаются сочетанием температуры эксперимента и буквы: А-500, В-500, С-500, D-500 соответственно, А-600 и т.д.). На рис. 1а–1г отмечено буквами, какому положению по шкале степени окисленности соответствуют приготовленные образцы. Эти же образцы использовали для СЭМ-исследований.

Морфологию поверхности Со-фольги после различных обработок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Prisma E (“Thermo Fisher Scientific”, Чехия), также оснащенного детектором для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Образцы были теми же, что и для рентгенофазового анализа.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Определение максимальной степени окисленности и глубины окисления поверхности кобальта

В наших экспериментах по импульсному окислению Со-фольги в первых импульсах кислородной смеси наблюдалось практически полное поглощение O_2 . По мере увеличения степени окисленности Со величины конверсии O_2 в импульсе постепенно уменьшались вплоть до практического прекращения поглощения газообразного кислорода. В табл. 1 приведены величины окисленности, достигнутые для образцов Со-фольги при разных температурах. Эти величины пред-

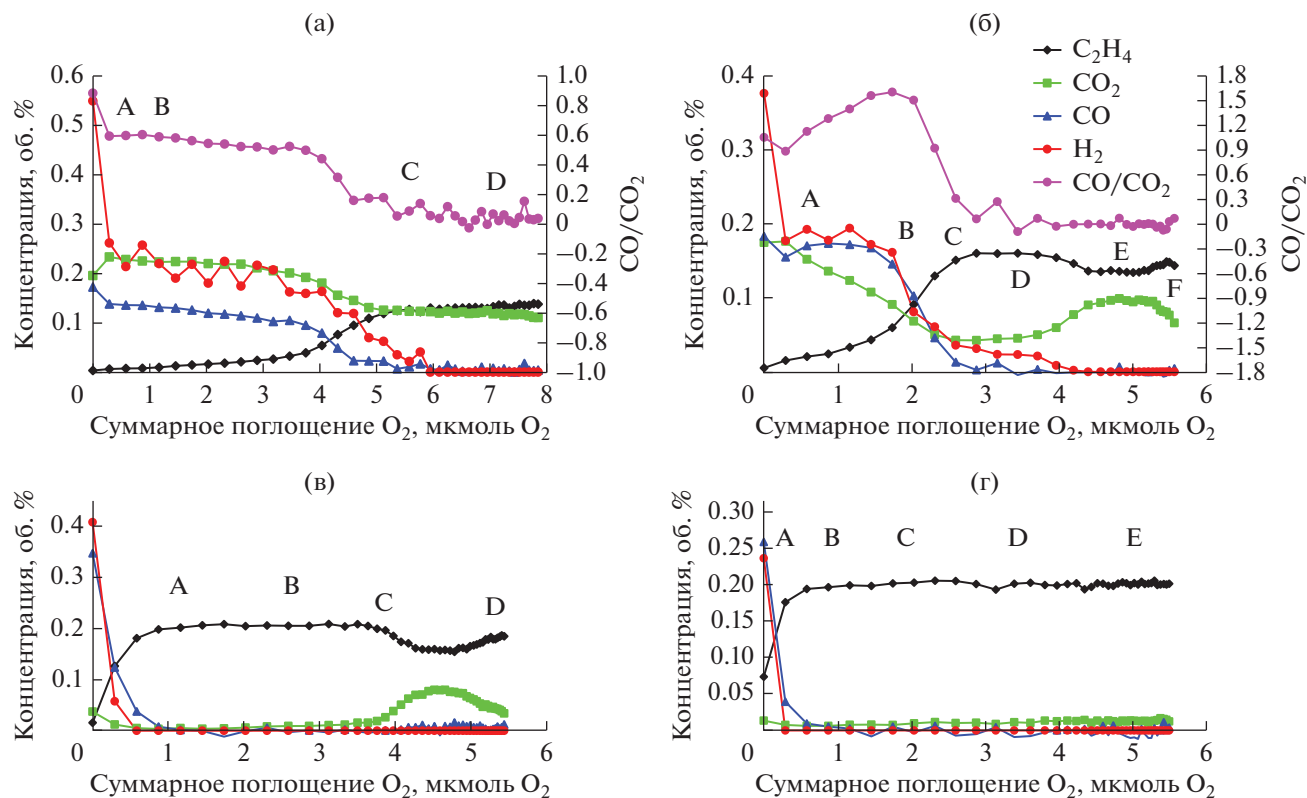


Рис. 1. Изменение концентраций этилена, CO_2 , CO и H_2 при взаимодействии восстановленной Co -фольги с попеременными импульсами смесей 0.2% C_2H_4 –0.25% O_2 –1% Ar – He и 1% O_2 –1% Ar – He , построенные относительно суммарных величин O_2 , поглощенного образцом, при температурах 500 (а), 600 (б), 700 (в) и 800°C (г).

ставляют собой граничные значения интервалов, в которых мы изучали влияние степени окисленности Co на его каталитическую активность.

Чтобы оценить толщину окисленного слоя на поверхности Co -фольги, мы измерили величину “монослойного” окисления образцов при 100°C. Принято считать, что при этой температуре переходные металлы окисляются практически без диффузии кислорода вглубь кристаллов [21–24]. Методика описана в экспериментальной части. Для изученного образца Co величина “монослойного” окисления поверхности составила 0.0625 $\mu\text{mol O}_2$, что гораздо меньше, чем количество O_2 , суммарно поглощаемое фольгой Co при 500–800°C в ходе импульсного окисления. Это означает, что интервалы окисленности поверхности Co , которые мы исследовали, соответствуют глубине окисления поверхности в десятки атомарных слоев. Вычисленные оценки числа “монослоев” также приведены в табл. 1.

Имеет смысл сопоставить измеренную величину “монослойного” окисления с расчетной величиной атомарного покрытия, ожидаемого для указанной геометрии образца фольги Co . Для суммарной площади фольги $\sim 60 \text{ мм}^2$ в расчете на 1×10^{19} атомов/ м^2 поверхности металла монослой

поверхности должен содержать 6×10^{14} атомов или 10^{-3} μmol адсорбента. Измеренная величина 0.0625 $\mu\text{mol O}_2$ более чем на порядок превосходит эту расчетную оценку. Очевидно, такое превышение вызвано большой шероховатостью поверхности нашего образца, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (см. ниже).

Изменение каталитической активности кобальта при его ступенчатом окислении

Попеременные импульсы тестовой смеси 0.2% C_2H_4 –0.25% O_2 –1% Ar – He и окислительной смеси 1% O_2 –1% Ar – He пускали на предварительно восстановленную Co -фольгу при температурах 500, 600, 700 и 800°C. Результаты опытов приведены на рис. 1а–1г.

Восстановленный Co имеет самую высокую каталитическую активность в парциальном окислении этилена до CO и H_2 . Неожиданно скорость реакции в первом импульсе уменьшается с ростом температуры (табл. 2). При повышении температуры от 500 до 800°C конверсия этилена снижается от 98.3 до 63.1%. Если при $T = 500$ и 600°C скорости образования CO и CO_2 близки, то при

Таблица 2. Конверсия этилена и содержание продуктов реакции в первых импульсах взаимодействия смеси 0.2% C₂H₄–0.25% O₂–1% Ar–He с восстановленной фольгой Co

<i>T</i> , °C	<i>X</i> (C ₂ H ₄), %	H ₂ , об. %	CO, об. %	CO ₂ , об. %
500	98.3	0.55	0.17	0.2
600	97.3	0.38	0.18	0.18
700	92.2	0.41	0.35	0.037
800	63.1	0.24	0.26	0.014

T = 700 и 800°C количество CO на порядок превышает количество CO₂.

Ступенчатое окисление Co при 500°C на начальном этапе не приводит к резким скачкам каталитической активности и селективности. В процессе добавления 10 импульсов смеси 1% O₂–1% Ar–He конверсия этилена снижается с 98.3 до 88%. Состав продуктов при этом почти не меняется, отношение CO/CO₂ находится в интервале 0.5–0.6. Визуальное наблюдение изменения цвета поверхности Co фольги при ее импульсном окислении (цвета побежалости) показывает, что окисление поверхности происходит неравномерно: сначала окисляется первый по течению участок фольги, а затем область окисления распространяется в направлении потока газа. После ~11 импульсов окисления поверхность Co становится равномерно серой и уже не меняется с последующими импульсами O₂–He. Это означает достижение значительной глубины окисления поверхности (суммарное поглощение кислорода составляет ~4 мкмоль O₂). В этот момент отмечается снижение каталитической активности образца: образование CO и H₂ падает почти до нуля, а образование CO₂ уменьшается в ~2 раза. Дальнейшее окисление катализатора не вызывает существенного изменения каталитической активности.

При 600°C начальный этап окисления поверхности Co сокращается: равномерное серое окрашивание без цветов побежалости наблюдается уже после 8 импульсов смеси O₂–He. Как и при 500°C, в данном интервале поглощения O₂ (0–2 мкмоль O₂) фиксируется высокая активность Co в парциальном и глубоком окислении (рис. 1б). Интересно, что на этом этапе отношение CO/CO₂ в продуктах реакции заметно растет от 0.9 до 1.6 (рис. 1б). При дальнейшем окислении образца в интервале 2–4 мкмоль O₂ величина конверсии этилена падает до 20%, но потом опять начинает расти, достигая максимума 35% при 5 мкмоль O₂, после чего снова снижается до 30%. В таком состоянии кобальт катализирует только глубокое окисление этилена до CO₂.

При 700°C зависимость каталитической активности от степени окисления Co снова изменяется. Скорость глубокого окисления на предвари-

тельно восстановленном Co резко уменьшается, и отношение CO/CO₂ в первых двух импульсах (рис. 1в) составляет ~10. При величине степени окисления 1 мкмоль O₂ активность резко снижается, и конверсия этилена падает практически до 0. Такая активность сохраняется при дальнейшем окислении до ~3.5 мкмоль O₂, после чего она постепенно возрастает, достигая максимума (конверсия этилена – 22%) при 4.6 мкмоль O₂. При этом происходит только глубокое окисление этилена. Последующее окисление до 5.5 мкмоль O₂ приводит к снижению конверсии до 7%.

При повышении температуры до 800°C каталитическая активность предварительно восстановленного кобальта заметно уменьшается (рис. 1г). В первом импульсе смеси 0.2% C₂H₄–0.25% O₂–1% Ar–He конверсия этилена составляет только 63% и падает почти до 0 после окисления до ~0.5 мкмоль O₂. Такая низкая активность сохраняется в ходе дальнейшего окисления до 5.5 мкмоль O₂.

Рентгенофазовый анализ

На рис. 1а–1г буквами (А, В, С и т.д.) отмечены точки, в которых определяли фазовый состав образца с помощью РФА. Для получения каждого образца для РФА брали новый кусок Co фольги, проводили предварительную подготовку и выполняли эксперимент с попеременными импульсами смесей 0.2% C₂H₄–0.25% O₂–1% Ar–He и 1% O₂–1% Ar–He, заканчивая его после заданного числа импульсов. Затем образец быстро охлаждали в потоке гелия и выполняли измерение РФА *ex situ*. В табл. 3 приведены данные о фазовом составе образцов и параметрах кристаллической решетки образующихся оксидов CoO и Co₃O₄. В качестве примера на рис. 2 представлены дифрактограммы четырех образцов, приготовленных при 500°C.

Результаты РФА образцов, тестированных при температуре 500°C, свидетельствуют, что в интервале степени окисленности 0–4 мкмоль O₂ (точки А и В на рис. 1а) наблюдается уменьшение содержания металлического кобальта и образование оксида кобальта CoO. Формирования Co₃O₄ в этом интервале не происходит. При дальнейшем окислении образца свыше 4 мкмоль O₂ кроме роста

Таблица 3. Фазовый состав образцов и параметры кристаллической решетки по данным РФА

Образец	Со, мас. %	СоО, мас. %	Со ₃ О ₄ , мас. %	<i>a</i> (СоО), Å	<i>a</i> (Со ₃ О ₄), Å	ОКР СоО, Å
500°C						
A-500	85	15	—	4.2642	—	353
B-500	81	19	—	4.2622	—	387
C-500	56	26	18	4.2722	8.137	416
D-500	40	40	20	4.2649	8.1305	445
600°C						
A-600	87	13	—	4.2664	—	630
B-600	76	24	—	4.2747	—	628
C-600	61	39	—	4.2687	—	663
D-600	47	53	—	4.2682	—	746
E-600	32.5	57.5	10	4.2656	8.1725	522
F-600	24	46	30	4.2644	8.1004	Не определяли
700°C						
A-700	65	35	—	4.2715	—	1027
B-700	55	45	—	4.267	—	966
C-700	30	70	—	4.2665	—	1086
D-700	20	80	—	4.2613	—	908
800°C						
A-800	90	10	—	4.2649	—	706
B-800	80	20	—	4.2743	—	732
C-800	50	50	—	4.2645	—	847
D-800	25	75	—	4.2639	—	1015
E-800	8	92	—	4.2646	—	1164

Прочерки означают, что фаза Со₃О₄ в образце отсутствует.

количества СоО зафиксировано появление оксида Со₃О₄.

Изменения фазового состава Со-фольги в ходе тестирования при температуре 600°C также показывают постепенное снижение содержания металла и возрастание доли СоО вплоть до величины степени окисленности ~5 мкмоль. При дальнейшем окислении количество СоО снижается за счет повышения содержания Со₃О₄. Заметно, что параметр решетки *a* у СоО постепенно уменьшается по мере увеличения степени окисленности (от состояния В к F) (табл. 3).

В опытах при температурах 700 и 800°C образование фазы Со₃О₄ не наблюдается даже при высоких степенях окисленности. При 700°C также отмечается постепенное уменьшение параметра решетки *a* у СоО, тогда как в опытах при 800°C величины *a* остаются приблизительно постоянными.

Микроскопическое исследование

На рис. 3 показана микрофотография образца Со-фольги после предварительной подготовки при 700°C перед каталитическим тестированием.

На изображении видны кристаллиты Со размером 0.5–1 мкм с гладкой поверхностью. Между некоторыми кристаллитами заметны микропоры размером 0.5–1 мкм. Таким образом, образцы перед каталитическим тестированием содержат пористый поверхностный слой, более развитый относительно исходной Со-фольги.

Кроме того, проведены ЭДС- и СЭМ-исследования некоторых образцов, выбранных для рентгеновского анализа (см. выше) после испытания каталитической активности при температурах 500, 600, 700 и 800°C. Среди тестированных при 500°C для микроскопического исследования отобраны образцы В и D (рис. 1а, далее В-500 и D-500), для которых активность и селективность окисления этилена принципиально различалась. Из тестированных при 600°C взяты образцы Е и F (рис. 1б) (далее Е-600 и F-600), также интересные с точки зрения изменения каталитической активности. Из этих же соображений выбраны образцы А-700 и D-700 (рис. 1в) и А-800 и D-800 (рис. 1г).

На рис. 4 приведены кривые содержания Со и О на поверхности образцов В-500 и D-500 после испытания каталитической активности при 500°C.

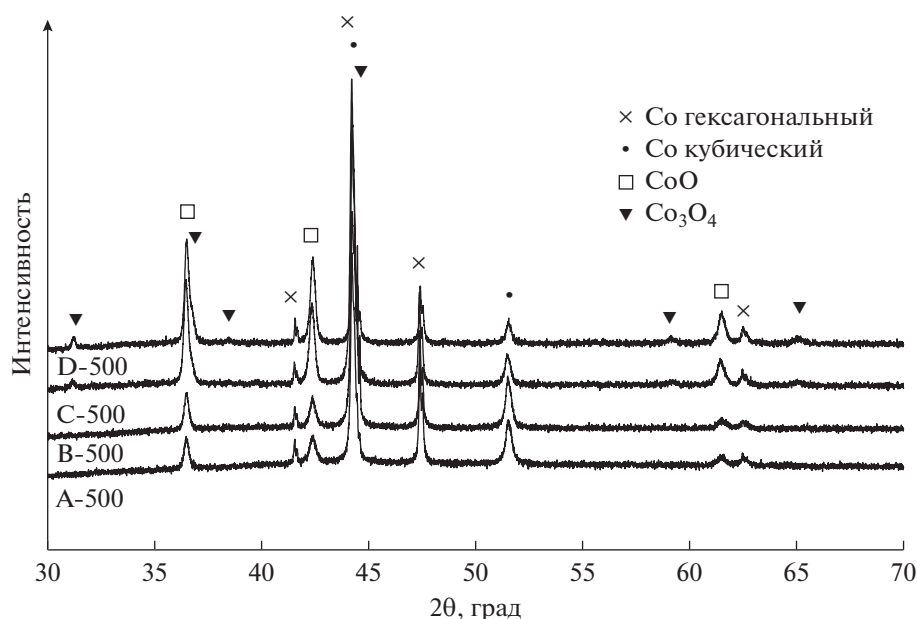


Рис. 2. Дифрактограммы образцов А-500, В-500, С-500 и D-500.

Серию измерений для каждого образца выполняли вдоль прямой линии, проходящей вдоль направления потока протекающего газа, с шагом ~ 0.1 мм. Наиболее интенсивными были линии Co и O на энергодисперсионных спектрах. Оценочное суммарное количество Co и O – свыше 90 ат. %. В качестве примесей зарегистрированы C, N, Al, Fe. Для образца D-500 соотношение интенсивностей сигналов Co и O (I_{Co}/I_O) составляет примерно 1.1 и существенно не варьируется вдоль поверхности фольги. Напротив, для образца В-500 среднее соотношение $I_{Co}/I_O = 3.1$, но значения в отдельных точках постепенно меняются вдоль линии, соответствующей протеканию газа у по-

верхности фольги. Для изученного интервала длиной 4 мм в верхнем по течению положении $I_{Co}/I_O = 1.5$, а в нижней по течению точке $I_{Co}/I_O = 7.0$, то есть верхняя область поверхности образца является относительно более окисленной.

Микроснимки СЭМ на рис. 5а–5г, сделанные для образца В-500 вдоль направления течения газа от менее окисленного до более окисленного состояния согласно результатам ЭДС, позволяют проследить изменение морфологии поверхности фольги по мере роста степени окисленности. На первом этапе (рис. 5а) на поверхности кристаллитов Co образуются пластинчатые кристаллы (“че-

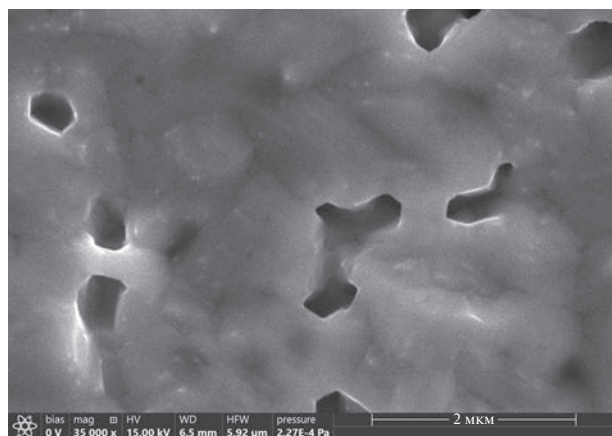


Рис. 3. Микрофотография образца Co-фольги после предварительной подготовки при 700°C перед каталитическим тестированием.

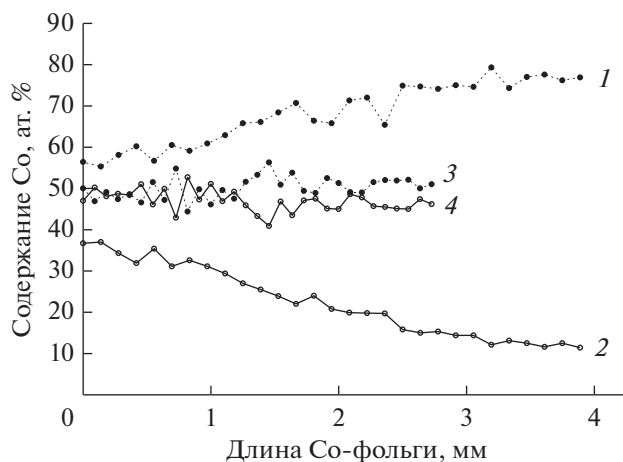


Рис. 4. Содержание Co (1, 3) и O (2, 4) на поверхности образцов В-500 (1, 2) и D-500 (3, 4) по данным ЭДС по направлению течения газа.

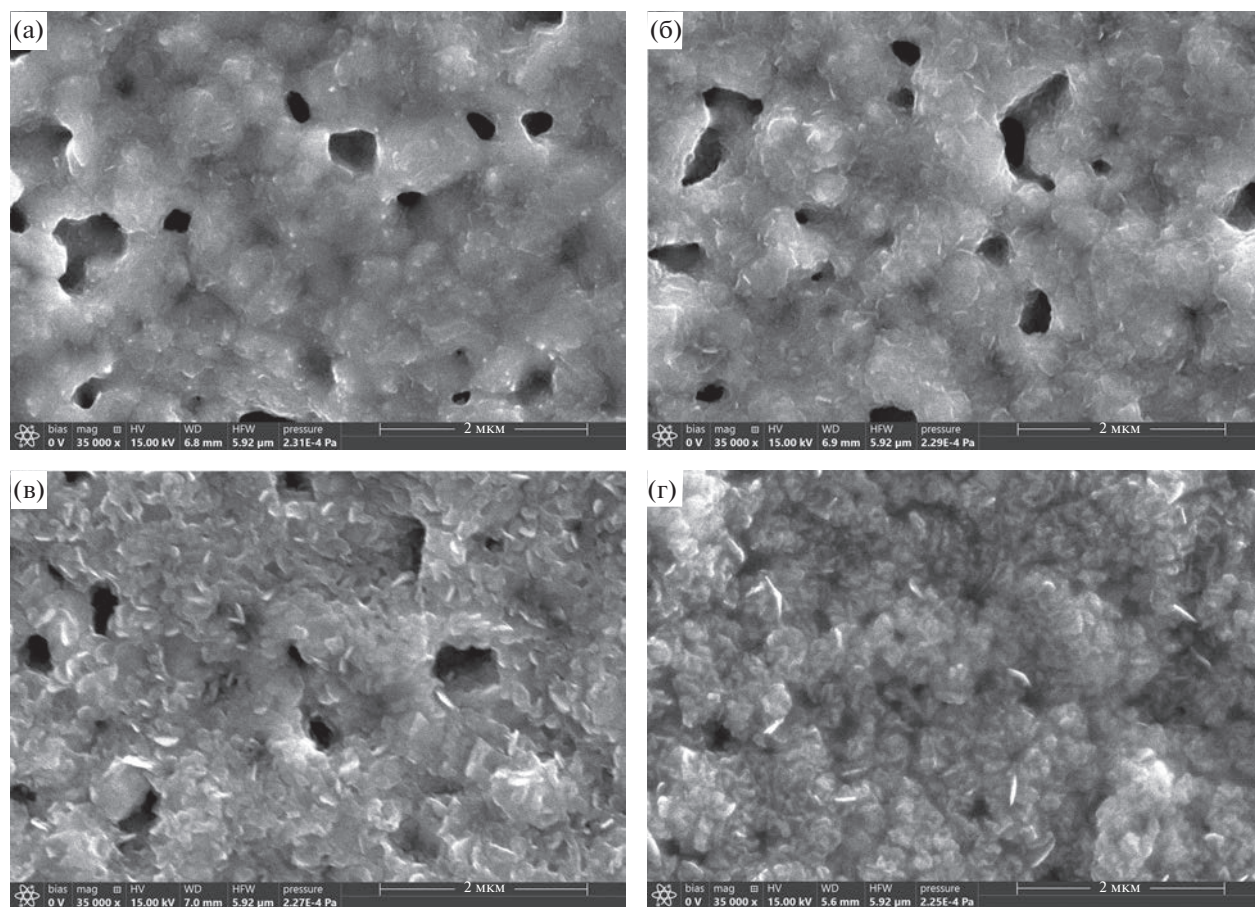


Рис. 5. СЭМ-изображения образца В-500, сделанные вдоль направления течения газа навстречу потоку (а–г).

шуйки”) оксида кобальта CoO (по данным РФА); цвет фольги практически не отличается от цвета исходного восстановленного образца. Затем (рис. 5б) количество этих “чешуек” увеличивается, и они покрывают все видимые кристаллиты Co . В таком состоянии поверхность фольги имеет черный

цвет. На следующем этапе (рис. 5в) заметно образование пластинчатых кристаллов, расположенных под большим углом к поверхности металла — вплоть до 90° . В этом состоянии фольга имеет ярко синий цвет. В наиболее окисленной области образца В-500 частицы оксида начинают заполнять микропоры между кристаллитами Co (рис. 5г). Поверхность приобретает серый цвет, который практически не меняется при дальнейшем окислении Co -фольги. Поверхность образца D-500 (рис. 6) равномерно покрыта кристаллами оксида размером ~ 100 нм, форма которых близка к кубической.

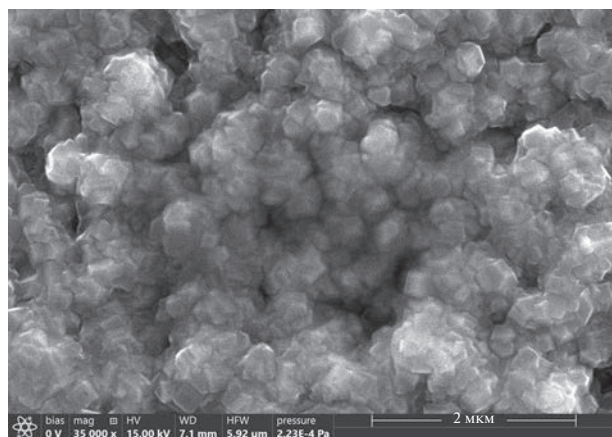


Рис. 6. СЭМ-изображение образца D-500.

Оба образца E-600 и F-600, выбранные для СЭМ-исследования (рис. 7 и 8 соответственно), характеризуются полностью окисленной поверхностью. Различие между ними проявляется в том, что на поверхности более окисленного F-600 видны хорошо ограненные кристаллы оксида кобальта, тогда как кристаллиты оксида на поверхности E-600 не имеют четкой ограненности.

Согласно результатам ЭДС, образец А-700, подобно В-500, обладает неравномерно окисленной поверхностью. Линии изменения концентраций Co и O по поверхности образца А-700 вдоль на-

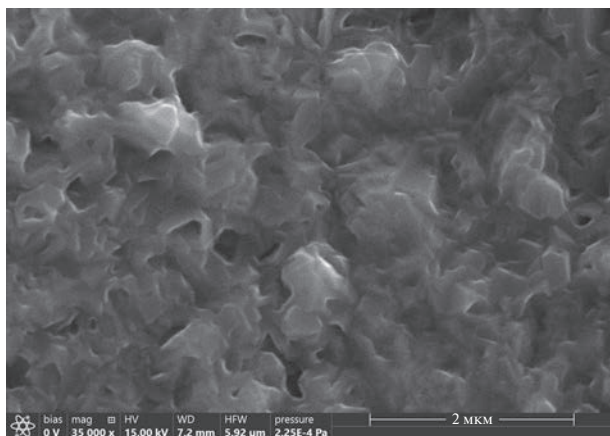


Рис. 7. СЭМ-изображение образца E-600.

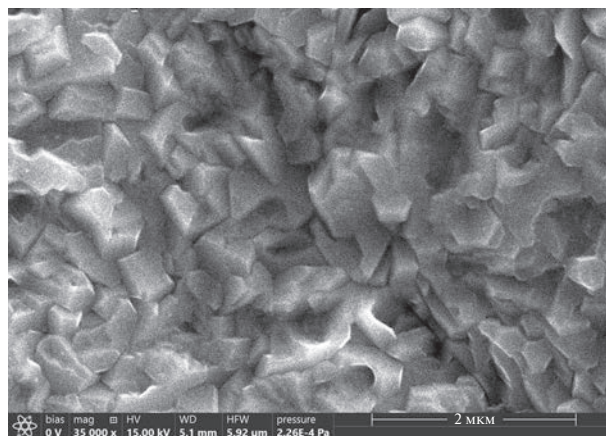


Рис. 8. СЭМ-изображение образца F-600.

правления течения газа аналогичны таковым для В-500 на рис. 4. В менее окисленной области частицы металла покрыты кристалликами оксида размером 60–80 нм, но микропоры между металлическими частицами еще хорошо различимы (рис. 9а). В более окисленной области на поверхности видны только кристаллы оксида, образующие рыхлый слой (рис. 9б). Образец D-700 (рис. 10) покрыт равномерным слоем хорошо окристаллизованных частиц с характерными углами между гранями $\sim 60^\circ$.

Из двух образцов А-800 и D-800 первый также имеет неравномерную степень окисленности вдоль направления течения газа, и можно заметить переход от состояния с чешуйками оксида, частично покрывающими исходные частицы металла (рис. 11а), до полного покрытия такими чешуйками (рис. 11б) и далее до состояния (рис. 11в), в котором наблюдаются кристаллы близкой к прямоугольной формы размером 140–170 нм. Гораздо сильнее окисленный образец D-800 содер-

жит более окристаллизованные и “остроугольные” кристаллы (рис. 12).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты позволяют проследить процесс окисления поверхности кобальта в температурном интервале 500–800°C от исходного металлического Со до фактически предельного насыщения поверхности связанным кислородом. Измеренная глубина окисления составляет порядка сотни “монослоев”. Продуктами окисления являются СоО и Со₃О₄ при 500–600°C и только СоО при 700–800°C. Вероятно, сравнительно большее количество поглощенного О₂ при 500–600°C относительно 700–800°C (табл. 1) связано с образованием оксида Со₃О₄, содержащего больше кислорода на один атом Со. В процессе окисления поверхности кобальта можно выделить первый этап, который характеризуется практически полным поглощением газофазного кислорода из им-

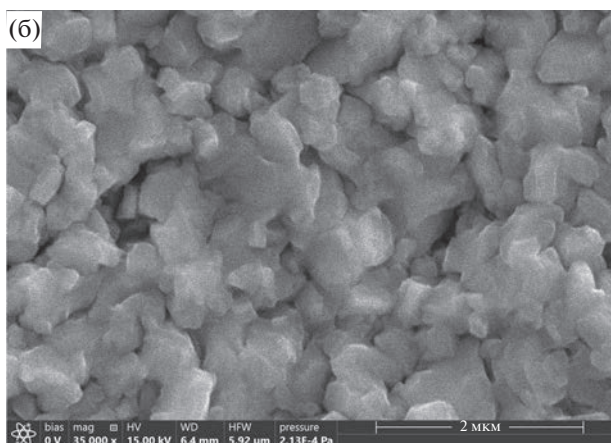
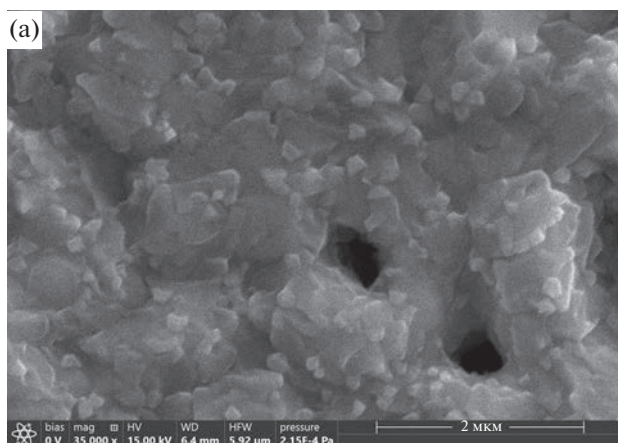


Рис. 9. СЭМ-изображения образца А-700, сделанные вдоль направления течения газа навстречу потоку (а, б).

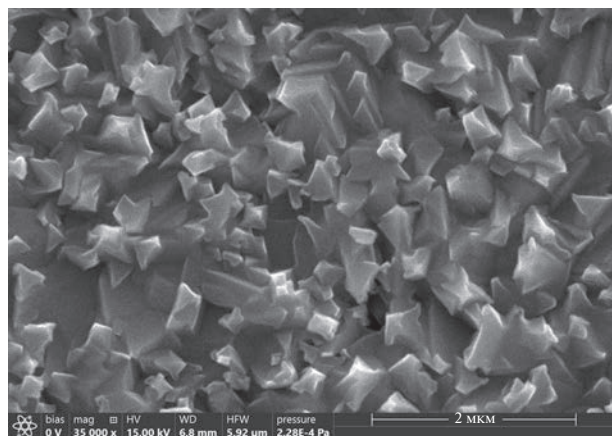


Рис. 10. СЭМ-изображение образца D-700.

пульсов окисляющей смеси и заметной неоднородностью степени окисленности вдоль направления течения газа над образцом (см. результаты ЭДС). При всех температурах на этом этапе формируется оксид CoO . Из снимков СЭМ видно, что ступенчатое окисление кобальта происходит путем образования пластинчатых кристаллов CoO (“чешуек”) на поверхности кристаллов металла. По мере увеличения количества кислорода, поглощенного образцом, наблюдается постепенное повышение содержания CoO , пластинчатые кристаллы которого сначала покрывают поверхность металла своими большими плоскостями, а после полного покрытия формируются под большими углами к геометрической поверхности. Первый этап окисления завершается после суммарного поглощения ~ 4 мкмоль O_2 при 500°C и ~ 3 мкмоль O_2 при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ (рис. 1а–1г).

На втором этапе процесса окисления поверхности Co поглощение кислорода из импульсов газовой смеси уменьшается. На графиках, приведенных на рис. 1а–1г, это проявляется в том, что величины прироста количества поглощенного кислорода (шаг точек по оси абсцисс) заметно снижаются и стремятся к нулю. На этом этапе проявляются различия в фазовом составе при разных температурах. При $500\text{--}600^\circ\text{C}$ образование CoO замедляется, и начинается формирование Co_3O_4 (см. данные табл. 3, например, точки D, E и F при 600°C). Напротив, при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ продолжается накопление CoO . Для второго этапа окисления поверхности характерно появление более компактных, хорошо сформированных кристаллов (кубические или остроугольные кристаллы вместо пластинчатых).

При температурах 600 и 700°C удается проследить уменьшение постоянной решетки a CoO по мере ступенчатого окисления образца (табл. 1). Вероятно, это является результатом того, что при начальных степенях окисления образующийся

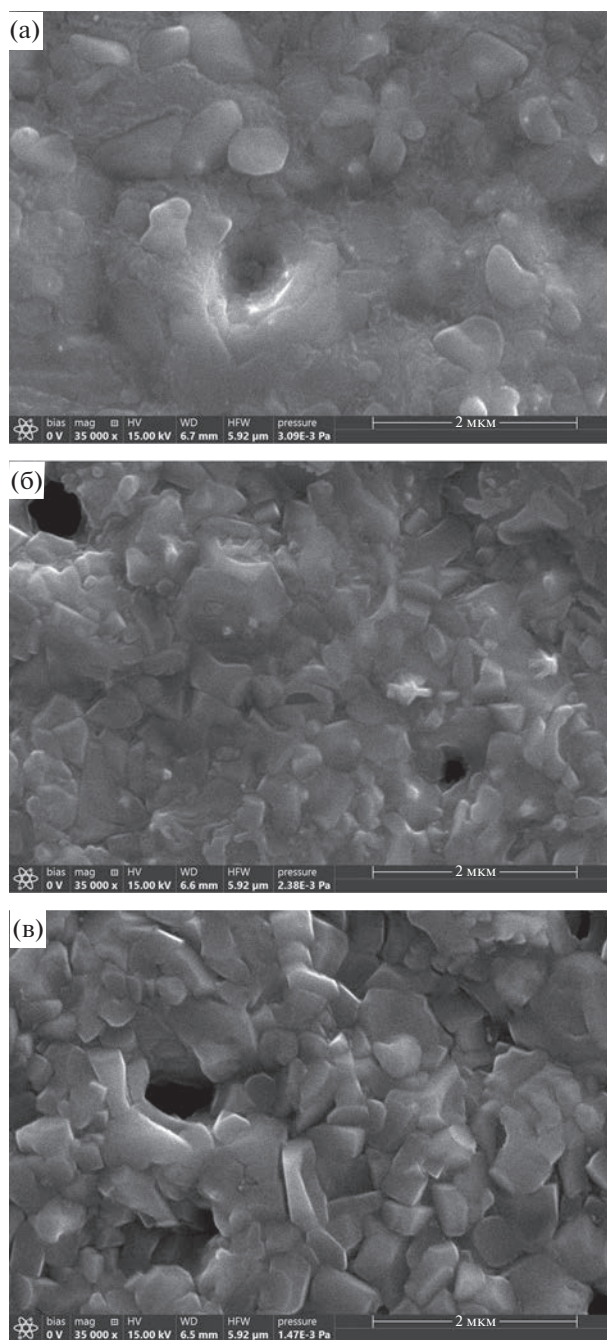


Рис. 11. СЭМ-изображение образца A-800, сделанные вдоль направления течения газа навстречу потоку (а–в).

CoO имеет дефектную структуру, которая становится более упорядоченной с увеличением степени окисленности. Для фазы Co_3O_4 также наблюдается уменьшение постоянной решетки a по мере окисления образца.

В целом, можно говорить, что поведение каталитической активности коррелирует с изменением степени окисленности наших образцов, но характер

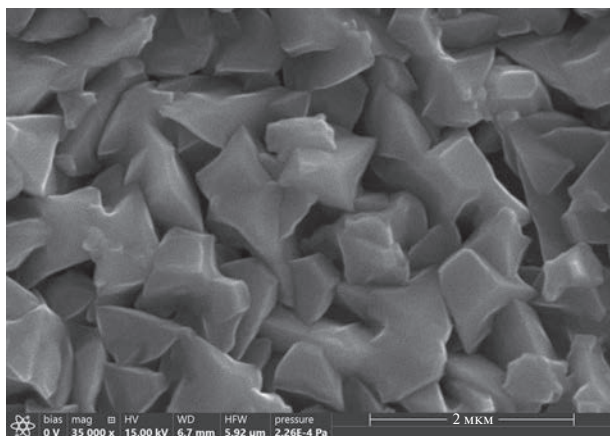


Рис. 12. СЭМ-изображение образца D-800.

этих изменений сильно зависит от температуры эксперимента. При всех изученных температурах максимальная каталитическая активность наблюдается в первом импульсе этилен-кислородной смеси, которая реагирует с предварительно восстановленной поверхностью кобальта. Тот факт, что величина конверсии этилена заметно уменьшается с повышением температуры реакции, свидетельствует, что, по-видимому, даже в импульсном режиме измерения не получается зафиксировать каталитическую активность чистой металлической поверхности. Возможно, снижение скорости окисления с температурой связано с тем, что при более высокой температуре на поверхности металлического кобальта образуется меньше реакционноспособного хемосорбированного кислорода из-за его быстрой десорбции или, напротив, переноса в подповерхностные слои.

В ходе первого этапа окисления поверхности кобальта при температурах 500 и 600°C отмечается высокая каталитическая активность с величинами конверсии этилена 80–90%. При этом одновременно протекают глубокое и парциальное окисление этилена (рис. 1а, 1б). При 500°C соотношение скоростей этих процессов почти не меняется в интервале поглощения кислорода 0–4 мкмоль O_2 . Напротив, при 600°C по мере накопления кислорода до 2 мкмоль O_2 скорость парциального окисления (образование CO и H_2) остается почти постоянной, тогда как скорость образования CO_2 снижается, в результате чего парциальное окисление этилена преобладает над глубоким окислением. Этот результат кажется заслуживающим внимания, так как обычно в окислительном катализе в присутствии более окисленного катализатора появляется больше продуктов глубокого окисления.

Совсем другая картина наблюдается при температурах 700–800°C. По данным РФА, в ходе первого этапа окисления поверхности кобальта

также имеет место постепенное накопление оксида CoO , но величина конверсии этилена резко падает после первых импульсов ступенчатого окисления (рис. 1в, 1г). При этом преобладают продукты парциального окисления CO и H_2 . Очевидно, что в данных условиях формирующийся оксид кобальта имеет очень низкую каталитическую активность. Разная каталитическая активность CoO при разных температурах может быть связана с различной дефектностью поверхности оксида. Как упоминается выше, при всех температурах установлено образование более упорядоченных по форме кристаллов с ростом степени окисленности. Кроме того, в опытах при 600 и 700°C было заметно снижение параметра решетки a по мере окисления образца, что также, возможно, указывает на наличие дефектности кристаллической решетки у образующихся кристаллов CoO . Предположительно, при высоких температурах за счет большей подвижности атомов решетки образующийся CoO имеет меньше дефектов на поверхности. Кроме того, так как при 500–600°C устойчивой является также фаза Co_3O_4 , можно ожидать появления на поверхности CoO дефектов, содержащих Co^{3+} .

Второй этап окисления поверхности кобальта начинается после накопления ~4 мкмоль O_2 при 500°C и ~3 мкмоль O_2 при 600°C (формально соответствует 50–60 “монослоям” оксида). При этих температурах происходит заметное снижение конверсии этилена и исчезновение продуктов парциального окисления H_2 и CO . При 500°C в ходе дальнейшего окисления поверхности кобальта до ~125 “монослоев” наблюдается почти постоянная скорость глубокого окисления этилена с образованием 0.12% CO_2 . Напротив, при 600°C после уменьшения содержания CO_2 до 0.04% в интервале 3–4 мкмоль O_2 (рис. 1б) отмечается заметный рост его образования, которое проходит через максимум 0.1% при достижении степени окисленности 5 мкмоль O_2 . Дальнейшее накопление кислорода в образце приводит к снижению содержания CO_2 до 0.06%. Сопоставление данных, представленных на рис. 1б и в табл. 3, показывает, что образец E-600 включает 10% фазы Co_3O_4 , тогда как в образце D-600 до момента прироста CO_2 эта фаза отсутствует. Еще более окисленный образец F-600 содержит уже 30% Co_3O_4 , но скорость образования CO_2 в его присутствии меньше. Вероятно, здесь имеет место наложение нескольких эффектов: образование фазы Co_3O_4 способствует увеличению каталитической активности в глубоком окислении этилена, но упорядочение (уменьшение дефектности) этой фазы снижает этот показатель. Об упорядочении Co_3O_4 свидетельствует сокращение величины параметра решетки a от E-600 к F-600 (табл. 3), а также

переход от плохо ограненных частиц (рис. 7) к хорошо ограненным кристаллам (рис. 8).

Похожий эффект роста и последующего уменьшения содержания CO_2 отмечали при температуре 700°C в интервале степени окисленности 4–5.5 мкмоль O_2 (рис. 1в). При этом также наблюдали улучшение ограненности кристаллов оксида при переходе от образца А-700 к D-700 (рис. 9 и 10), но не фиксировали образования фазы Co_3O_4 , поэтому причина возрастания и снижения каталитической активности в данных условиях остается под вопросом.

Полученные результаты, свидетельствующие о существовании промежуточного по степени окисленности состояния поверхности Со с максимальной каталитической активностью перекликаются с приведенными во введении литературными данными о высокой активности кобальтовых катализаторов с некоторым промежуточным соотношением $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Возможно, описанные в литературе эффекты имели такую же природу, как и обнаруженные в настоящей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования были определены зависимости активности и селективности каталитического окисления этилена на кобальте от степени окисленности поверхности Со в интервале от 0 до ~120 “монослоев” оксида при температурах 500–800°C. Показано, что можно выделить первую и вторую ступени окисления поверхности Со на глубину 50–60 и 100–120 “монослоев” соответственно. Окисление кобальта на первом этапе характеризуется неоднородностью вдоль направления течения газа и образованием фазы CoO ; каталитическое окисление этилена дает продукты парциального (500–800°C) и глубокого (500–600°C) окисления, причем скорость каталитической реакции в целом снижается с ростом температуры. На втором этапе окисления поверхности Со при 500–600°C наблюдается формирование Co_3O_4 и упорядочение структуры оксидов. Каталитическое окисление этилена дает при этом только продукты глубокого окисления. Кроме того, при 600 и 700°C зафиксировано экстремальное поведение каталитической активности с достижением максимума при средней глубине окисления поверхности. Высказано предположение о том, обнаруженные изменения каталитической активности связаны, в том числе, с протеканием процессов упорядочения кристаллов оксида.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке госзадания ФИЦ ХФ РАН N 122040500058-1. СЭМ и ЭДС измерения выполнены в ЦКП № 506694 ФИЦ ХФ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 5. С. 573. (Il'ichev A.N., Bykhovskiy M.Ya., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P., Korchak V.N. // *Kinet. Catal.*, 2022. V. 63. P. 505.)
2. Иванин И.А., Кротова И.Н., Удалова О.В., Занавескин К.Л., Шилина М.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 757. (Ivanin I.A., Krotova I.N., Udalovala O.V., Zhanavetskin K.L., Shilina M.I. // *Kinet. Catal.*, 2021. V. 62. P. 798.)
3. Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Зубков И.Н., Панета О.П., Салиев А.Н., Аглиуллин М.Р., Савостьянов А.П. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 4. С. 470. (Yakovenko R.E., Bakun V.G., Zubkov I.N., Papeta O.P., Saliev A.N., Agliullin M.R., Savost'yanov A.P. // *Kinet. Catal.*, 2022. V. 63. P. 399.)
4. Соломоник И.Г., Грязнов К.О., Пушина Е.А., Приходько Д.Д., Мордкович В.З. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 333. (Solomonik I.G., Gryaznov K.O., Pushina E.A., Prikhodko D.D., Mordkovich V.Z., *Kinet. Catal.*, 2022. V. 63. P. 279.)
5. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Казанцев Р.В., Максимов С.В., Купреенко С.Ю., Харланов А.Н., Елисеев О.Л. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 363. (Chernavskii P.A., Pankina G.V., Kazantsev R.V., Maksimov S.V., Kupreenko S.Yu., Kharlanov A.N., Eliseev O.L. // *Kinet. Catal.*, 2022. V. 63. P. 304.)
6. Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Горенберг А.Я., Гулин А.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 733. (Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Gorenberg A.Ya., Gulina A.A., Korchak V.N. // *Kinet. Catal.*, 2021. V. 62. P. 778.)
7. Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Gorenberg A.Ya., Shashkin D.P., Korchak V.N. // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019. V. 128. P. 587.
8. Osaki T. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 797. (Osaki T. // *Kinet. Catal.*, 2019. V. 60. P. 818.)
9. Zafeirotas A.S., Dintzer T., Teschner D., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. // *J. Catal.* 2010. V. 269. P. 309.
10. Melaet G., Ralston W.T., Li C.-S., Alayoglu S., An K., Musselwhite N., Kalkan B., Somorjai G.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 2260.
11. Pollard M.J., Weinstock B.A., Bitterwolf T.E., Griffiths P.R., Newbery A.P., Paine J.B. III // *J. Catal.* 2008. V. 254. P. 218.
12. Jain R., Reddy K.P., Ghosal M.K., Gopinath C.S. // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. P. 20296.
13. Iablokov V., Barbosa R., Pollefeyt G., van Driessche I., Chenakin S., Kruse N. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 5714.
14. Tang Y., Ma L., Dou J., Andolina C.M., Li Y., Ma H., House S.D., Zhang X., Yang J., Tao F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 6440.
15. Hyman M.P., Vohs J.M. // *Surf. Sci.* 2011. V. 605. P. 383.

16. Chen J., Guo Q., Wu J., Yang W., Dai D., Chen M., Yang X. // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. P. 9139.
17. Tuti S., Pepe F. // *Catal. Lett.* 2008. V. 122. P. 196.
18. Wang Q., Peng Y., Fu J., Kyzas G.Z., Billah S.M.R., An S. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 168–169. P. 42.
19. Xie S., Liu Y., Deng J., Yang J., Zhao X., Han Z., Zhang K., Dai H. // *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 282.
20. Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Горенберг А.Я., Корчак В.Н. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 4. С. 561. (Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Gorenberg A.Ya., Korchak V.N. // *Kinet. Catal.*, 2020. V. 61. P. 631.)
21. Benson J.E., Boudart M. // *J. Catal.* 1965. V. 4. № 6. P. 704.
22. Holloway P.H. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1981. V. 18. P. 653.
23. Mitchell D.F., Sewell P.B., Cohen M. // *Surf. Sci.* 1977. V. 69. P. 310.
24. Klingerberg B., Grellner F., Borgmann D., Wedler G. // *Surf. Sci.* 1993. V. 296. P. 374.

Variations of Cobalt Catalytic Activity and Selectivity in Ethylene Oxidation against Stepwise Oxidation of Cobalt Surface

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

¹*Semenov Institute of Chemical Physics, Kosygina str., 4, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: bychkov@chph.ras.ru

Catalytic activity of Co foil in ethylene oxidation was studied against oxidation degree of Co surface at stepwise foil oxidation. Experiments were conducted at temperatures of 500–800°C by a pulse method using alternative pulses of 0.2% C₂H₄–0.25% O₂–1% Ar–He testing mixture and 1% O₂–1% Ar–He oxidative mixture. Oxidation degree of Co foil varied from a totally reduced surface to an oxidation depth about a hundred of cobalt oxide “monolayers”. Using XRD, SEM and EDS, it was shown that CoO phase formed during a first stage of the stepwise oxidation (from 0 to ~60 oxide “monolayers”) at the all tested temperatures and modifications of surface morphology could be observed. At this stage the samples had a relatively high activity in both partial and total oxidation of ethylene at 500–600°C. On the contrary, at 700–800°C total oxidation was practically absent and the rate of partial oxidation was much lower than that at 500–600°C. During a second stage of Co surface oxidation (from ~60 to ~120 oxide “monolayers”) at 500–600°C also Co₃O₄ phase was found as well as a gradual ordering of the oxide crystals. In that state, the samples demonstrated a stationary (at 500°C) or an extremal (at 600°C) activity in total oxidation of ethylene. On the contrary, a temperature increase up to 800°C led to a sharp decrease of catalytic activity of the Co foil in this interval of oxidation degree.

Keywords: cobalt, cobalt oxides, morphology of metal surface, ethylene oxidation

УДК 544.47:(547.1-326+549.67)

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА ЦЕОЛИТЕ H-MOR, МОДИФИЦИРОВАННОМ Cu, Co, Mg

© 2023 г. М. А. Кипнис^а, *, Р. С. Галкин^а, Э. А. Волнина^а,
И. А. Белостоцкий^а, Г. Н. Бондаренко^а, О. В. Арапова^а

^аФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kipnis@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.03.2023 г.

После доработки 29.03.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

На мордените и феррьерите ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 20$, “Zeolyst International”) изучены адсорбция, термопрограммированная десорбция и карбонилирование диметилового эфира (ДМЭ). Рассмотрено влияние введения ионным обменом катионов Cu, Co, Mg. Карбонилирование ДМЭ проводили при 200°C, давлении 3 МПа, объемной скорости 8000 мл г⁻¹ ч⁻¹ в смеси (об. %): ~2.2 ДМЭ, 92.8–95.5 СО, ост. N₂. После индукционного периода содержание метилацетата примерно в 4–5 раз выше для морденита по сравнению с феррьеритом. Образование воды, метанола и углеводов наблюдается в незначительных количествах. Введение в морденит ионным обменом катионов Cu, Co, Mg (однократный ионный обмен, соотношение катион/Al не более 35%) не только повышает стабильность, но и приводит к возрастанию активности в реакции карбонилирования ДМЭ. Обнаружено, что увеличение содержания меди (с 1.19 до 2.23 мас. %) и Mg (с 0.62 до 1.8 мас. %) по-разному влияет на активность. В случае меди наблюдается ее рост, тогда как в случае магния – падение. Предварительное восстановление медьобменного морденита приводит к появлению частиц металлической меди на поверхности кристаллитов морденита и снижению активности. По данным инфракрасной спектроскопии диффузного отражения *in situ* введение катионов магния трехкратным ионным обменом ведет к заметному сокращению количества Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) как в каналах морденита 12-MR, так и 8-MR. Каталитические характеристики феррьерита при введении ионным обменом меди и магния практически не изменяются.

Ключевые слова: диметиловый эфир, карбонилирование, метилацетат, морденит, феррьерит

DOI: 10.31857/S0453881123060084, **EDN:** KUAWXB

ВВЕДЕНИЕ

Внедрение карбонильных групп в органические вещества для получения карбонилсодержащих соединений – известная стадия химических процессов. В качестве кислотных катализаторов ввиду уникальной структуры и регулируемой кислотности в последние десятилетия широко используются цеолиты.

Сокращения и обозначения: БКЦ – бренстедовский кислотный центр; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ДМЭ – диметиловый эфир; МА – метилацетат; H-FER – феррьерит в протонной форме; H-MOR – морденит в протонной форме; *n*-MR – *n*-членное кольцо; GHSV – объемная скорость подачи газа в час; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; ИК – инфракрасный; ИКДО – инфракрасная спектроскопия диффузного отражения; РФА – рентгенофазовый анализ; DFT – теория функционала плотности; EELS – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами; EFTEM – просвечивающая электронная микроскопия с энергетическим фильтром; EDS – энергодисперсионный анализ.

Работы Иглесиа (Iglesia E.) с сотр. [1, 2] показали, что цеолиты в H-форме – морденит (H-MOR), феррьерит (H-FER), H-ZSM-35 – демонстрируют заметную активность и высокую селективность в карбонилировании ДМЭ в метилацетат при относительно низкой температуре (150–240°C).

Механизм карбонилирования ДМЭ на цеолитах включает последовательно адсорбцию ДМЭ, формирование метоксигрупп и последующую их реакцию с СО с образованием ацетильных интермедиатов [3, 4]. В результате реакции этих интермедиатов с ДМЭ или метанолом появляется метилацетат (МА). Распределение и расположение в структуре цеолита бренстедовских кислотных центров (БКЦ), на которых адсорбируется ДМЭ, являются основными факторами, влияющими на эффективность карбонилирования ДМЭ в МА [5, 6].

Цеолит обычно рассматривают как комбинацию тетраэдров, в вершинах которых расположены атомы кислорода, а в центрах – атомы крем-

ния или алюминия. Сочетание таких тетраэдров создает трехмерную структуру. Для структуры морденита характерны каналы, образованные кольцами из 12-ти (12-MR каналы) и 8-ми тетраэдров (8-MR каналы). БКЦ в каркасе морденита — это центры T1 в канале 12-MR, T2 и T4 на пересечении каналов 12-MR и 8-MR и T3 в канале 8-MR [7, 8]. Структура феррьерита близка к таковой у морденита — имеются две системы каналов: каналы 10-MR вдоль оси *c*, пересекающиеся каналами 8-MR вдоль оси *b*, ведущими в полости диаметром 0.62 нм [9].

Существенным недостатком цеолитных катализаторов является низкая стабильность: наряду с целевой реакцией синтеза МА протекают побочные реакции образования углеводородов, что приводит к быстрой потере активности. Принято считать, что за синтез углеводородов в мордените отвечают БКЦ, расположенные в каналах 12-MR. Соответственно, для повышения селективности и стабильности карбонилирования ДМЭ используют блокирование этих центров путем адсорбции молекул (например, пиридина) или ионного обмена протонов на соответствующие катионы [4].

Физико-химические и каталитические характеристики ряда металлосодержащих морденитов рассмотрены в [10]. Использовался коммерческий H-MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$, “Tosoh Co.”, Япония), в который из растворов нитратов солей вводили Cu, Ni, Co, Zn, или Ag (содержание металлов было в пределах 1.3–1.74 вес. %). По данным просвечивающей электронной микроскопии, в прокаленных образцах (прокалка на воздухе при 500°C в течение 5 ч) присутствовали мелкодисперсные (2–3 нм) частицы оксидов металлов. Соответственно, можно полагать, что при введении катионов металлов ионный обмен происходил не полностью. Каталитическую активность в карбонилировании ДМЭ оценивали при 210°C, давлении 1.8 МПа, соотношении $\text{CO}/\text{ДМЭ} = 19$, объемных скоростях подачи газа (GHSV) 3960 и 5160 $\text{мл г}^{-1} \text{ч}^{-1}$. Добавление меди заметно повысило активность и стабильность работы морденита и привело к снижению содержания углеродистых отложений. Рост конверсии ДМЭ наблюдался и при использовании катионов кобальта, никеля и цинка.

Влияние наличия меди в мордените на синтез метилацетата рассмотрено в ряде работ Ма (Ma X.) с коллегами [11–13]. Использовался коммерческий морденит ($\text{Si}/\text{Al} = 8.2$, “Yangzhou Zhonghe Petroleum Chemicals Institute Co”) в аммонийной форме. Медь вводили из раствора нитрата меди с 25% водным аммиаком. Образцы перед каталитическими испытаниями восстанавливали в смеси 10% H_2/N_2 при температуре не ниже 300°C. Согласно [13] по данным просвечивающей электронной микроскопии в восстановленных медьсодержащих морденитах (≥ 3.35 вес. % меди) наблюдались частицы металлической меди. Тестирование в кар-

бонилировании ДМЭ проводили при давлении 1.5 МПа, температуре 200°C в смеси ДМЭ/СО (1/47). Установлено, что присутствие меди способствует росту выхода МА. В [11] на основании данных ИК-спектроскопии *in situ* и расчетов методом DFT предложен синергетический механизм карбонилирования ДМЭ. Механизм основан на двухцентровой модели: в катализе принимают участие Cu^0 и БКЦ. ДМЭ диссоциирует на этой паре, образуя $\text{Cu}-\text{CH}_3$ и метанол, координированный на решеточном кислороде. Далее СО внедряется в связь $\text{Cu}-\text{CH}_3$ с появлением ацетила, реагирующего с адсорбированным метанолом. Десорбция метилацетата приводит к восстановлению БКЦ.

Авторы [14] предложили повышать стабильность работы морденита, используя одновременно с медью цинк. В морденит в аммонийной форме ($\text{Si}/\text{Al} = 6.5$, “Zeolyst International”) ионным обменом вводили Cu и Zn. Образцы прокаливали при 550°C в течение 3 ч и перед каталитическим тестированием восстанавливали в смеси 10% H_2/Ar при 325°C в течение 2 ч. Условия тестирования: навеска — 0.3 г, смесь (об. %) — 50.0 СО, 2.4 ДМЭ, 2.9 H_2 , 44.7 He, давление — 2 МПа, температура — 210°C, расход — 15 Нмл/мин (стандартные условия). Показатели работы H-MOR и Cu/H-MOR (содержание меди — 3.21 вес. %) различались незначительно. В то же время сочетание катионов Cu и Zn в соотношении 1 : 4 (0.57 и 2.47 вес. % соответственно) повысило активность и, что важно, время стабильной работы катализатора. Согласно [15] причина увеличения срока службы катализатора связана с тем, что катионы Zn^{2+} ингибируют активность T4-центров морденита, расположенных на пересечении каналов 12-MR и 8-MR, на которых протекают побочные реакции. Предполагается, что образование метилацетата происходит на центрах T3. Эти центры не затрагиваются при ионном обмене, если степень обмена протонов БКЦ на катионы металлов менее 30%, поскольку катионы сначала занимают позиции T1, T2, T4 и только с ростом содержания появляются в позициях T3. Соотношение между количеством различных БКЦ морденита приведено в [7].

Можно сделать вывод, что наблюдающееся разнообразие состояний меди в цеолите зависит от количества вводимой меди, способа ее ввода в цеолит и характера последующей обработки цеолита [15].

Трактовка роли меди в карбонилировании ДМЭ, представленная в работах [11–13], отличается от концепции, обоснованной в [16]. Исходя из физико-химических данных, авторы [16] приходят к выводу о том, что в реакции активны именно катионы меди. При этом на катионе меди, расположенном вблизи метоксигруппы, адсорбируется СО, участвующий в образовании ацетильных групп. Та-

ким образом, адсорбция СО на катионах меди приводит к увеличению выхода метилацетата.

Такая же концепция была предложена и в [17]: рост активности при введении в морденит ионным обменом Со ($\text{Со}/\text{Al} = 0.14$) связывался с повышением адсорбции и активации СО и ДМЭ. При этом катионы кобальта, согласно физико-химическим данным, распределились между каналами 12-MR (32%) и 8-MR (68%). Каталитические исследования были проведены с использованием смеси (об. %) 5 ДМЭ, 76 СО, 19 H_2 при давлении 1 МПа и $\text{GHSV} = 2500 \text{ мл г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

Введение магния тройным ионным обменом в неоммерческий $\text{NH}_4\text{-MOR}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 11.9$, содержание магния 1.69 вес. %, мольное отношение $\text{Mg}/\text{Al} = 0.58$), согласно [18], привело к существенному росту стабильности при одновременном заметном снижении активности. Условия проведения реакции: 200°C , ДМЭ : СО = 1 : 40 (об. %), $\text{GHSV} = 4000 \text{ мл г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, 1.5 МПа.

Таким образом, особенности поведения металлообменных цеолитов, и прежде всего морденита, остаются дискуссионными.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании особенностей карбонилирования ДМЭ на мордените при введении ионным обменом Си, Со, Mg, в частности, в выяснении влияния состояния меди на активность медьсодержащего морденита. Кроме того, поведение морденита в карбонилировании и адсорбции ДМЭ сопоставлено с поведением феррьерита, структурно близкого к мордениту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы

Использовали цеолиты в аммонийной форме производства “Zeolyst International”: CBV-21A (морденит, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20.87$, удельная поверхность по методу БЭТ — $572 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание оксида натрия — 0.014 вес. %) и CP914C (феррьерит, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, удельная поверхность по методу БЭТ — $395 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание оксида натрия — менее 0.04 вес. %). Ионы Си, Со, Mg вводили ионным обменом, применяя соответствующие нитраты (реактивы производства АО “Ленреактив”, Россия). Навеску морденита помещали в колбу с 0.02 М раствором нитрата металла (соотношение массы морденита к массе раствора составляло 1 : 10). Суспензию перемешивали в течение 5 ч при 70°C . По окончании процедуры осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 60°C в течение 3 ч. Исходные цеолиты и синтезированные образцы переводили в Н-форму прокаливанием при 550°C в течение 3 ч. Соответственно получены цеолиты: Н-MOR, Н-FER и после однократного ионного обмена СоН-MOR, СиН-MOR, MgН-MOR, MgН-FER. Цеолиты

3MgН-MOR, 3СиН-MOR, 3СиН-FER синтезировали последовательным трехкратным ионным обменом с сушкой при 60°C после каждого обмена и с окончательной прокалкой при 550°C в течение 3 ч.

Образцы для каталитических экспериментов готовили прессованием на ручном прессе РП-12 (“Биолент”, Россия) с последующим дроблением таблеток до фракции размером 0.4–0.6 мм. Для адсорбционных измерений использовали порошки цеолитов.

Адсорбционные измерения

Общий размер молекулы ДМЭ составляет, по разным оценкам, 4.3–5.0 Å, благодаря чему она способна проникать как в широкие и средние (12-ти и 10-ти членные), так и в узкие 8-ми членные каналы цеолитов. ДМЭ обладает двумя симметричными С–О-связями длиной 1.411 Å, а также связями С–Н, длина которых составляет 1.090 Å в плоскости и 1.099 Å вне плоскости. Кислород, входящий в состав молекулы, обладает двумя парами неспаренных электронов, вследствие чего молекула является крайне чувствительным к протонным центрам цеолитов нуклеофилом. Это делает ДМЭ достаточно удобной молекулой для количественного определения кислотных центров цеолитов. Адсорбцию ДМЭ изучали с использованием установки, описанной в [19]. Навеску образца (0.4 г) помещали в кварцевый реактор. Температуру на выходе из слоя образца контролировали термопарой. Расход газа через реактор поддерживали на уровне 1.2 Нл/ч с помощью регуляторов расхода и давления и измеряли датчиком расхода ИРГ-100 (ОАО “Цвет”, Россия). Предварительно образец выдерживали в токе азота при 300°C около 2 ч для удаления влаги, затем охлаждали до 48°C . При 48°C реактор перекрывали, мимо реактора пропускали смесь 1% ДМЭ в азоте. Далее эту смесь подавали в реактор и хроматографически фиксировали ДМЭ в газе на выходе из реактора. Анализ содержания ДМЭ проводили с использованием хроматографа Хром 5 (“Лабораторные приборы”, Чехия), оснащенного колонкой с Пирапаком Т и пламенно-ионизационным детектором. Когда концентрация ДМЭ на выходе из реактора достигала исходной величины, процесс адсорбции считали завершенным. В реактор подавали азот, удаляя физически адсорбированный ДМЭ. Затем повторяли процедуру адсорбции ДМЭ. По разнице данных двух последовательных пусков оценивали количество прочно адсорбированного ДМЭ. Отметим, что снижение температуры предварительного прокалывания морденита до 130°C практически не повлияло на характер адсорбции и последующей десорбции ДМЭ. То есть наличие в структуре цеолита остаточной влаги не препятствует адсорбции ДМЭ.

Цеолит с прочно адсорбированным при 48°C ДМЭ подвергали нагреву со скоростью 0.5–0.7°C/мин в токе азота 1.2 Нл/час, контролируя хроматографически состав продуктов десорбции.

Физико-химические исследования

ИК-спектры при комнатной температуре регистрировали в режиме отражения на ИК-Фурье спектрометре IFS-66 v/s (“Bruker”, Германия), 50 сканирований, кристалл — германий, диапазон — 600–4000 см⁻¹.

Исследование методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКДО) *in situ* спектров поверхности катализаторов проводили в высокотемпературной ячейке PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК Фурье-спектрометром VERTEX-70 (“Bruker”, Германия) в токе сухого аргона. Спектры записывали в интервале температур 25–450°C в ходе нагрева и охлаждения в непрерывном режиме: 194 сканирования/спектр с разрешением 2 см⁻¹ в диапазоне 600–4000 см⁻¹. Обработку ИК-спектров выполняли в программном пакете OPUS-7.

Элементный анализ осуществляли на усовершенствованном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform’x (“Thermo Fischer Scientific”, США) и методом эмиссии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICPE-9000 (“Shimadzu”, Япония).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра Rotaflex RU-200 (“Rigaku”, Япония), излучение CuK α .

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) выполнена с применением электронного микроскопа JEM-2100 200 kV (“JEOL”, Япония), оснащенного источником электронов LaB₆. Изображения поверхности образцов получены камерой Orius SC200D/Ultscan 1000XP/Ultscan 1000FTXP (“Gatan Inc.”, Словакия) и обработаны с помощью программного обеспечения Gatan Digital Micrograph software/SerialEM software.

Сканирование изображений осуществляли с использованием детектора BF detector/Gatan BF/DF detector/Gatan HAADF (“JEOL”, Япония). Данные элементного состава поверхности образцов получены методами спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS)/просвечивающей электронной микроскопии с энергетическим фильтром (EFTEM) с применением Imaging Filter GIF Quantum ER (“Gatan Inc.”, Словакия). При проведении энергодисперсионного анализа (EDS) использовали детектор X-Max EDS (“Oxford Instruments”, Великобритания). Данные собирали с участка площадью 80 мм². Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения INCA.

Каталитические исследования

Эксперименты осуществляли в проточной каталитической установке [20]. Реактор с внутренним диаметром 12 мм выполнен из нержавеющей стали. По оси реактора расположен термопарный канал (внешний диаметр — 6 мм), на котором помещали столик с металлической сеткой для размещения навески катализатора. Обогрев реактора проводили с помощью электропечи. Температуру на входе и выходе из слоя контролировали термопарами, расположенными в термопарном канале на соответствующих уровнях. Выход из реактора и соответствующие газовые линии, находящиеся под давлением, поддерживали при температуре не ниже 110°C нагревом от дополнительной электропечи.

Поток горячего конвертированного газа на выходе из реактора набором вентилях разделяли на две части. Анализируемый поток направляли на обогреваемую линию хроматографа Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия), а основной — на холодильник-сепаратор и далее через регулятор давления “до себя” на сброс.

Хроматографический анализ проводили с использованием трех независимых линий с насадочными колонками [21]. На линии с насадочной колонкой с Порапаком Т (газ-носитель — гелий) разделяли CO₂, ДМЭ, воду, метанол, метилацетат, легкие углеводороды. На линии с насадочной колонкой с цеолитом NaX (газ-носитель — гелий) определяли содержание N₂, CO, а на линии с насадочной колонкой с цеолитом NaX (газ-носитель — аргон) — H₂. Содержание метилацетата и углеводородов находили с использованием пламенно-ионизационного детектора, остальных компонентов — с помощью детекторов по теплопроводности.

Показания датчиков расходов, температур, давления выводили с помощью соответствующей программы на дисплей и сохраняли в виде файла.

Активацию катализатора с целью удаления влаги осуществляли в токе азота с расходом 2 Нл/ч, поднимая температуру до 300°C (в случае предвосстановления 3Cu-HMOR — до 450°C) со скоростью примерно 1 град/мин, контролируя удаление H₂O хроматографически.

Стандартную процедуру оценки активности проводили на навеске катализатора 1 г при 200°C (температура выхода из слоя), давлении 3 МПа, с расходом 8 Нл/ч.

В случае медьобменных цеолитов с использованием разных навесок изучено влияние предобработки на характер карбонилирования ДМЭ. Соответственно, реакционную смесь подавали либо после активации, либо после активации и предварительного восстановления. Восстановление CuH-MOR вели в токе смеси состава (об. %): N₂ — 98, H₂ — 2 с расходом 2 Нл/ч. Образец нагревали со скоростью 1 град/мин и выдерживали при 200°C

в течение 1 ч. Восстановление 3CuH-MOR осуществляли после активации, выдерживая 2 ч при 450°C в среде H₂ при давлении 0.5 МПа.

Погрешность определения содержаний компонентов была не выше 5–7 отн. %, определения расхода – 1–3 отн. %. Баланс по углероду сходился с погрешностью не более 5 отн. %. Погрешность поддержания в реакторе температуры составляла не более 1°C, а давления – не более 0.02 МПа. Перепад температуры по слою был не выше 3.5°C ($T_{\text{выхода}} > T_{\text{входа}}$).

Реакционный газ готовили из индивидуальных газов СО, ДМЭ, N₂ в предварительно отвакуумированном баллоне, контролируя давление по показаниям цифрового датчика, поверяемого образцовым манометром. Азот в состав реакционного газа вводили с целью расчета расхода конвертированного газа на выходе из реактора по материальному балансу инерта. Содержание ДМЭ в реакционном газе составляло 2.2–2.3 об. %, азота – около 2 об. % (за исключением экспериментов с H-MOR, H-FER, где содержание азота было около 5 об. %), остальное СО.

Расчетные величины

Расход конвертированного газа после реактора ($V_{\text{вых}}$, Нл/ч) рассчитывали исходя из материального баланса по азоту по формуле:

$$V_{\text{вых}} = V_0 C_{\text{вх}} / C_{\text{вых}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вых}}$ – концентрации азота на входе и выходе из реактора, V_0 – расход газа на входе в реактор, Нл/ч.

Конверсию ДМЭ ($X_{\text{ДМЭ}}$, %) находили, используя значения расхода газа на входе и выходе из реактора, по формуле:

$$X_{\text{ДМЭ}} = 100 \times (C_0 V_0 - C_{\text{ДМЭ}} V_{\text{вых}}) / C_0 V_0, \quad (2)$$

где C_0 , $C_{\text{ДМЭ}}$ – концентрации ДМЭ в исходном и конвертированном газах.

Селективность образования МА ($S_{\text{МА}}$, %) рассчитывали через отношение образующегося метилацетата к прореагировавшему ДМЭ по формуле:

$$S_{\text{МА}} = 100 C_{\text{МА}} V_{\text{вых}} / (C_0 V_0 - C_{\text{ДМЭ}} V_{\text{вых}}). \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выше отмечено, что как исходные, так и ионообменные цеолиты находятся в аммонийной форме. Для тестирования в катализе необходим перевод их в H-форму, что было выполнено прокаливанием при 550°C и подтверждено ИК-Фурье спектроскопией. После прокалки исходных цеолитов в их ИК-спектрах исчезла полоса 1442 см⁻¹, соответствующая аммонийной форме цеолита.

Таблица 1. Синтезированные металлсодержащие мордениты

Образец	Содержание металла, мас. %	Металл/Al, ат./ат.
CoH-MOR	0.61	0.14
CuH-MOR	1.19	0.26
MgH-MOR	0.62	0.35
3CuH-MOR	2.23*	0.48
3MgH-MOR	1.80	1.01

* Определено методом эмиссии с индуктивно-связанной плазмой.

Данные элементного анализа о содержании в металлообменных морденитах введенного металла (в расчете на сухой вес) приведены в табл. 1.

Исходя из соотношения SiO₂/Al₂O₃ и содержания введенного металла в табл. 1 представлены оценки атомного соотношения металл/алюминий (при расчете пренебрегли возможным наличием внеклеточного алюминия и учли, что потеря влаги для морденита составляла 12.5 вес. %).

Адсорбция ДМЭ на H-FER, H-MOR и мордените, модифицированном Co, Mg

Адсорбция ДМЭ на цеолитах при 48°C сопровождается небольшим положительным пиком температуры в слое образца (максимальный подъем на ~1°C). После пуска в реактор азота десорбция слабо связанного ДМЭ характеризуется небольшим отрицательным температурным пиком.

Соотношение поглощенный ДМЭ/Al при 48°C для H-MOR, H-FER, CoH-MOR, 3Mg-MOR, MgH-MOR составило 0.73, 0.74, 0.55, 0.51, 0.69 соответственно (оценки проведены с учетом потери влаги при прокалке до 500°C). Согласно [14], при адсорбции ДМЭ на H-MOR (Si/Al = 6.5) соотношение адсорбированный ДМЭ/Al равно 0.78, что близко к нашим данным. В работе [1] была изучена адсорбция ДМЭ на мордените с Si/Al = 10 при температуре 165°C. Значения соотношения адсорбированный ДМЭ/Al составили 0.45–0.51. Более низкие величины по сравнению с определенной нами связаны с разными температурами адсорбции: при 48°C адсорбция ДМЭ выше, чем при 165°C. Так как H-MOR и H-FER имеют практически равные силикатные модули, можно говорить о том, что центров, доступных для адсорбции ДМЭ, в мордените и феррьерите примерно равное количество. Введение Co и тройным обменом Mg существенно снижает число центров, на которых может адсорбироваться ДМЭ.

Тот факт, что соотношение ДМЭ/Al для всех рассмотренных цеолитов меньше единицы, указывает на присутствие в структурах цеолитов кислотных центров, недоступных для молекулы ДМЭ.

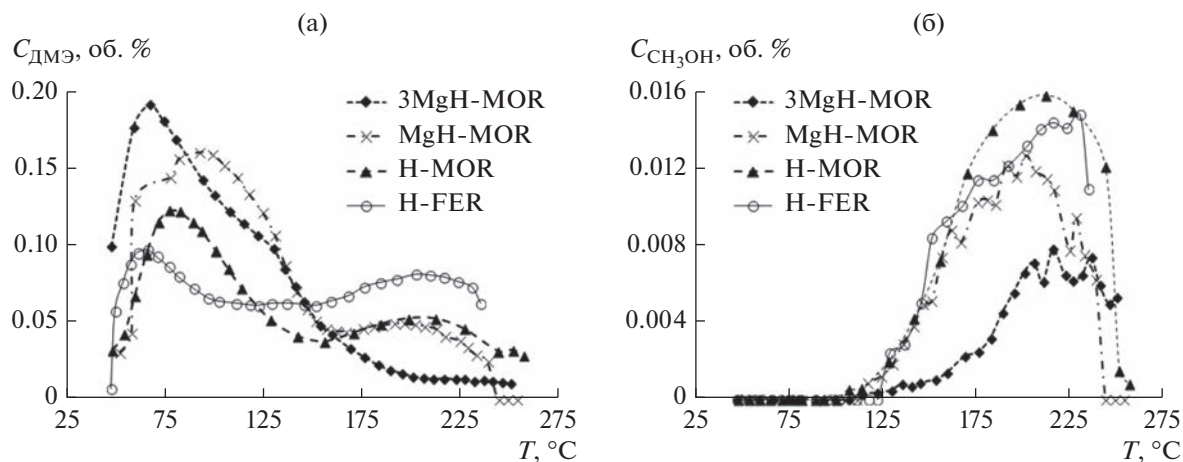


Рис. 1. Термопрограммированная десорбция ДМЭ на феррьерите, мордените и магнийобменных морденитах: выходы ДМЭ (а) и метанола (б).

После адсорбции образцы цеолитов с адсорбированным при 48°C ДМЭ нагревали до 250°C со скоростью 0.5–0.7 град/мин. В процессе нагрева осуществляли хроматографический анализ газообразных продуктов десорбции.

Профили ТПД адсорбированного ДМЭ ряда образцов представлены на рис. 1.

В процессе нагрева наблюдается десорбция ДМЭ, которой на кривых ТПД соответствуют два максимума (при 80 и 210°C в случае морденита и при 60 и 205°C в случае феррьерита). Выше 150°C фиксируется появление метанола, максимальное выделение которого происходит примерно при 210°C. При этом характер выхода метанола для морденита и феррьерита практически одинаков. При нагреве феррьерита выше 230°C и морденита выше 240°C на хроматограммах видны незначительные по интенсивности пики метана, этилена и нескольких неидентифицированных соединений.

Десорбция ДМЭ на CoH-MOR протекает практически идентично десорбции на H-MOR. В случае MgH-MOR возрастает интенсивность низкотемпературного пика десорбции ДМЭ и повышается выход метанола. При десорбции ДМЭ с поверхности 3MgH-MOR на хроматограмме присутствует только увеличенный низкотемпературный пик слабосвязанного ДМЭ с максимумом при 66°C, как для H-MOR и MgH-MOR (рис. 1).

Из результатов экспериментов по адсорбции–десорбции ДМЭ следует, что введение магния в H-MOR в количестве до 1.8 мас. % приводит к расширению температурного диапазона десорбции и большему количеству выделенного ДМЭ по сравнению с исходным H-MOR. Это указывает на то, что в 3MgH-MOR ионы магния, вероятно, взаимодействуют сильнее с ДМЭ по сравнению с исходным H-MOR.

Количество десорбированного ДМЭ во всех образцах, за исключением 3MgH-MOR, растет с повышением температуры >150°C. При этом при $T > 100^\circ\text{C}$ наблюдается образование метанола (рис. 1). Его выход достигает максимального значения при 180°C для CoH-MOR и ~220°C для H-MOR и 3MgH-MOR. Обнаружение метанола в продуктах ТПД свидетельствует о взаимодействии ДМЭ с БКЦ. Протон БКЦ притягивается к атому кислорода молекулы ДМЭ, формируя переходную структуру, в которой связь C–O в ДМЭ удлиняется и ослабляется. Распад этой структуры приводит к появлению метильной частицы, связанной с кислородом кристаллической решетки цеолита и метанола, который регистрируется в газовой фазе. Из одной молекулы ДМЭ образуются метанол и метокси-частица, которая остается на поверхности цеолита. Введение металла методом ионного обмена влияет на количество метанола, выделяющегося при десорбции ДМЭ. В случае CoH-MOR, MgH-MOR и 3MgH-MOR десорбируется меньше метанола по сравнению с исходным H-MOR. Это может свидетельствовать об обмене протонов БКЦ на ионы Co и Mg, при котором количество активных центров превращения ДМЭ в метанол сокращается.

При повышении температуры десорбции в интервале температур 230–250°C на всех изученных цеолитах наблюдается присутствие в продуктах реакции этилена, пропилена, C₄- и C₅-углеводородов. При 235°C образуются этилен и пропилен. C₄-углеводороды фиксируются при значительно более низких температурах – начиная с 150°C. Следует отметить, что на 3MgH-MOR в интервале 105–205°C зарегистрированы лишь следы C₄-углеводородов. На CoH-MOR отмечается присутствие только легких углеводородов – метана, этилена и пропилена – в области 150–250°C. На H-MOR и MgH-MOR в условиях десорбции ДМЭ при

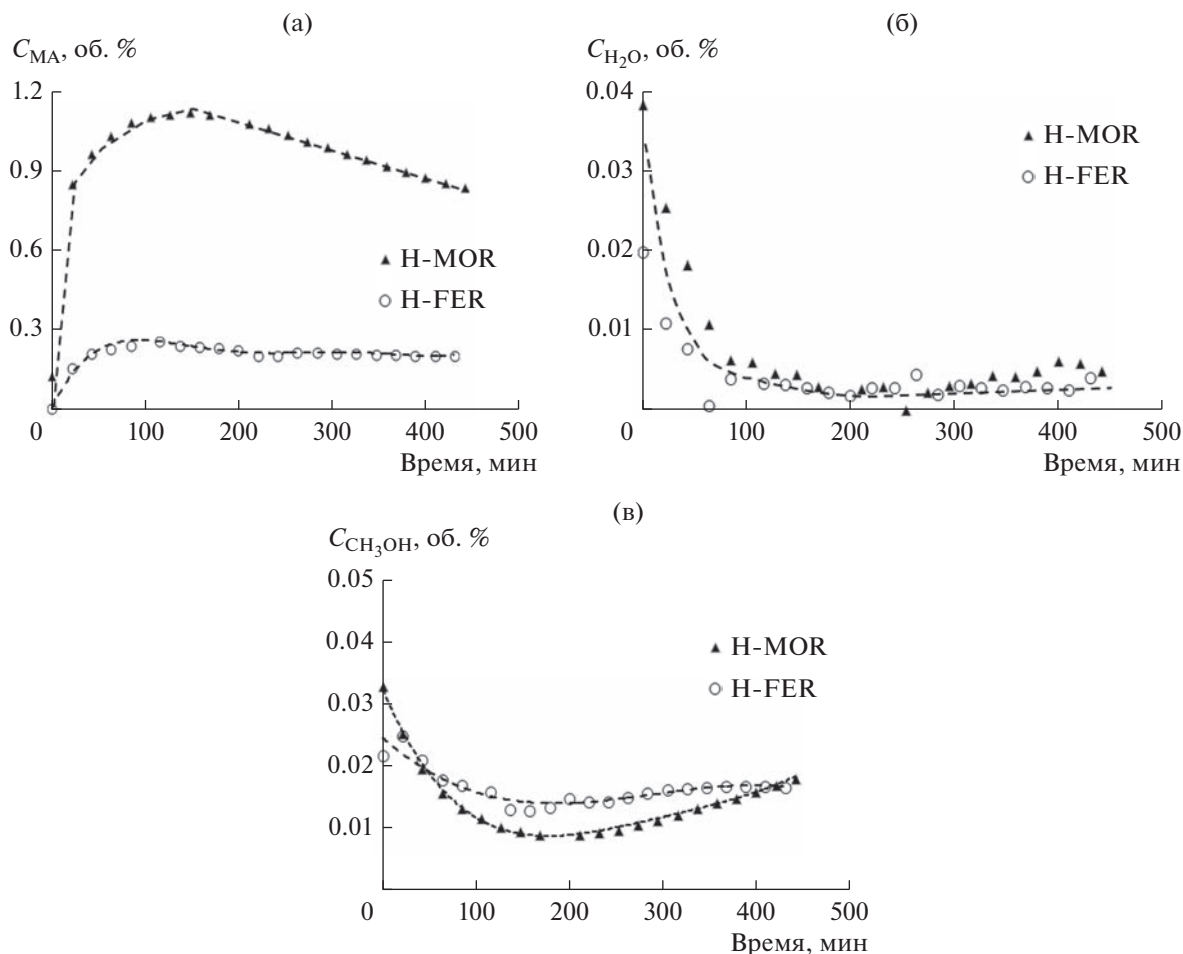


Рис. 2. Продукты синтеза метилацетата карбонилированием ДМЭ на цеолитах H-MOR и H-FER: а — МА, б — вода, в — метанол.

температурах от 190 до 250°C происходит образование этилена, пропилена, углеводородов C_4 и C_5 . По способности образования углеводородов при десорбции ДМЭ цеолиты можно расположить в ряд: $MgH-MOR > H-MOR > CoH-MOR > 3MgH-MOR$.

Каталитические свойства H-MOR и H-FER

Реакция карбонилирования ДМЭ протекает в боковых карманах 8-MR морденита, которые, как известно, являются критически важными центрами не только из-за низкого энергетического барьера активации, но также из-за интеграции молекул CO вокруг активных центров, в то время как 12-членные каналы обеспечивают транспортировку как реагентов, так и продуктов реакции.

Результаты карбонилирования ДМЭ на мордените и феррьерите представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2а, для обоих цеолитов существует индукционный период, связанный с насыщением поверхности цеолита метильными частица-

ми [1]. Появление их обусловлено образованием H-связанного ДМЭ и его распадом на метанол и промежуточную метильную группу, связанную с кислородом каркаса. Уже в течение индукционного периода реакция метильной группы и CO приводит к появлению ацилий-катиона, который, взаимодействуя с ДМЭ, дает метилацетат и регенерирует метильную группу.

В начале индукционного периода для обоих цеолитов характерно повышенное содержание метанола в продуктах реакции (рис. 2в), но в течение индукционного периода содержание метанола и также воды снижается. Содержание воды после окончания индукционного периода незначительно (рис. 2б, пунктирная линия проведена для удобства восприятия).

В случае H-MOR с 130 по ~240 мин реакция переходит практически в стационарный режим. После 110 мин работы концентрация МА начинает падать, при увеличении содержания метанола в продуктах реакции. Эти же закономерности, хотя и менее выраженные, наблюдаются для H-FER. По-

вышение содержания метанола, возможно, связано с адсорбцией МА и последующим распадом на продуктах уплотнения, обладающих протонодонорными свойствами, которые начинают накапливаться в первую очередь в каналах 12 MR [22].

Фиксируется появление незначительных количеств углеводородов (метана и этилена на уровне тысячных процента), что коррелирует с данными по термодесорбции ДМЭ. Стоит отметить, что для синтеза углеводородов отсутствует индукционный период. Это может свидетельствовать о том, что образование МА и углеводородов происходит на разных центрах. Хотя морденит и феррьерит характеризуются одинаковым соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, но разница в их активности существенна. Содержание МА после 100 мин работы для морденита примерно в 4–5 раз выше по сравнению с феррьеритом, однако после трех часов работы оно заметно снижается (рис. 2а), что может быть обусловлено блокировкой пор цеолита образующимися углеводородами. В работе [23] проведено исследование методом DFT карбонилирования ДМЭ и метанола на мордените и феррьерите. Сравнивая эти два цеолита, авторы приходят к выводу, что образование поверхностных метоксигрупп энергетически предпочтительно на мордените. Соответственно, с этим и связана существенно более высокая его активность.

Помимо того, активность феррьерита может зависеть от условий его получения. Так, в [24] рассмотрено поведение в карбонилировании ДМЭ ряда феррьеритов ($\text{Si}/\text{Al} \approx 10$), синтезированных с добавкой готового феррьерита как зародыша. Условия проведения катализа: навеска — 0.4 г, 220°C , 2 МПа, $\text{GHSV} = 2000 \text{ л кг}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, состав газа (об. %): 4.5 ДМЭ, 90 СО, ост N_2 . Экспериментальные данные свидетельствуют, что на активность и стабильность синтезированных образцов существенное влияние оказывает содержание зародышевой фазы при синтезе цеолита. Эффект, по мнению авторов, связан с разным количеством БКЦ в каналах 8-MR.

ИК-спектроскопия диффузного отражения

На рис. 3 представлены ИК-спектры морденитов до и после катионного обмена на катионы магния и меди. Все спектры зарегистрированы при температуре 450°C в токе аргона. В спектре исходного морденита наблюдается ряд полос от ОН-групп в составе слабых БКЦ (3735 см^{-1}), БКЦ средней силы (3648 см^{-1}), сильных БКЦ (3590 см^{-1}), а также неинтенсивная полоса 3230 см^{-1} от гидроксониевого катиона.

Согласно [18], полосу 3648 см^{-1} можно отнести к ОН-группам на внекаркасном алюминии. Полосы, наблюдающиеся для исходного и металлобменного морденитов с максимумами в интервале

$3593\text{--}3586 \text{ см}^{-1}$, соответствуют ОН-группам (БКЦ) в каналах 12-MR и 8-MR или на их пересечении [25].

Наиболее чувствительной к катионному обмену оказывается полоса 3648 см^{-1} от БКЦ средней силы. Уже при однократном обмене ее интенсивность снижается, а после тройного обмена она полностью исчезает. Можно полагать, что происходит обмен катионов с внекаркасными атомами алюминия. При этом возникает новая слабая полоса с максимумом 3677 см^{-1} , отвечающая новому БКЦ средней силы. Эту полосу можно отнести к молекулам воды, которые взаимодействуют в основном с обменными катионами [26].

Интенсивность полос от сильных (3586 см^{-1}) и слабых (3735 см^{-1}) БКЦ после трехкратного обмена уменьшается. Причем обмен на катионы меди приводит к небольшому снижению интенсивности этих полос на 7.5 и 14% соответственно, в то время как в результате обмена на катионы магния теряются 34.5% сильных (полоса 3586 см^{-1}) и 20% слабых (полоса 3735 см^{-1}) БКЦ.

Меньшая интенсивность полос 3740 и 3650 см^{-1} в ИК-спектре морденита с введенным трехкратным обменом Mg по сравнению с исходным морденитом отмечена и в [18]. Спектры регистрировали после прокаливания и вакуумирования при 500°C .

По сравнению с исходным морденитом гидроксониевых катионов (полоса 3230 см^{-1}) после обмена на катионы меди остается менее 50%, а после обмена на катионы магния становится больше на 36%.

Каталитические свойства морденита, модифицированного Co, Cu, Mg

Данные о работе модифицированных морденитов представлены на рис. 4 и в табл. 2. Для образцов, прошедших предвосстановление, используются следующие обозначения: CuH-MOR-H и 3CuH-MOR-H.

В целом характер временных зависимостей выхода МА (рис. 4а) и воды (рис. 4б) в присутствии модифицированных образцов аналогичен таковому для исходного морденита (рис. 2а, 2б). По сравнению с исходным морденитом при введении однократным ионным обменом катионов Cu, Co, Mg увеличивается конверсия ДМЭ, выход МА и стабильность работы морденита (рис. 2, 4 и табл. 2). Принято считать, что синтез метилацетата протекает в каналах 8-MR. Соответственно, если повышение стабильности при введении катионов металлов можно связать с блокировкой центров в каналах 12-MR, отвечающих за синтез углеводородов [4], то рост активности в синтезе МА — с дополнительной адсорбцией СО на катионах металлов [16, 17] вблизи каналов 8-MR или в них самих.

Следует отметить, что концентрация метанола в присутствии катализаторов CuH-MOR, MgH-

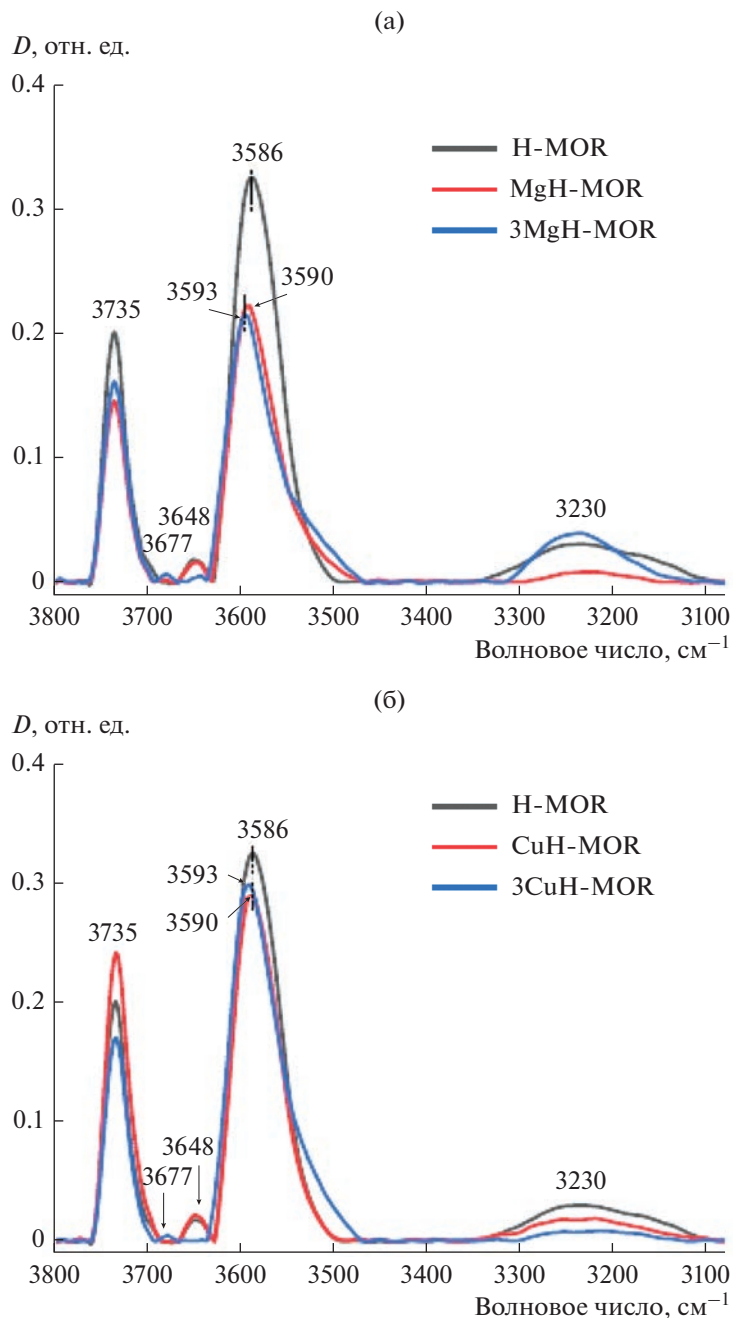


Рис. 3. ИК-спектры образцов морденитов, зарегистрированные при 450°C в токе аргона в диапазоне 3800–3100 см⁻¹: а – морденит и магнийобменные мордениты; б – морденит и медьобменные мордениты.

MOR, CoH-MOR после индукционного периода, как и в случае H-MOR, снижается до уровня ~0.01 об. % (рис. 4в). При этом на соответствующей временной зависимости не наблюдается явно выраженного минимума, характерного для исходного морденита (рис. 2а). Содержание углеводов в случае катализаторов CuH-MOR, MgH-MOR, CoH-MOR почти на порядок ниже по сравнению с H-MOR.

Отметим, что введение в феррьерит тройным обменом меди (3CuH-FER, содержание меди 1.185 мас. % согласно анализу методом эмиссии с индуктивно-связанной плазмой) практически не повлияло на поведение феррьерита в карбонилировании ДМЭ.

Данные о каталитических свойствах магний-обменных морденитов приведены в [18], где было изучено поведение некоммерческого морденита

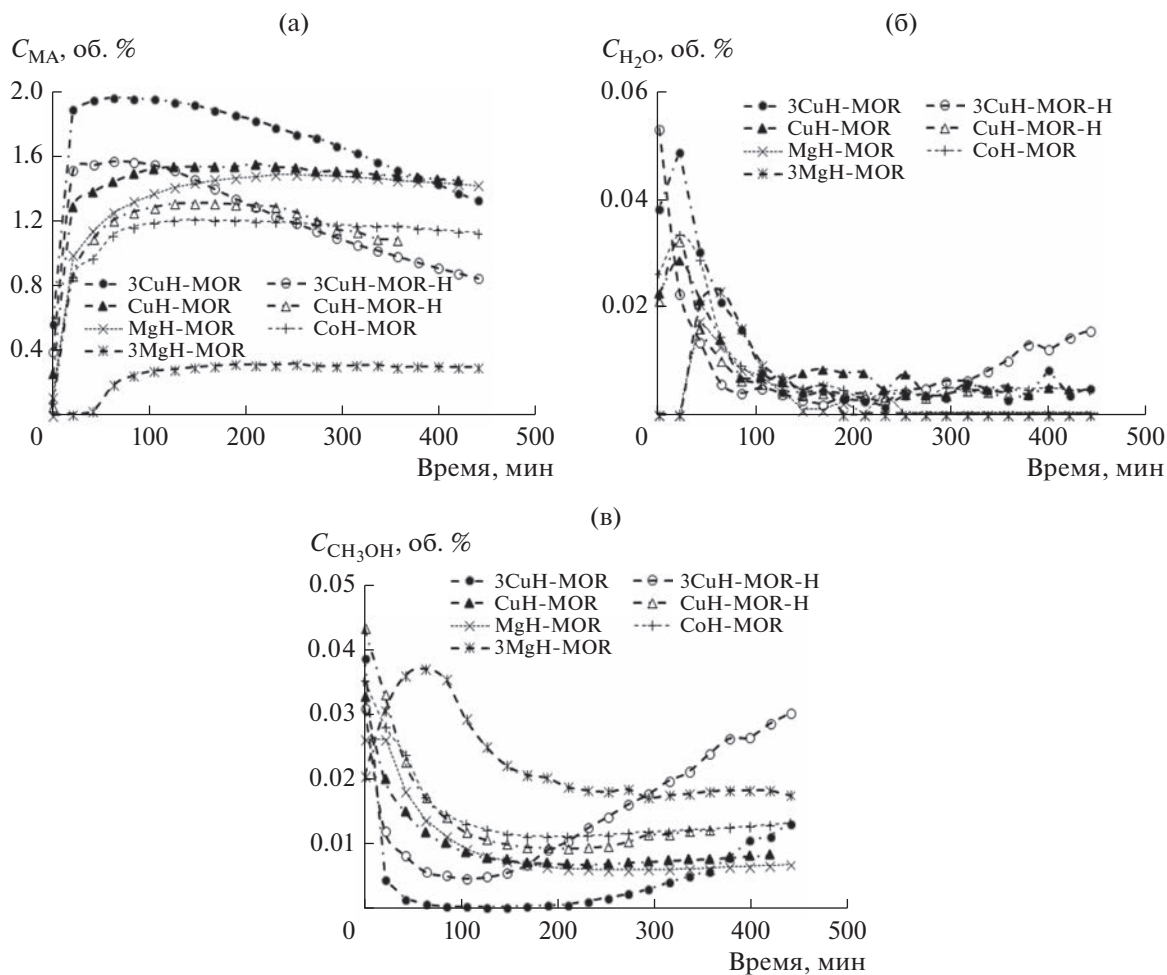


Рис. 4. Продукты синтеза метилацетата карбонилированием ДМЭ на металлобменных морденитах: а — МА, б — вода, в — метанол.

Таблица 2. Каталитические свойства цеолитов в карбонилировании ДМЭ

Образец	$*X_{DMЭ}$, %	C_{MA} , об. %		S_{MA} , %	
		через 2 ч	через 6 ч	через 2 ч	через 6 ч
H-MOR	55.7	1.12	0.93	90.7	89.4
H-FER	21.0	0.26	0.21	56.5	55.4
CoH-MOR	59.1	1.20	1.18	92.8	93.0
CuH-MOR	72.6	1.53	1.51	91.3	92.2
CuH-MOR-H	62.2	1.31	1.15	91.2	91.5
MgH-MOR	72.0	1.40	1.48	88.5	89.6
3MgH-MOR	20.2	0.28	0.31	71.0	70.8
3CuH-MOR	99.2	1.94	1.78	91.6	92.1
3CuH-MOR-H	79.0	1.51	1.23	92.4	91.9

* Максимальная конверсия за время эксперимента.

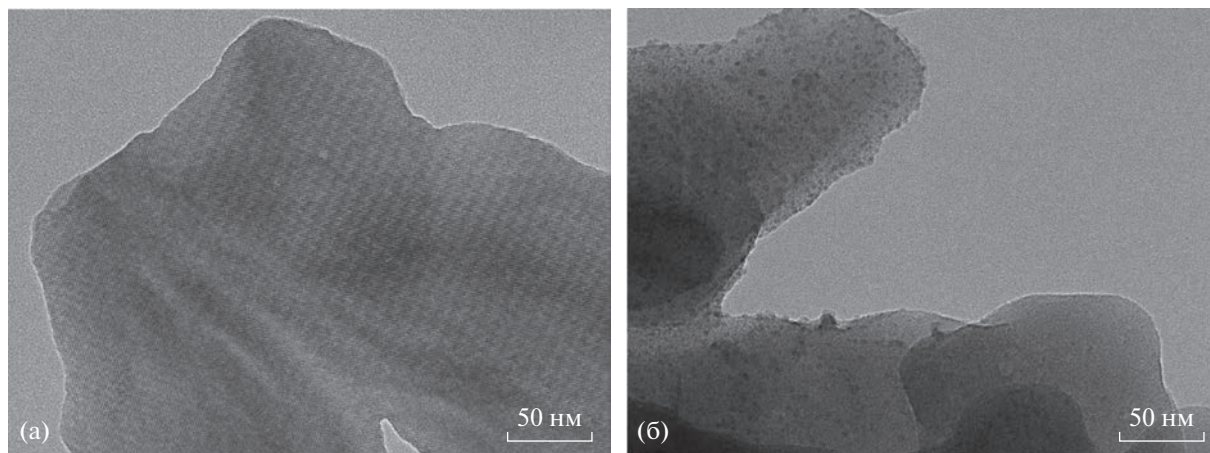


Рис. 5. Электронномикроскопические снимки 3CuH-MOR до (а) и после восстановления и работы (б).

(Si/Al $\approx$ 11) при вариации количества ионных обменов: 1, 3, 5. Авторы наблюдали рост стабильности работы катализатора, сопровождающийся снижением активности, начиная уже с однократного обмена. В нашем же случае однократный обмен (0.62 мас. % Mg) привел к росту активности, тогда как трехкратный обмен (1.8 мас. % Mg), как и в работе [18], — к ее падению. Различие в свойствах морденитов после однократного обмена, видимо, связано с отличием коммерческого цеолита, использованного нами, от синтезированного авторами [18].

Следует отметить, что в зависимости от введенного количества, катионы магния и меди оказывают разный эффект на каталитические свойства морденита. При увеличении содержания магния с 0.62 до 1.8 мас. % активность резко падает (максимальная конверсия ДМЭ снижается с 72 до 20.2% (табл. 2)). Можно предположить, что это связано с уменьшением числа БКЦ в каналах 8-MR из-за их обмена на катионы магния. В случае меди наблюдается обратная картина: рост содержания меди с 1.19 до 2.23 мас. % приводит к росту активности (максимальная конверсия ДМЭ повышается с 72.6 до 99.2% (табл. 2)). Возможной причиной этого является образование новых центров, отвечающих за синтез МА.

Как следует из данных ИКДО, количество сильных БКЦ уменьшается незначительно в 3CuH-MOR по сравнению с H-MOR. Но для 3MgH-MOR снижение существенно. Поскольку основную роль в процессе карбонилирования играют сильные БКЦ, то, соответственно, карбонилирование эффективнее протекает на 3CuH-MOR, чем на 3MgH-MOR.

Эксперименты с магнийобменным феррьеритом MgH-FER показали, что введение в феррьерит магния однократным ионным обменом приводит к незначительному росту выхода МА — максимальное его содержание увеличивается с 0.459

до 0.478 об. % (навеска — 2 г, расход сырьевого газа — 8 л/ч).

Влияние предварительного восстановления на работу медьсодержащих морденитов

Сопоставим работу медьсодержащих морденитов как с предварительным восстановлением, так и без него. Обработка водородом приводит к снижению активности медьсодержащих морденитов (рис. 4, табл. 2). При этом есть разница в состоянии меди в отработавших образцах после “мягкого” (при 200°C) и “жесткого” (при 450°C) режима восстановления.

В отработавшем образце CuH-MOR-H, предварительно “мягко” обработанном, по данным просвечивающей электронной микроскопии частицы меди отсутствуют. В случае “жесткой” предобработки наблюдаются частицы меди размером до ~ 3 нм (рис. 5). Энергодисперсионный анализ суммарного спектра элементного состава данного образца фиксирует пик меди. Рентгенофазовый анализ подтверждает образование хорошо окристаллизованных частиц меди (рис. 6). Идентификация пиков металлической меди проведена согласно [27].

После тройного обмена аммония на медь морденит 3CuH-MOR содержит 2.23 мас. % меди (табл. 1). Сопоставим полученные нами результаты с данными [14], где в морденит последовательными четырьмя ионными обменами ввели 3.21 вес. % меди. Активность в синтезе метилацетата при этом немного увеличилась (данные по катализу повторены в [15, 28]). По результатам ПЭМ в исходном и отработавшем катализаторах наблюдаются медьсодержащие частицы, более крупные в образце после реакции [14, 28]. Появление таких частиц в исходном катализаторе мы можем объяснить условиями синтеза. Так, при четырехкратной процедуре возможен ввод ионов

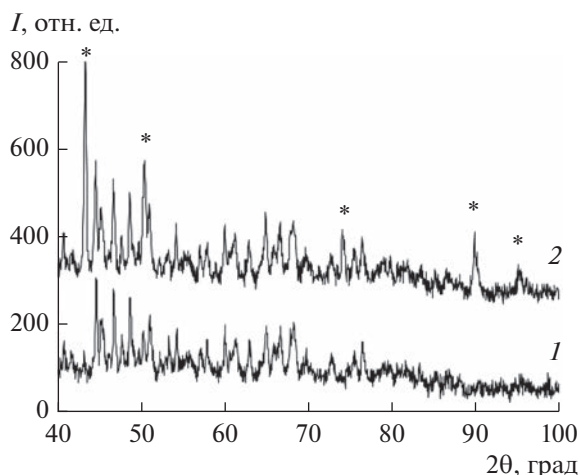


Рис. 6. Дифрактограммы 3CuH-MOR до (1) и после восстановления и работы (2). Звездочками показаны пики металлической меди.

меди в морденит не только ионным обменом, но и пропиткой. Соответственно, после прокалки появляются частицы оксида меди. В отработавшем образце состояние меди определяется использованием предварительного восстановления катализатора. Оксид меди и катионы меди восстанавливаются до металлических частиц. Такие частицы не участвуют в реакции карбонилирования, если они находятся на поверхности цеолитных зерен.

По сравнению с невосстановленными образцами для восстановленных медьсодержащих морденитов (CuH-MOR-H и 3CuH-MOR-H) отмечаются заметное снижение активности и несколько возросший выход метанола (рис. 4в). В то же время активность восстановленных образцов выше по сравнению с таковой исходного морденита (см. табл. 2 и рис. 2, 4). Это может быть связано, на наш взгляд, с расположением, по крайней мере, ряда мелкодисперсных частиц металлической меди в каналах цеолита. Соответственно, возможно некоторое увеличение адсорбции СО вблизи центров, отвечающих за образование ацетильных групп.

В целом, если суммировать результаты исследования медьсодержащих морденитов, выполненных в настоящей работе, прямой эксперимент подтверждает выводы [16] о положительной роли в карбонилировании ДМЭ именно катионов меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Карбонилирование ДМЭ до метилацетата на цеолитах — перспективный процесс получения метилацетата. Считается, что наиболее пригодны в качестве катализатора такие цеолиты, как морденит и феррьерит. Основным недостатком процесса является постепенная дезактивация, которую в случае морденита связывают с образованием углеводородов на БКЦ, расположенных в 12-членных каналах.

Повышение стабильности может быть достигнуто блокированием этих центров ионным обменом протонов на ионы ряда элементов.

На мордените и феррьерите с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 20$ и ионообменных образцах морденита изучено карбонилирование ДМЭ. Катализаторы тестировали при 200°C, давлении 3 МПа, объемной скорости 8000 мл г⁻¹ ч⁻¹, используя газ состава (об. %): ~2.2 ДМЭ, 2–5 N₂, ост. СО.

Введение однократным ионным обменом катионов Cu, Co, Mg в морденит повышает как стабильность, так и активность цеолита. При этом рост стабильности можно связать с блокировкой центров в каналах 12-MR, отвечающих за синтез углеводородов, а возрастание активности — с дополнительной адсорбцией СО на катионах металлов. В то же время увеличение количества в мордените магния и меди методом трехкратного ионного обмена приводит к противоположным эффектам. Так, при содержании магния 1.8 мас. % активность в синтезах метилацетата и углеводородов по сравнению с исходным морденитом резко снижается. Такой эффект предположительно связан с блокировкой центров не только в 12-членных, но и в 8-членных каналах. В случае меди при трехкратном ионном обмене (2.23 мас. % Cu) активность морденита в синтезе метилацетата вырастает.

Поведение феррьерита отлично от такового для морденита. Введение катионов меди и магния в феррьерит практически не влияет на его активность.

В литературе в отношении медьобменных цеолитов дискутируется необходимость предварительной обработки водородом. Нами продемонстрирована важность использования в катализе именно катиона меди. Показано, что предварительное восстановление медьобменного морденита ведет к снижению активности и стабильности, появлению частиц металлической меди.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН с использованием оборудования ЦКП ИНХС РАН.

Авторы выражают благодарность А.Р. Кубаревой за участие в проведении адсорбционных измерений и В.С. Рылееву за определение морфологии образцов методом ПЭМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheung P., Bhan A., Sunley G.J., Iglesia E. // *Angew. Chem.* 2006. V. 118. P. 1647.
2. Bhan A., Allian A.D., Sunley G.J., Law D.J., Iglesia E. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 4919.
3. Волнина Э.А., Кипнис М.А., Хаджиев С.Н. // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 3. С. 243. (Volnina E.A., Kipnis M.A., Khadzhiev S.N. // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. № 5. P. 353.).
4. Кипнис М.А., Волнина Э.А. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. С. 147. (Kipnis M.A., Volnina E.A. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. P. 129).
5. Zhan E., Xiong Z., Shen W. // *J. Energy Chem.* 2019. V. 36. P. 51.
6. Le T.T., Chawla A., Rimer J.D. // *J. Catal.* 2020. V. 391. P. 56.
7. Alberti A. // *Zeolites*. 1997. V. 19. P. 411.
8. Simoncic P., Armbruster T. // *Am. Mineral.* 2004. V. 89. P. 421.
9. Kerr I.S. // *Nature*. 1966. V. 210. P. 294.
10. Wang S., Guo W., Zhu L., Wang H., Qiu K., Cen K. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 524.
11. Li Y., Huang S., Cheng Z., Wang S., Ge Q., Ma X. // *J. Catal.* 2018. V. 365. P. 440.
12. Cheng Z., Huang S., Li Y., Cai K., Yao D., Lv J., Wang S., Ma X. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2019. V. 576. P. 1.
13. Zhan H., Huang S., Li Y., Lv J., Wang S., Ma X. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 4378.
14. Reule A.A.C., Semagina N. // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 4972.
15. Reule A.A.C., Prasad V., Semagina N. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. V. 263. P. 220.
16. Blasco T., Boronat M., Concepcion P., Corma A., Law D., Vidal-Moya J.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 3938.
17. Ma M., Zhan E., Huang X., Ta N., Xiong Z., Bai L., Shen W. // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 2124.
18. Xu F., Hong Z., Lv J., Chen C., Zhao G., Miao L., Yang W., Zhu Z. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2022. V. 648. 118928.
19. Кипнис М.А., Самохин П.В., Яшина О.В., Сухореброва О.А. // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. С. 868. (Kipnis M.A., Samokhin P.V., Yashina O.V., Sukhorebrova O.A. // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2013. V. 87. № 5. P. 851.).
20. Кипнис М.А., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Лин Г.И., Маршев И.И. // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 6. С. 715. Kipnis M.A., Belostotskii I.A., Volnina E.A., Lin G.I., Marshev I.I. // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. P. 754.).
21. Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Маршев И.И., Кипнис М.А. // *Журн. аналит. химии*. 2019. Т. 74. № 9. С. S21. (Samokhin P.V., Belostotskii I.A., Marshev I.I., Kipnis M.A. // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. Suppl. 2. P. S17.).
22. Rasmussen D.B., Christensen J.M., Temel B., Studt F., Moses P.G., Rossmeisl J., Riisager A., Jensen A.D. // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 1141.
23. Feng P., Zhang G., Chen X., Zang K., Li X., Xu L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 557. P. 119.
24. Kim E.J., Gao X., Tian J., Bae J.W. // *Catal. Today*. 2023. V. 411–412. 113822.
25. Cherkasov N., Vazhnova T., Lukyanov D.B. // *Vib. Spectrosc.* 2016. V. 83. P. 170.
26. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 514 с. (Little L.H. *Infrared spectra of adsorbed species*. London-New York: Academic Press, 1966. 428 p.)
27. Theivasanthi T., Alagar M. // *Arch. Phys. Res.* 2010. V. 1. № 2. P. 112.
28. Reule A.A.C., Shen J., Semagina N. // *ChemPhysChem*. 2018. V. 19. P. 1500.

Dimethyl Ether Carbonylation on H-MOR Zeolite, Modified Cu, Co, Mg

M. A. Kipnis^{1, *}, R. S. Galkin¹, E. A. Volnina¹,
I. A. Belostotskii¹, G. N. Bondarenko¹, and O. V. Arapova¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninsky prosp., 29, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: kipnis@ips.ac.ru

Mordenite and ferrierite (Zeolyst International, H-form, SiO₂/Al₂O₃ ≈ 20) were used to study the adsorption, thermally programmed desorption, and carbonylation of dimethyl ether (DME). The behavior of mordenite with Cu, Co, and Mg cations introduced by ion exchange has also been studied. DME carbonylation was carried out at 200°C, pressure 3 MPa, space velocity 8000 ml g⁻¹ h⁻¹ in a mixture, vol. %: ~2.2 DME, 92.8–95.5 CO, rest. N₂. After the induction period, the methyl acetate content is about 4–5 times higher for mordenite compared to ferrierite. The formation of water, methanol and hydrocarbons was observed in small quantities. The introduction of Cu, Co, Mg cations into mordenite by ion exchange (single ion exchange, cation/Al ratio no more than 35%) not only increased the stability, but also increased the activity in the DME carbonylation reaction. It was found that an increase in the content of copper (from 1.19 to 2.23 wt %) and Mg (from 0.62 to 1.8 wt %) differently affects the activity. In the case of copper, an increase in activity was observed, while in the case of magnesium, the activity decreased. Preliminary reduction of copper-exchange mordenite leads to a decrease in activity and the appearance of metallic copper particles on the surface of mordenite crystallites. According to in situ diffuse reflectance infrared spectroscopy, the introduction of magnesium cations by triple ion exchange leads to a noticeable decrease in the number of Brønsted acid sites (BACs) in both the 12-MR and 8-MR channels of mordenite. The catalytic characteristics of ferrierite practically do not change when copper and magnesium are introduced by ion exchange.

Keywords: dimethyl ether, carbonylation, methyl acetate, mordenite, ferrierite

УДК 544.478

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ Mn-НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В O₃-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ЛОС

© 2023 г. Д. А. Бокарев^а, И. В. Парамошин^а, А. В. Рассолов^а, С. А. Канаев^а,
Г. О. Брагина^а, А. Ю. Стахеев^а, *

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: st@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 21.07.2023 г.

Принята к публикации 21.07.2023 г.

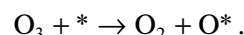
Исследованы характеристики Mn-нанесенных катализаторов на основе носителей различной природы (SiO₂ и цеолита BEA) в процессах разложения озона и озон-каталитического окисления (ОЗКО) летучих органических соединений (ЛОС) на примере *n*-бутана. Установлено, что SiO₂ неактивен в изученных реакциях, и характеристики Mn/SiO₂ полностью определяются каталитическими свойствами нанесенного оксида MnO_x. В отличие от SiO₂ цеолит BEA обладает значительной каталитической активностью, хотя и при температуре на 50°C выше, чем Mn/BEA. Полученные данные позволяют заключить, что каталитические характеристики Mn/BEA при 30–100°C также определяются Mn-компонентом катализатора. При более высокой температуре на протекание процесса ОЗКО значительное влияние могут оказывать каталитические свойства BEA, что приводит к более высокой конверсии углеводорода при 100–200°C и снижению количества озона, необходимого для протекания процесса ОЗКО на Mn/BEA.

Ключевые слова: O₃, озон-каталитическое окисление (ОЗКО), Mn, гетерогенные катализаторы, *n*-бутан, SiO₂, цеолит BEA, эффективность использования O₃

DOI: 10.31857/S0453881123060035, **EDN:** KHIYMK

ВВЕДЕНИЕ

Одна из важнейших задач охраны окружающей среды — очистка отходящих газов промышленных предприятий от летучих органических соединений (ЛОС) до требуемых экологических стандартов. К числу наиболее опасных ЛОС относят алканы (C₂–C₁₉), алкены (C₂–C₆), ароматические углеводороды (кислород, кумол, бензол, фенол, стирол) и др. [1]. Для нейтрализации ЛОС наряду с каталитическим окислением кислородом воздуха [2] в настоящее время большое внимание уделяется озон-каталитическому окислению (ОЗКО), которое позволяет удалять ЛОС даже при комнатной температуре [3]. Это становится возможным за счет разложения O₃ и образования высоко реакционноспособного атомарного кислорода [4, 5]:



Анализ литературы показывает, что ОЗКО ЛОС является перспективным методом для нейтрализации ароматических углеводородов, формальдегида, ацетона и т.д. [3, 6, 7]. Кроме того, этот метод может быть применен даже для низкотемпературного окисления алканов, реакционная способность которых значительно ниже, чем у ароматических или непредельных углеводородов [8, 9].

В процессе окисления ЛОС с участием озона в качестве катализаторов обычно используются нанесенные оксиды переходных металлов. Так, в работе [10] авторы изучали процесс ОЗКО бензола и циклогексана на нанесенных на γ-Al₂O₃ катализаторах. Было обнаружено, что в обоих случаях наиболее активным по сравнению с другими металлами (Ag, Fe, Cu, Co, Ni) является Mn-содержащий образец. Исследование ОЗКО бензола для серии катализаторов Me/SiO₂ (Me = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) также показало, что максимальную активность и селективность по CO₂ проявляет Mn/SiO₂ [11]. Схожие результаты для нанесенных на цеолит катализаторов состава Me/13X (Me = Mn, Ce, Cu, Ag, Co) были получены при изучении реакции окисления толуола в присутствии озона [12].

Сокращения и обозначения: ОЗКО — озон-каталитическое окисление; ЛОС — летучие органические соединения; РФА — рентгенофазовый анализ; H₂-ТПВ — температурно-программируемое восстановление водородом; ТПД-NH₃ — температурно-программируемая десорбция аммиака; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; FE-SEM — сканирующая электронная микроскопия с полевой эмиссией; S_{вет} — удельная площадь поверхности; X — конверсия; D — средний размер кристаллитов.

Каталитическая активность металлов для этих систем изменялась в ряду: $\text{Co} < \text{Ag} < \text{Cu} < \text{Ce} < \text{Mn}$. Высокая активность Mn-катализаторов обусловлена протеканием на активных центрах реакции разложения молекулы O_3 (ключевой стадии ОЗКО ЛОС) с оптимальной скоростью, по сравнению с другими переходными металлами [13]. При этом важная роль в процессе ОЗКО отводится носителю.

В ряде работ [14–16], посвященных роли носителя (оксидные — Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 — и цеолитные — Y, USY) с нанесенным 5 мас. % Mn в ОЗКО бензола, было показано, что цеолитные системы перспективны в процессе озон-каталитического окисления. Это подтверждается и последними исследованиями на ZSM-5 [17]. Однако вопрос влияния природы носителя на каталитические характеристики Mn-катализаторов в ОЗКО остается открытым.

Цель настоящей работы заключалась в сопоставлении структурных и каталитических характеристик Mn-катализаторов на основе носителей различной природы (оксидный SiO_2 и цеолитный BEA) в процессе разложения озона и ОЗКО летучих органических соединений. В качестве модельного углеводорода был использован *n*-бутан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В качестве носителя катализаторов применяли цеолит типа BEA (“Zeolyst”, $\text{Si/Al} = 20$, NH_4^+ -форма, $S_{\text{ВЕТ}} = 680 \text{ м}^2/\text{г}$) и SiO_2 (“Хромлаб”, $S_{\text{ВЕТ}} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$). Перед нанесением активного компонента носитель прокаливали в токе воздуха (300 мл/мин) при 550°C в течение 4 ч. Образцы (Mn/SiO_2 и Mn/BEA), содержащие 10 мас. % Mn, готовили методом пропитки носителя по влаге-емкости водным раствором $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97\%$, “Sigma Aldrich”, США). Пропитанный материал сушили на воздухе в течение 12 ч, а затем прокаливали при температуре 500°C в течение 2 ч.

Методики проведения физико-химических исследований и каталитических тестов

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав синтезированных катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы катализаторов и исходных носителей получены на дифрактометре ДРОН-4 (НПП “Буревестник”, Россия) с использованием излучения CuK_α (Ni-фильтр, длина волны $\lambda = 1.54059 \text{ нм}$). Съемку вели в диапазоне углов 15° – 75° (2θ) с шагом 0.02° (2θ) и выдержкой в точке 3 с.

Средний размер кристаллитов MnO_x рассчитывали по формуле Шеррера:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где 0.9 — коэффициент формы (константа Шеррера), λ — длина волны рентгеновского излучения, β — ширина дифракционного рефлекса на полувысоте, θ — угол дифракции.

Температурно-программированное восстановление водородом. Исследование катализаторов методом температурно-программируемого восстановления водородом (H_2 -ТПВ) выполняли с использованием полуавтоматической проточной установки УСГА-101 (ООО “Унисит”, Россия), снабженной детектором по теплопроводности (катарометром). Калибровку катарометра проводили по восстановлению NiO (99.99%, “Sigma Aldrich”, США). Для ТПВ-исследования навеску катализатора (100 мг) загружали в U-образный кварцевый реактор, по центру которого находилась термopара хромель–алюмель. Образец предварительно продували в токе Ar (99.999%, “Линде Газ Рус”, Россия) (30 мл/мин), нагревая от комнатной температуры до 150°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, после чего выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. Затем образец охлаждали в токе Ar до 50°C и выдерживали при заданной температуре в токе 5% H_2/Ar (“Линде Газ Рус”, Россия) (30 мл/мин) до установления стабильной нулевой линии (~ 20 – 30 мин). Восстановление образца катализатора осуществляли в токе 5% H_2/Ar (30 мл/мин) в режиме нагрева до 700°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для удаления из газовой фазы паров воды, образующихся в ходе реакции восстановления, между реактором и детектором устанавливали элемент Пельтье, охлаждающий газовую смесь до -20°C .

Температурно-программируемая десорбция аммиака. Температурно-программируемую десорбцию (ТПД- NH_3) проводили на установке проточного типа. Навеску катализатора (100 мг) предварительно нагревали в азоте при 500°C в течение 1 ч, далее охлаждали до 100°C и насыщали аммиаком 1 ч. После насыщения образец продували азотом (200 мл/мин) в течение 1 ч для удаления физически адсорбированного NH_3 . ТПД- NH_3 выполняли при температуре от 100 до 600°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе азота с расходом 200 мл/мин. Количество десорбированного в ходе опыта NH_3 регистрировали с помощью Фурье-ИК-спектрометра Gasmet DX4000 (“Temet Instruments Oy”, Финляндия).

Сканирующая электронная микроскопия. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе SU8000 (“Hitachi”, Япония). Аналитические измерения оптимизировали в рамках описанного ранее в литературе подхода [18]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика

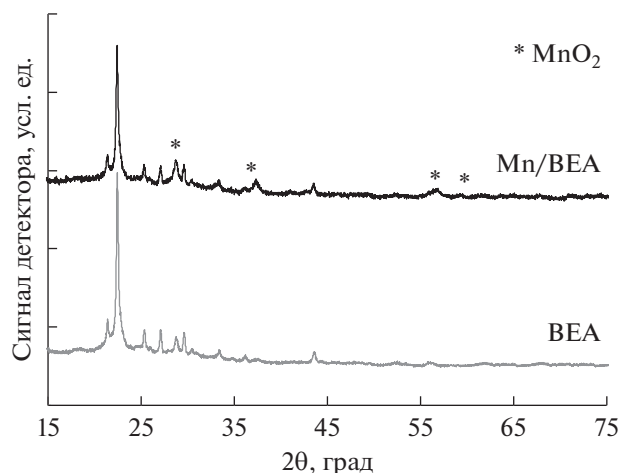


Рис. 1. Дифрактограммы цеолита BEA и катализатора 10%Mn/BEA.

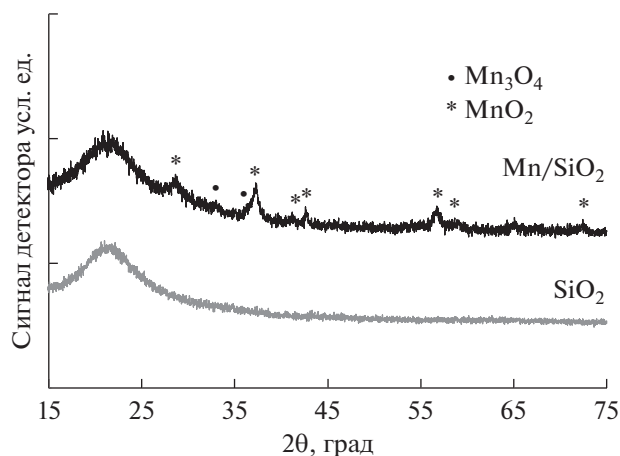


Рис. 2. Дифрактограммы носителя SiO₂ и катализатора 10%Mn/SiO₂.

диаметром 25 мм и фиксировали при помощи проводящей графитовой ленты.

Оценка каталитической активности. Каталитические тесты проводили на установке, оснащенной трубчатым кварцевым реактором проточного типа (внутренний диаметр — 10 мм) с неподвижным слоем катализатора (200 мг; фракция 0.4–1.0 мм). Углеводород (*n*-C₄H₁₀) подавали из баллона 0.98% *n*-C₄H₁₀/N₂ (“Линде Газ Рус”, Россия). Озон генерировали из O₂ (99.999%, “Линде Газ Рус”, Россия) с помощью генератора озона YOTA-60-01 (“МедОзон”, Россия). В зависимости от исследуемой реакции в реактор поступала смесь состава 100 ppm *n*-C₄H₁₀, 0–1600 ppm O₃, 20% O₂, 2% H₂O в N₂. Общий расход смеси составлял 750 мл/мин. Эксперименты вели при атмосферном давлении в режиме повышения температуры с 30 до 350°C со скоростью нагрева 5°C/мин.

Концентрацию озона до и после реактора измеряли анализатором озона МедОзон-254/5 (“МедОзон”, Россия) с точностью 2%. Для определения концентрации *n*-C₄H₁₀ использовали Фурье-ИК-спектрометр Gasmeter DX4000 (“Tetmet Instruments Oy”, Финляндия). Во избежание попадания остаточного озона в ячейку спектрометра на выходе из реактора установили ловушку с насыщенным водным раствором йодида калия.

Активность катализаторов оценивали по конверсиям (*X*) *n*-C₄H₁₀ и O₃, рассчитанным в соответствии со следующим уравнением (2):

$$X = \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где *C*_{вх} и *C*_{вых} — концентрации *n*-C₄H₁₀ или O₃ на входе и выходе соответственно.

Дополнительно были проведены эксперименты по определению эффективности протекания

процесса ОЗКО *n*-бутана на катализаторах BEA, Mn/BEA и Mn/SiO₂. Исследования осуществляли в изотермическом режиме при 110°C, постоянной концентрации *n*-C₄H₁₀ = 100 ppm, 20% O₂, 2% H₂O, варьируя концентрацию озона (1600, 800, 450 или 250 ppm). Данные регистрировали после выхода реакции на стационарный режим в течение 30 мин для каждой концентрации озона. В качестве критерия эффективности использовали соотношение количества конвертированного озона к количеству конвертированного углеводорода, которое рассчитывали по формуле (3):

$$\frac{O_{3 \text{ конв}}}{n\text{-C}_4\text{H}_{10 \text{ конв}}} = \frac{C[O_3]_{\text{вх}} - C[O_3]_{\text{вых}}}{C[C_4H_{10}]_{\text{вх}} - C[C_4H_{10}]_{\text{вых}}}, \quad (3)$$

где *C*_{вх} и *C*_{вых} — концентрации *n*-C₄H₁₀ или O₃ на входе и выходе соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическое исследование образцов

Рентгенофазовый анализ. Для определения фазового состава катализаторов использовали метод РФА. Дифрактограммы, полученные для исходных носителей и Mn-катализаторов на их основе, представлены на рис. 1 и 2.

На дифрактограмме исходного цеолита (рис. 1) наблюдается широкий пик при 7.74° (2θ) и более узкие пики при 22°, 25°, 27°, 28° и 29° (2θ), которые характерны для цеолитов типа BEA [19]. Для образца 10%Mn/BEA заметно возрастание интенсивности пика 28.7° (2θ) по сравнению с соседним при 29.5° на дифрактограмме исходного носителя. Аналогично, интенсивность пика 37.2° увеличена в сравнении с линией 36.0° у исходного цеолита, при этом появляется широкий пик 56.6°, отсутствующий на дифрактограмме носителя. Ука-

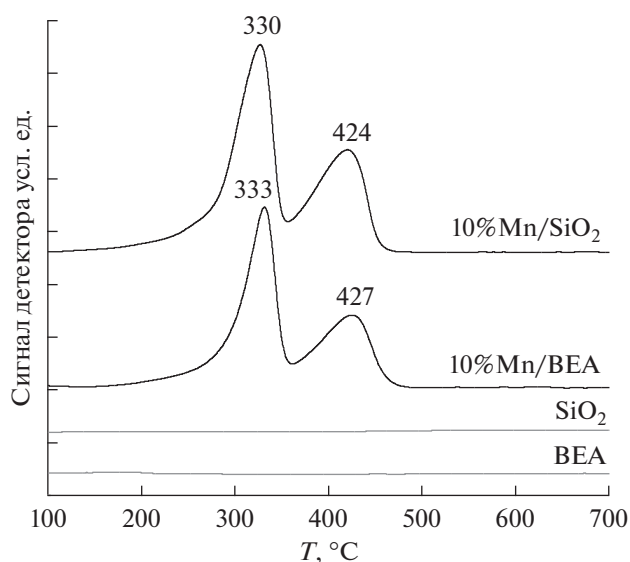


Рис. 3. Профили H_2 -ТПВ носителей и катализаторов 10% Mn/носитель.

занные особенности обусловлены характеристическими линиями MnO_2 . Первый из указанных пиков 28.7° совпадает с положением отражения (110) от фазы MnO_2 (ICDD PDF-2 #72-1984), что и приводит к увеличению его интенсивности, линия 37.2° — с положением отражения (101) от MnO_2 , а пик 56.6° (2θ) может принадлежать отражению (211) от этой фазы. Средний размер частиц MnO_2 , рассчитанный по формуле Шеррера после вычитания вклада от исходного цеолита, составляет ~ 14 нм.

На дифрактограмме исходного SiO_2 (рис. 2) имеется широкий пик в диапазоне 14° – 27° (2θ) с центром 21.5° (2θ), обусловленный фазой SiO_2 . Для образца 10% Mn/ SiO_2 небольшие характеристические пики в углах 28.6° , 37.2° , 42.6° , 56.6° , 72.2° (2θ) могут быть проиндексированы на основе тетрагональной структуры MnO_2 как отражения (110), (101), (111), (211), (301) соответственно (ICDD PDF-2 #72-1984). Помимо указанных характеристических линий, на дифрактограмме присутствует невысокий пик около 32.9° (2θ). Наиболее вероятным является индексация этого пика как отражения (103) фазы Mn_3O_4 тетрагональной структуры (ICDD PDF-2 #80-382). В пользу предположения о присутствии фазы Mn_3O_4 указывает и тот факт, что характеристический пик носителя 37.2° (2θ) имеет плечо со стороны малых углов, что может быть обусловлено характеристическим пиком (211) фазы Mn_3O_4 . Средний размер частиц оксидов, рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет ~ 12 нм как для MnO_2 , так и для Mn_3O_4 .

Таким образом, для Mn-содержащих образцов, согласно данным РФА, основная часть активного компонента преимущественно находится

ся в форме MnO_2 . На дифрактограмме образца Mn/ SiO_2 , кроме того, имеется пик, соответствующий фазе Mn_3O_4 .

Температурно-программируемое восстановление. Поскольку ранее в работе [20] было показано, что в ОЗКО важную роль играет соотношение Mn^{3+}/Mn^{4+} , проведено исследование образцов методом H_2 -ТПВ (рис. 3).

В профилях H_2 -ТПВ индивидуальных носителей SiO_2 и BEA поглощения водорода не наблюдается. Сопоставление результатов для Mn/BEA и Mn/ SiO_2 с данными РФА позволяет сделать вывод о том, что пики поглощения водорода с максимумами при 330 – $335^\circ C$ (T_1) и при 420 – $430^\circ C$ (T_2) соответствуют последовательному восстановлению $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$. Это хорошо согласуется с литературными данными для Mn-содержащих образцов [21, 22].

Для Mn/BEA отношение площадей $T_1/T_2 \approx 3/2$ (59%/41%) указывает на то, что основной фазой является MnO_2 , однако частицы Mn_3O_4 ($\sim 4\%$) также изначально присутствуют в образце после прокаливания [6]. Количество поглощенного водорода для образца Mn/BEA составляет 1.42 ммоль/г при общем количестве Mn 1.82 ммоль/г, что несколько ниже стехиометрии полного восстановления MnO_2 ($H_2/Mn = 1$). Такое расхождение объясняется локализацией части нанесенного марганца в катионных позициях цеолита в виде ионов Mn^{2+} , восстановление которых затруднено [23]. Кроме того, не исключено наличие незначительного количества Mn_2O_3 [24].

Соотношение площадей T_1/T_2 для Mn/ SiO_2 равно 2/1 (64%/36%), что указывает на MnO_2 в качестве основной фазы. Общее количество поглощенного водорода составляет 1.79 ммоль/г при количестве марганца 1.82 ммоль/г.

На основании полученных для исследуемых образцов данных можно сделать вывод о том, что в Mn/ SiO_2 и Mn/BEA активный компонент преимущественно находится в форме MnO_2 , при этом в Mn/BEA часть марганца находится в катионных позициях цеолита, что подтверждается данными ТПД- NH_3 (см. ниже).

Температурно-программируемая десорбция аммиака. Для определения кислотных свойств изучаемых образцов были проведены исследования методом ТПД- NH_3 . Кривые десорбции аммиака представлены на рис. 4.

По результатам ТПД- NH_3 адсорбции аммиака на SiO_2 не наблюдается, что согласуется с тем, что оксид кремния не обладает кислотными свойствами. Для образца 10% Mn/ SiO_2 на кривой ТПД- NH_3 виден малый десорбционный пик (~ 30 мкмоль/г) с максимумом при $160^\circ C$, который можно отне-

сти к слабосвязанному аммиаку, адсорбированному на оксидных частицах.

Для носителя BEA кривая десорбции NH_3 представляет собой два четко выраженных пика с максимумами при 189 и 326°C, которые характеризуют слабые и сильные кислотные центры соответственно [25–27]. Общее количество десорбированного аммиака для BEA составляет 504 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$.

Введение марганца существенно изменяет форму десорбционной кривой. Сохраняется форма первого пика при 189°C, соответствующего слабым кислотным центрам, однако площадь второго пика значительно уменьшается. Это может объясняться сокращением числа сильных кислотных центров в результате обмена части протонов Бренстедовских кислотных центров на катионы Mn^{2+} , что, в свою очередь, приводит к снижению количества прочно адсорбированного аммиака [26]. Это предположение хорошо согласуется с данными ТПВ, которые указывают на то, что заметная часть Mn находится в катионных позициях цеолита и не восстанавливается. Общее количество десорбированного аммиака для Mn/BEA составляет 339 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$.

Сканирующая электронная микроскопия. На рис. 5 представлены СЭМ-изображения исследуемых образцов.

На микрофотографии цеолита BEA отчетливо различимы отдельные крупные микрокристаллиты (0.3–0.5 мкм). Сравнение микрофотографий BEA и Mn/BEA показывает, что частицы нанесенного MnO_x равномерно распределены по поверхности кристаллов цеолита. Для образцов SiO_2 и Mn/ SiO_2 наблюдается менее упорядоченная морфология поверхности, что характерно для аморфной структуры диоксида кремния.

Каталитическое разложение озона. Так как образование атомарного кислорода в результате разложения озона является ключевой стадией процесса ОЗКО, представляет значительный интерес оценить активность носителей и Mn-содержащих катализаторов на их основе в этой реакции. На рис. 6 сопоставлены температурные зависимости конверсии озона в присутствии изучаемых образцов. Для оценки влияния газофазного процесса разложения O_3 был также проведен эксперимент в пустом реакторе.

В отсутствие катализатора разложение озона начинается около 130°C, а полная конверсия озона достигается при 270–280°C, что хорошо согласуется с литературными данными [28] и результатами наших предыдущих исследований [20].

Диоксид кремния не обладает какой-либо заметной активностью в исследуемом процессе. На это указывает полное совпадение конверсионных

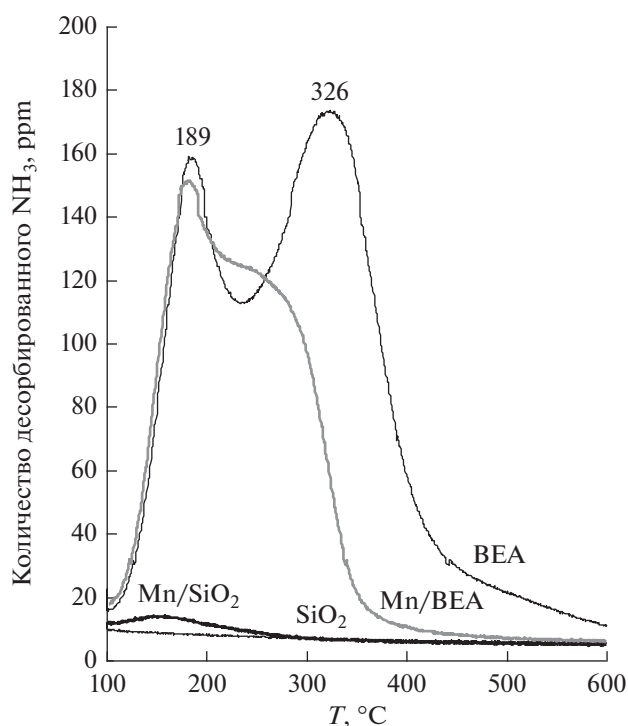


Рис. 4. Профили ТПД- NH_3 носителей и катализаторов 10% Mn/носитель.

кривых разложения озона при его проведении в пустом реакторе и при загрузке SiO_2 .

В отличие от SiO_2 на цеолитном носителе разложение озона существенно ускоряется, и температура процесса снижается на 90–110°C, что видно по сдвигу конверсионной кривой в область низких температур. Это свидетельствует о значительной активности цеолита в этой реакции. Полученные результаты соответствуют литературным данным, согласно которым наблюдаемый каталитический эффект связан как с микропористой структурой цеолита, что благоприятствует адсорбции озона, так и с наличием сильных кислотных центров, на которых происходит разложение молекулы O_3 [29, 30].

Нанесение Mn как на SiO_2 , так и на цеолит BEA приводит к резкому увеличению активности в разложении O_3 . В присутствии как Mn/ SiO_2 , так и Mn/BEA конверсия озона наблюдается уже при 30°C, а полное его исчезновение из продуктов реакции происходит при повышении температуры до 120–130°C.

Поскольку на SiO_2 озон не разлагается, можно сделать вывод, что высокая активность Mn/ SiO_2 связана исключительно с каталитическими свойствами частиц оксида марганца, нанесенных на поверхность кремнезема. Что касается Mn/BEA, то, учитывая то, что при проведении реакции на исходном цеолитном носителе BEA разложение

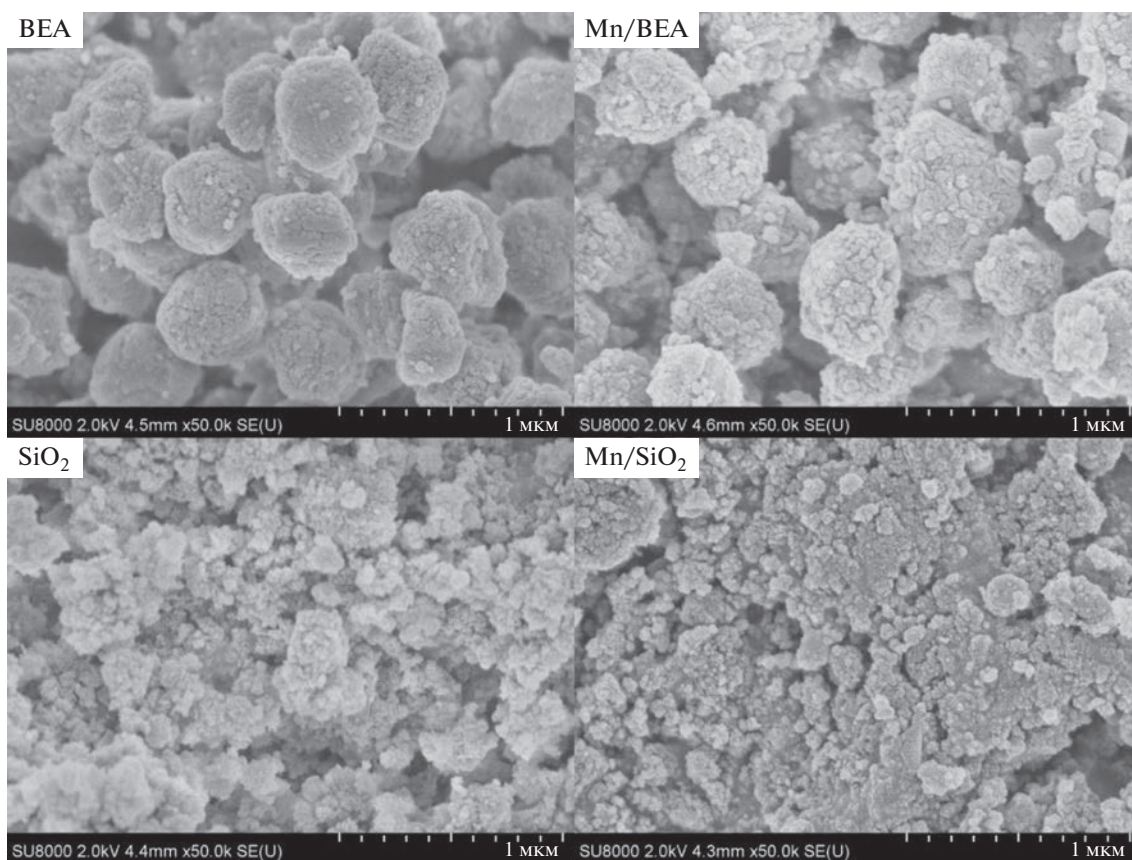


Рис. 5. СЭМ-изображения SiO_2 , BEA, Mn/SiO_2 и Mn/BEA .

озона протекает при температуре на $50\text{--}70^\circ\text{C}$ выше, чем на Mn/BEA , можно также заключить, что и в присутствии Mn/BEA реакция идет в основном на наночастицах MnO_x , а вклад собственной активности цеолитного носителя незначителен.

Каталитические характеристики обоих катализаторов практически идентичны, хотя Mn/SiO_2 несколько более активен, чем Mn/BEA , о чем свидетельствует сдвиг конверсионного профиля на $\sim 10^\circ\text{C}$ в область низких температур. Данные физико-химического анализа позволяют предположить, что это связано с различным соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в этих двух образцах. Следует также учитывать, что часть Mn в катализаторе Mn/BEA локализуется в катионных позициях цеолитного носителя. Об этом говорит значительное снижение количества прочносвязанного NH_3 (рис. 4), указывающее на обмен протонов Бренстедовских кислотных центров на катионы Mn^{2+} .

Озон-каталитическое окисление $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$. Для проведения детального анализа свойств Mn/BEA и Mn/SiO_2 , а также влияния носителя на протекание ОЗКО n -бутана их каталитические характеристики были исследованы как в традиционном процессе каталитического окисления $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ молеку-

лярным кислородом, так и в озон-каталитическом окислении (рис. 7а, 7б). Дополнительно был определен возможный вклад процесса окисления, протекающего в газовой фазе в пустом реакторе.

Результаты изучения активности катализаторов в окислении n -бутана молекулярным кислородом показывают, что как на Mn/SiO_2 , так и на Mn/BEA реакция начинает протекать лишь при температуре выше $230\text{--}240^\circ\text{C}$ (рис. 7а). Поскольку исходные носители (SiO_2 и BEA) каталитической активностью не обладают, полученные данные позволяют заключить, что окисление происходит на наночастицах оксида марганца. Практически полное совпадение конверсионных кривых для Mn/SiO_2 и Mn/BEA говорит о схожести каталитических свойств обоих образцов, что согласуется с результатами физико-химического исследования их структуры.

Для изучения каталитических характеристик в озон-каталитическом окислении в газовый поток, поступающий на катализатор, вводили 1600 ppm озона, в результате чего характер протекания процесса резко менялся.

Даже на исходном SiO_2 конверсия углеводорода наблюдается уже при $150\text{--}160^\circ\text{C}$ и достигает

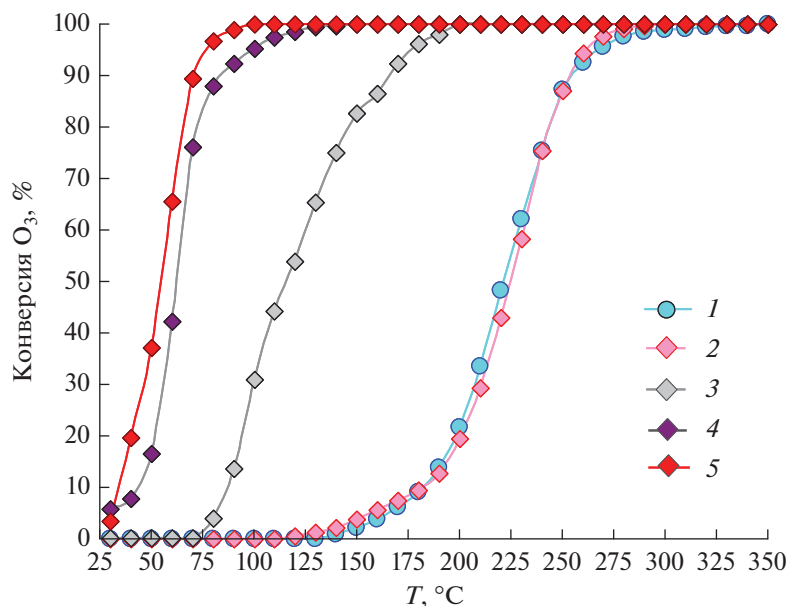


Рис. 6. Температурная зависимость конверсии озона в присутствии $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$: 1 – газофазное разложение, соответствует протеканию некаталитического процесса в газовой фазе (в отсутствии катализатора); 2 – SiO_2 ; 3 – BEA; 4 – Mn/BEA ; 5 – Mn/SiO_2 .

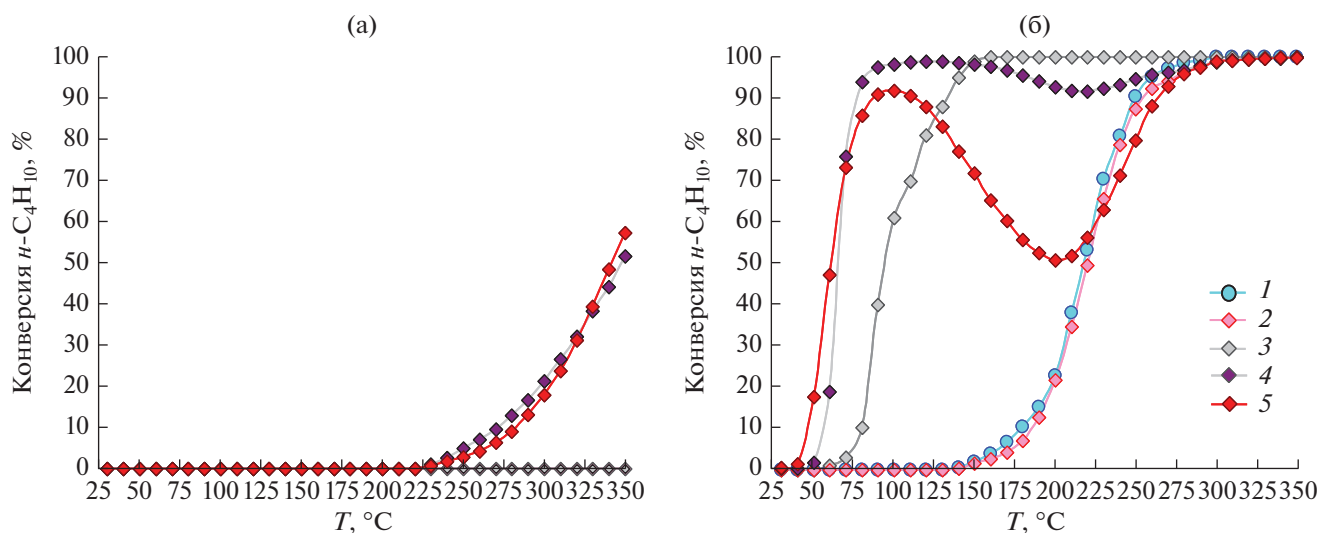


Рис. 7. Температурная зависимость конверсии $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ кислородом воздуха (а) и в присутствии 1600 ppm озона (б): 1 – газофазное разложение, соответствует протеканию некаталитического процесса в газовой фазе (в отсутствии катализатора); 2 – SiO_2 ; 3 – BEA; 4 – Mn/BEA ; 5 – Mn/SiO_2 .

100% при 300 °C (рис. 7б). Однако сопоставление с результатами, полученными при проведении реакции в пустом реакторе, позволяет заключить, что окисление бутана обусловлено исключительно процессом, протекающим в газовой фазе, о чем свидетельствует совпадение конверсионных кривых. Этот вывод полностью согласуется с результатами экспериментов по разложению озона,

которые также показывают, что исходный SiO_2 неактивен в его разложении.

Цеолитный носитель, несмотря на то что при проведении реакции окисления молекулярным кислородом конверсия углеводорода в его присутствии не наблюдается, в озон-каталитическом окислении BEA проявляет значительную каталитическую активность. Окисление $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ на BEA

фиксируется уже при 70°C, что хорошо согласуется с данными о температуре начала разложения озона на этом образце (рис. 6 и 7), а полная конверсия бутана на цеолитном носителе достигается при 180–200°C. Сопоставление конверсионных кривых, полученных при проведении газофазного окисления бутана озоном и ОЗКО на ВЕА, позволяет заключить, что вклад газофазного процесса в окисление бутана на ВЕА пренебрежимо мал, и основным маршрутом реакции является озон-каталитическое окисление на цеолите. Это хорошо соответствует литературным данным, согласно которым цеолиты обладают собственной активностью в озон-каталитическом окислении различных углеводородов [31, 32] благодаря присутствию в их структуре сильных кислотных центров, играющих важную роль в этом процессе [3].

Наибольшей активностью в озон-каталитическом окислении обладают Mn/BEA и Mn/SiO₂. В области температур 25–70°C максимальная кон-

версия *n*-бутана наблюдается для Mn/SiO₂, что согласуется с его более высокой активностью в разложении озона (рис. 6). Однако при дальнейшем поднятии температуры рост конверсии замедляется, при 100°C она проходит через максимум (~92%), после чего начинает быстро снижаться вплоть до $T \approx 200^\circ\text{C}$, при которой конверсия углеводорода не превышает 50%. При $T > 200^\circ\text{C}$ конверсия бутана начинает снова увеличиваться, однако на основании сравнения с конверсионной кривой окисления, полученной в отсутствие катализатора, можно заключить, что фиксируемый рост обусловлен некаталитическим процессом, протекающим в газовой фазе.

Значительное падение конверсии в присутствии Mn/SiO₂ при температурах 100–200°C наиболее вероятно связано с конкуренцией процесса рекомбинации атомарного кислорода (реакция III) с озон-каталитическим окислением углеводорода (реакция II) (схема 1).

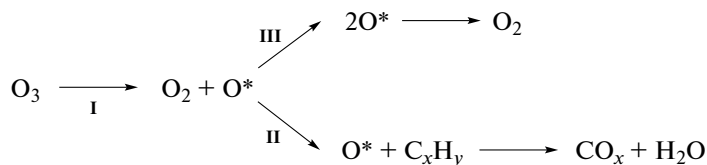


Схема 1. Маршруты протекания процесса ОЗКО углеводородов.

Наблюдаемое снижение конверсии хорошо согласуется с результатами нашего предыдущего исследования [13], в котором было показано, что избыточная активность катализатора в реакции разложения озона (реакция I) и сопровождающей ее реакции рекомбинации образующегося атомарного кислорода (реакция III) может приводить к обеднению реакционной смеси озоном. Это ограничивает конверсию углеводорода, как и наблюдается в случае Mn/SiO₂, активность которого в разложении озона максимальна (рис. 6).

В отличие от Mn/SiO₂ образец Mn/BEA проявляет лучшие каталитические свойства в области температур 75–250°C. В его присутствии зависимость конверсии от температуры имеет обычную S-образную форму и достигает 100% при 90–100°C. Незначительное уменьшение степени превращения *n*-C₄H₁₀ на Mn/BEA начинается лишь при повышении температуры до ~150°C и значительно менее выражено (до 92%).

Следует отметить, что при проведении ОЗКО на исходном цеолитном носителе ВЕА снижения конверсии бутана не происходит во всем температурном интервале. Это говорит о том, что по сравнению с катализаторами Mn/SiO₂ и Mn/BEA рекомбинация атомарного кислорода (реакция III) в случае ВЕА оказывает наименьшее негативное влияние на ОЗКО углеводорода.

Поскольку рекомбинация атомарного кислорода приводит к повышенному расходу озона, представляет значительный интерес сравнить эффективность процесса озон-каталитического окисления при его проведении в присутствии катализаторов Mn/SiO₂, Mn/BEA и исходного цеолита ВЕА. Для этого была выполнена серия каталитических экспериментов при 110°C, в которых концентрацию озона варьировали от 1600 до 250 ppm. Эффективность процесса ОЗКО определяли на основании соотношения количества конвертированного озона к количеству конвертированного углеводорода $\text{O}_3_{\text{конв}}/\text{н-C}_4\text{H}_{10\text{конв}}$, что позволяет оценить число молекул озона, необходимое для окисления одной молекулы углеводорода [12, 33, 34].

Величина параметра $\text{O}_3_{\text{конв}}/\text{н-C}_4\text{H}_{10\text{конв}}$ связана с протеканием реакции озон-каталитического окисления следующим образом. Предполагая, что молекула углеводорода окисляется атомарным кислородом, образующимся при разложении озона, и процесс идет в согласии с уравнением



можно ожидать, что величина $\text{O}_3_{\text{конв}}/\text{н-C}_4\text{H}_{10\text{конв}}$ должна соответствовать стехиометрии 13/1.

Однако в ряде недавних работ [3, 35] было показано, что взаимодействие с атомарным кислородом приводит к активации молекулы углеводоро-

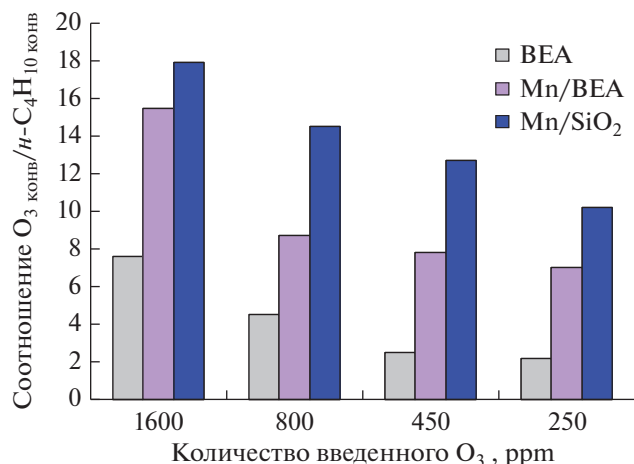


Рис. 8. Эффективность протекания процесса ОЗКО *n*-бутана при 110°C на цеолите BEA и катализаторах Mn/BEA и Mn/SiO₂ в зависимости от количества введенного озона.

да путем ее частичного окисления, и полное окисление может происходить с участием молекулярного кислорода. Такое протекание процесса представляет значительный интерес, поскольку ведет к снижению соотношения $O_{3 \text{ конв}}/n\text{-C}_4\text{H}_{10 \text{ конв}}$, повышая тем самым эффективность всего процесса.

Из рис. 8 видно, что наибольшее соотношение $O_{3 \text{ конв}}/n\text{-C}_4\text{H}_{10 \text{ конв}}$ наблюдается при проведении ОЗКО на Mn/SiO₂. В его присутствии конверсия одной молекулы *n*-бутана при концентрации O₃ 1600 ppm требует ~18 молекул озона, что указывает на низкую эффективность процесса и согласуется с выводом о значительном влиянии рекомбинации атомарного кислорода на общее протекание O₃-каталитического окисления. Снижение концентрации озона позволяет уменьшить соотношение $O_{3 \text{ конв}}/n\text{-C}_4\text{H}_{10 \text{ конв}}$ до ~10, однако эффективность процесса на этом катализаторе остается наименьшей.

Для Mn/BEA эффективность ОЗКО значительно выше, о чем свидетельствует снижение соотношения $O_{3 \text{ конв}}/n\text{-C}_4\text{H}_{10 \text{ конв}}$ до ~8.5 уже при концентрации озона 800 ppm.

Максимальная эффективность в целевом использовании озона установлена для цеолита BEA, для которого даже при концентрации озона 1600 ppm соотношение $O_{3 \text{ конв}}/n\text{-C}_4\text{H}_{10 \text{ конв}}$ не превышает 7.5 и доходит до 4–2 при уменьшении концентрации O₃. Столь высокая эффективность может быть связана с рядом факторов.

1) В отличие от Mn-содержащих катализаторов, разложение озона и ОЗКО *n*-бутана происходит не на наночастицах оксида Mn, а на кислотных центрах цеолита [29, 30]. Можно предположить, что высокая эффективность цеолита BEA в ОЗКО свя-

зана с принципиально другой структурой активных центров, на которых протекает реакция.

2) Микропористая структура цеолита повышает вероятность взаимодействия между высокоактивным атомарным кислородом и молекулой углеводорода, снижая вероятность его рекомбинации [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов исследования структуры и каталитических свойств образцов Mn/SiO₂ и Mn/BEA, а также исходных носителей в реакциях разложения озона и озон-каталитического окисления *n*-бутана позволяет сделать несколько важных выводов о взаимосвязи структуры катализаторов с их каталитическими характеристикам.

1) Поскольку использованный в работе SiO₂ не обладает какой-либо активностью как в разложении озона, так и в озон-каталитическом окислении *n*-C₄H₁₀, то каталитические свойства образца Mn/SiO₂ на его основе полностью определяются каталитическими характеристиками нанесенного оксида марганца. С точки зрения влияния носителя, Mn/SiO₂ является идеальной системой для изучения каталитических свойств нанесенного оксидного компонента.

2) Для Mn/SiO₂ характерна значительная активность в разложении озона уже при температурах 30–70°C, благодаря чему достигается высокая конверсия *n*-бутана при проведении реакции ОЗКО, составляющая 92% при 90°C. Однако при температурах 100–200°C в присутствии этого образца происходит снижение степени превращения углеводорода до ~50% из-за преобладания конкурентного процесса рекомбинации атомарного кислорода O*, приводящего к образованию молекулярного кислорода и нецелевому расходованию озона.

3) Каталитические характеристики Mn/BEA в области температур 30–100°C весьма сходны со свойствами Mn/SiO₂ как в разложении озона, так и в ОЗКО *n*-C₄H₁₀. Это позволяет заключить, что в случае обоих образцов они определяются преимущественным протеканием реакций на Mn-оксидном компоненте катализатора.

4) В области более высоких температур (100–200°C) Mn/BEA обладает значительно лучшими характеристиками, чем Mn/SiO₂. В его присутствии практически не наблюдается снижения конверсии *n*-C₄H₁₀, характерного для Mn/SiO₂. Установлено также, что при проведении ОЗКО на Mn/BEA достигается более высокая эффективность использования озона в реакции ОЗКО, чем на Mn/SiO₂. Это связано с тем, что активность Mn/BEA в разложении озона несколько ниже, чем образца Mn/SiO₂, а также с возможным влиянием цеолитного носи-

теля на протекание процесса озон-каталитического окисления. Сделанное предположение согласуется с данными о том, что исходный цеолит ВЕА обладает значительной каталитической активностью как в реакции разложения O_3 , так и в ОЗКО $n-C_4H_{10}$, хотя и при температурах на 50–70°C выше, чем Mn/ВЕА. При этом реакция ОЗКО в его присутствии идет с чрезвычайно высокой эффективностью с точки зрения расхода озона в целевом процессе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-13-00214, <https://rscf.ru/project/23-13-00214/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Распоряжение Правительства РФ от 08.07.2015 № 1316-р (ред. от 10.05.2019) “Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды”.
2. He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao Z. // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 4471.
3. Liu B., Ji J., Zhang B., Huang W., Gan W., Leung D.Y.C., Huang H. // *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 422. P. 126847.
4. Ma J., Cao R., Dang Y., Wang J. // *Chin. Chem. Lett.* 2021. V. 32. P. 2985.
5. Li X., Ma J., He H. // *J. Env. Sci.* 2020. V. 94. P. 14.
6. Averlant R., Royer S., Giraudon J.-M., Bellat J.-P., Bezverkhyy I., Weber G., Lamonier J.-F. // *ChemCatChem*. 2014. V. 6. P. 152.
7. Touati H., Valange S., Reinhold M., Batiot-Dupeyrat C., Clacens J.-M., Tatibouet J.-M. // *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 172.
8. Mytareva A.I., Mashkovsky I.S., Kanaev S.A., Bokarev D.A., Baeva G.N., Kazakov A.V., Stakheev A.Yu. // *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 506.
9. Jin S.M., Lee K.-Y., Lee D.-W. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. V. 112. P. 296.
10. Einaga H., Futamura S. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2004. V. 81. P. 121.
11. Einaga H., Maeda N., Nagai Y. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 3147.
12. Gopi T., Swetha G., Shekar S.C., Krishna R., Ramakrishna C., Saini B., Rao P.V.L. // *Arab. J. Chem.* 2019. V. 12. P. 4502.
13. Бокарев Д.А., Парамошин И.В., Канаев С.А., Стахеев А.Ю. // *Кинетика и Катализ*. 2023. Т. 64. № 5. В печати.
14. Einaga H., Futamura S. // *J. Catal.* 2004. V. 227. P. 304.
15. Einaga H., Ogata A. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 164. P. 1236.
16. Einaga H., Teraoka Y., Ogata A. // *Catal. Today*. 2011. V. 164. P. 571.
17. Hong W., Liu Y., Zhu T., Wang H., Sun Y., Shen F., Li X. // *Environ. Sci. Technol.* 2022. V. 56. P. 15695.
18. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Ордов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. С. 648.
19. Newsam J.M., Treacy M.M.J., Koetsier W.T., Gruyter C.B.D. // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1988. V. 420. P. 375.
20. Мыtareва А.И., Гилев А.С., Машковские И.С., Бокарев Д.А., Баева Г.Н., Канаев С.А., Казаков А.В., Стахеев А.Ю. // *Кинетика и Катализ*. 2022. Т. 63. № 5. С. 584.
21. Horacio T., Lei G.-D., Sachtler W.M.H. // *J. Catal.* 1995. V. 154. P. 245.
22. Li F., Qian W. // *Appl. Petrochem. Res.* 2017. V. 7. P. 161.
23. Криворученко Д.С., Кучеров А.В., Телегина Н.С., Бокарев Д.А., Сельвам П., Стахеев А.Ю. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2014. Т. 2. С. 389.
24. Роде Е.Я. // *Кислородные соединения марганца*. Москва: Изд-во АН СССР, 1952. 400 с.
25. Rodriguez-Gonzalez L., Hermes F., Bertmer M., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Simon U. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 328. P. 174.
26. Li Y., Wang Q., Wang D., Yan X. // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. P. 1773.
27. Lonyi F., Valyon J. // *Thermochimica Acta*. 2001. V. 373. P. 53.
28. Batakliiev T., Georgiev V., Anachkov M., Rakovsky S., Zaikov G.E. // *Interdisciplinary Toxicology*. 2014. V. 7. P. 47.
29. Brodu N., Manero M.-H., Andriansiferana C., Pic J.-S., Valdes H. // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 231. P. 281.
30. Valdes H., Ulloa F.J., Solar V.A., Cepeda M.S., Azzolina-Jury F., Thibault-Starzyk F. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2020. V. 294. P. 109912.
31. Sugawara M., Ogata A. // *Ozone Sci. Eng.* 2011. V. 33. P. 158.
32. Ghorbani M., Omraei M., Jafari M., Katal R. // *Asian J. Chem.* 2010. V. 22. P. 8179.
33. Shao J., Zhai Y., Zhang L., Xiang L., Lin F. // *Env. Res. Publ. Health*. 2022. V. 19. P. 14515.
34. Einaga H., Maeda N., Yamamoto S., Teraoka Y. // *Catal. Today*. 2015. V. 245. P. 22.
35. Shao J., Lin F., Wang Z., Liu P., Tang H., He Y., Cen K. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 266. P. 118662.

Support Effect on the Characteristics of Mn Supported Catalysts in the O₃ Catalytic Oxidation of VOCs

D. A. Bokarev¹, I. V. Paramoshin¹, A. V. Rassolov¹, S. A. Kanaev¹, G. O. Bragina¹, and A. Yu. Stakheev¹, *

¹*Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: st@ioc.ac.ru*

Catalytic characteristics of Mn-catalysts supported on different (SiO₂ and BEA zeolite) were compared in the ozone decomposition and ozone-catalytic oxidation (OZCO) of VOCs using *n*-butane as the model compound. The parent SiO₂ did not show any activity; therefore the characteristics of Mn/SiO₂ are determined by the catalytic properties of the supported MnO_x oxide. In contrast to SiO₂, BEA zeolite demonstrates significant catalytic activity, though at a temperature by 50°C higher than Mn/BEA. The data obtained allow us to conclude that the catalytic characteristics of Mn/BEA at 30–100°C are determined by the Mn component of the catalyst. At higher temperature the catalytic properties of BEA can significantly affect the course of the OZCO process. The zeolite carrier improves hydrocarbon conversion at 100–200°C and decreases the amount of ozone required for the OZCO process over Mn/BEA.

Keywords: O₃, ozone-catalytic oxidation (OZCO), Mn, SiO₂, zeolite BEA, O₃ use efficiency, *n*-butane, heterogeneous catalysts

УДК 544.478.023.5:544.77.023.522:546.083

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В КАТАЛИЗАТОРАХ Au/C: ПРЕИМУЩЕСТВА ПЕРЕД ДРУГИМИ МЕТОДАМИ

© 2023 г. Ю. В. Ларичев^{a, b, *}, Б. Л. Мороз^b, П. А. Пыряев^b, В. И. Бухтияров^{a, b}

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

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

*e-mail: ylarichev@gmail.com

Поступила в редакцию 24.03.2023 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 27.04.2023 г.

На примере анализа дисперсности золота в катализаторах Au/C рассмотрены преимущества применения метода МУРР с маскированием пор носителя фторуглеродным соединением – контрастером – для определения размеров нанесенных частиц металла перед методами ПЭМ и РФА, которые обычно используют в подобных целях. Из экспериментальных данных МУРР получены распределения частиц Au⁰ по размерам в широком размерном диапазоне (1–50 нм) с полным учетом всех имеющихся в исследуемых образцах размерных фракций частиц, определены величины массовой доли “рентгеноаморфных” частиц Au⁰ с размерами ≤4 нм ($W_{МУРР}$) в этих образцах. Установлено, что окислительная обработка носителя перед нанесением комплексов-предшественников металлического золота оказывает существенное влияние на характер распределения частиц Au⁰ по размерам в конечном катализаторе. Сопоставление результатов измерения скорости окисления СО избытком влажного воздуха при 40°C на катализаторах Au/C с найденными для этих катализаторов величинами $W_{МУРР}$ показало, что каталитическая активность возрастает экспоненциально по мере увеличения $W_{МУРР}$. Высокую активность в окислении СО продемонстрировали катализаторы с $W_{МУРР} \geq 80\%$.

Ключевые слова: наночастицы золота, МУРР, ПЭМ, РФА, окисление СО, углерод

DOI: 10.31857/S0453881123060096, **EDN:** KUEPIB

ВВЕДЕНИЕ

Удельная каталитическая активность (УКА) металлического золота в самых разных химических реакциях, выражаемая отношением скорости реакции в присутствии Au-катализатора к числу поверхностных (доступных) атомов металла, обычно сильно зависит от размера его частиц (это явление называют “размерным эффектом”) [1–4]. Во многих реакциях, таких как окисление СО [5–9], гидрирование непредельных альдегидов [10] и нит-

роаренов [11], аллильная изомеризация аллилбензола [12], селективное окисление глюкозы в щелочной среде [13, 14], УКА золота, диспергированного на различных носителях, резко возрастает при уменьшении среднего размера его частиц до 4–5 нм и менее. Соответственно, увеличение размера частиц Au сверх указанного предела приводит к катастрофическому падению производительности катализатора в этих процессах. В других случаях, например, при неполном

Сокращения и обозначения: МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние, ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; УКА – удельная каталитическая активность; ОКР – область когерентного рассеяния; РЧР – распределение частиц металла по размерам; УН – углеродные носители; РФЛА – рентгеновский флуоресцентный анализ; $S_{ВЭТ}$ – удельная поверхность; V_{Σ} – суммарный объем пор размером 0.35–100 нм; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; D_p – средний диаметр пор; V_{μ} – объем микропор; D_{111} – средний размер ОКР золота; ИРС и КРС – исходная и конечная реакционные смеси; ХСО – степень превращения СО; А – каталитическая активность; U – объемная скорость подачи ИРС в реактор; M_{Au} – молярная масса золота; m_{Au} – масса золота в навеске катализатора; V_m – молярный объем идеального газа; d_l , d_m и d_{vs} – среднечисленный, среднемассовый и объемно-поверхностный диаметры; $DN(d)$ и $DV(d)$ – численное и объемное распределение частиц по размерам; $WPFA$ и $WMURR$ – доли мелких частиц по данным РФА и МУРР; $DMURR$ – средний размер частиц, определенный из объемного распределения по данным МУРР; КА – катионная адсорбция; АА – анионная адсорбция

окислении этиленгликоля [15] или циклогексанола [16], размерная зависимость УКА проходит через максимум при 5–8 нм, и наиболее эффективными оказываются катализаторы не с максимальной дисперсностью золота, а с оптимальными для данной реакции размерами его частиц. В некоторых каталитических процессах (эпоксидирование пропилена [17], окисление глицерина [18], электрохимическое гидрирование альдоз [19] и др.) изменение размера частиц Au приводит к увеличению вклада одного реакционного маршрута по сравнению с другими и, следовательно, к повышению избирательности образования какого-либо из продуктов.

Для установления зависимости активности/селективности нанесенного металлического катализатора от среднего размера частиц металла критически важно достоверно определить этот размер. Проблема состоит в том, что применение методов, с помощью которых проводят оценку размера металлических частиц, в случае золота либо связано с большими трудностями, либо вовсе невозможно. Последнее относится к хемосорбционным методам, которые с успехом используются для интегральной оценки дисперсности нанесенных Pt, Pd, Ru и некоторых других металлов, но для количественного определения размера частиц Au неприемлемы, поскольку малые молекулы (H_2 , O_2 , CO) не адсорбируются на поверхности золота в прочносвязанных формах, во всяком случае при температурах, близких к комнатной [20]. Метод рентгеновской порошковой дифрактометрии (рентгенофазовый анализ или РФА) позволяет найти средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц золота из ширины соответствующих дифракционных линий, однако частицы могут иметь несколько ОКР, и тогда оценка их размера оказывается заниженной [21]. Кроме того, эта методика удобна только для детектирования нанесенных металлических кристаллитов размером не менее 3 нм. В ином случае дифракционные линии металла размыты настолько, что практически незаметны на фоне рассеяния рентгеновского излучения носителем, и их ширину нельзя определить с необходимой точностью [22].

Чаще всего средний размер частиц металла в нанесенных Au-катализаторах находят с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), которая дает возможность непосредственно наблюдать и измерять размер частиц. Главный недостаток этого метода — локальный характер получаемых данных. При исследовании катализаторов с полимодальным распределением частиц металла по размерам (РЧР) на снимках ПЭМ наблюдаются главным образом только частицы, относящиеся к наиболее представительной фракции, например, размером от 2 до 5 нм, тогда как крупные встречаются редко или не встречаются совсем. В результате они не учитываются при

вычислении среднего размера, хотя массовая доля таких частиц в общем количестве нанесенного металла может быть довольно значительной [23]. Совместное присутствие мелких и крупных частиц металла особенно характерно для систем “золото на углероде”, имеющих потенциал применения в качестве катализаторов окисления CO в очистителях воздуха [23, 24] и жидкофазных превращений разнообразных органических соединений [25–28], а также в роли предшественников биметаллических катализаторов Pd–Au/C для электроокисления H_2 в топливных элементах [29, 30]. Во время приготовления систем Au/C из-за восстановления соединений Au(III) поверхностью углеродного носителя обычно образуется некоторое количество кристаллитов золота размером в десятки и сотни нм [22, 23, 31]. В подобных случаях результаты измерений методом ПЭМ могут не отражать действительных свойств каталитически активного компонента и привести к ошибочным выводам о характере размерной зависимости каталитической активности/селективности. Для сведения вероятности ошибок к минимуму можно использовать ПЭМ в сочетании с РФА, например, как было сделано в работе [23] для оценки дисперсности золота в низкопроцентных катализаторах Au/C с бимодальным РЧР. В этом случае средний размер малых частиц Au определяли методом ПЭМ, а их массовое содержание — методом РФА после вычитания фона носителя и разделения вкладов малых и крупных кристаллитов, используя калибровочные образцы, в которых все золото обнаруживается рентгеновской дифракцией. Однако этот способ весьма трудоемок, предъявляет очень высокие требования к точности обработки данных и вряд ли может быть рекомендован для массовых измерений. К тому же совместное использование ПЭМ и РФА не гарантирует надежных результатов в ситуациях, когда РЧР имеет две близкорасположенные моды или более двух мод, поскольку это вызывает большие сложности в разделении вкладов разных фракций частиц в интегральную интенсивность дифракционных линий.

Полезной альтернативой может быть применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), в котором исследуется рентгеновское излучение, рассеянное в пределах нескольких градусов ($<5^\circ$) от первичного пучка. В отличие от ПЭМ и РФА этот метод дает интегральную информацию обо всех частицах в образце, а также достоверное РЧР в широком диапазоне размеров [32]. Ранее метод МУРР в его стандартном виде уже использовали, хотя и редко, для определения размеров частиц металла в катализаторах Au/C [33–35]. Однако результаты, полученные в работах [33, 35], плохо стыкуются с данными других примененных там методов или противоречат им. Приемлемое совпадение значений средних размеров частиц по данным МУРР и ПЭМ наблюдали только в [34],

где изучали образцы с очень большим содержанием Au (от 15 до 33 вес. %), не подвергавшиеся высокотемпературным обработкам.

Главное, что мешает использованию метода МУРР для прецизионного исследования нанесенных металлических катализаторов — сильная интерференция сигналов малоуглового рассеяния от пор носителя и частиц нанесенного металла. Как правило, очень сложно выделить сигнал нанесенного металла на интенсивном фоне рассеяния от пор носителя, особенно при низком содержании металла (<1–2 вес. %). Вычитание рассеяния, обусловленного носителем, из суммарного рассеяния образцом катализатора зачастую не дает корректного результата, поскольку для этого обычно берут данные МУРР для чистого носителя, однако пористая структура носителя в составе катализатора другая, чем у исходного носителя, из-за изменений, происходящих при высокотемпературных обработках, которые являются частью процедуры приготовления катализатора. Освободиться от фона, обусловленного носителем, и получить селективный сигнал от нанесенных частиц металла можно, анализируя резкие изменения амплитуды МУРР, наблюдаемые у края поглощения этого металла (аномальное или резонансное МУРР). Таким путем, например, обнаружили присутствие в низкопроцентных катализаторах Au/C очень малых частиц металла [36, 37]. Тем не менее, метод аномального МУРР не нашел широкого распространения в каталитических исследованиях прежде всего потому, что он требует наличия специализированного источника синхротронного излучения с возможностью варьирования длины волны для возникновения аномального рассеяния.

Существует иной подход к устранению сильного малоуглового рассеяния от пор носителя и получению селективного сигнала от частиц нанесенного компонента, потенциально более простой в реализации и пригодный для массовых измерений РЧР и среднего размера частиц в катализаторах методом МУРР. Он состоит в том, чтобы заполнять поры образца веществом с той же плотностью, как у носителя, вследствие чего частицы нанесенного компонента остаются основными рассеивающими центрами [38]. Однако основанная на этой идее экспериментальная процедура [39] оказалась весьма трудоемкой, поскольку требовалось подбирать оптимальное давление паров йодсодержащего контрастера так, чтобы он эффективно устранял малоугловое рассеяние от пор образца, но при этом поглощал как можно меньше рентгеновских лучей. Ввиду этого метод контрастирования долгое время не находил широкого применения. В 2010-х гг. эта методика была нами существенно усовершенствована и упрощена, прежде всего благодаря внедрению новых контрастеров — фторуглеродных соединений, имеющих ряд серьезных преимуществ по

сравнению с веществами, ранее использовавшимися в этом качестве [40]. Предложенная методика не требует специального оборудования и может быть реализована на любом серийном малоугловом дифрактометре. Она была успешно применена для оценки дисперсности благородных металлов в нанесенных Ru- [40], Pd- [41], Pd–Cu- [42] и Ag- [43] катализаторах на различных носителях (сбунит, сверхсшитый полистирол, мезопористый кремнезем SBA-15). В настоящей работе методика МУРР с маскированием носителя впервые использована для определения размеров частиц нанесенного золота (в широком интервале от 1 до 70 нм) в катализаторах Au/C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ с содержанием Au 48.68 вес. %, приобретенную у компании “Аурат” (Москва). Комплекс $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ получали реакцией $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ с $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в насыщенном растворе NH_4NO_3 по методике, описанной в работах [44, 45]. Остальные реактивы брали без дополнительной очистки.

Носители

В качестве носителей использовали углерод-углеродные композиционные материалы семейства “сбунит” марок “сбунит-85” (Sib.85) и “сбунит-6” (Sib.6) с удельной поверхностью, равной 79 и 492 $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$ соответственно, синтезированные в ИППУ СО РАН (Омск) путем пиролиза простейших углеводородов над гранулами технического углерода с последующей парогазовой активацией науглероженных гранул при 850–950°C [46]. Перед применением углеродные носители (УН) отмывали от мелких частичек сажи и пыли. Для этого к 30 г угля приливали 600 мл дистиллированной воды и кипятили в течение 3 ч, после чего твердую фазу декантировали. Всю процедуру повторяли 5 раз.

УН Sib.85– KMnO_4 и Sib.85– HNO_3 получали окислением исходного Sib.85 водным раствором KMnO_4 или HNO_3 по методикам [47, 48]. В первом случае гранулы носителя перемешивали с 2%-ным раствором KMnO_4 до его обесцвечивания. Полученную смесь оставляли при комнатной температуре на 24 ч, затем кипятили в течение 1 ч. От образовавшегося MnO_2 образец отмывали водным раствором CH_3COONa , подкисленным соляной кислотой до pH 2, после чего промывали дистиллированной водой и сушили вначале на воздухе при 25°C, затем в условиях динамического вакуума последовательно при 25, 80 и 120°C. Во втором случае суспензию Sib.85 в водном 15%-ном растворе HNO_3 кипятили в течение 1 ч, после чего отфильтрованный уголь промывали большим количеством

дистиллированной воды, сушили на воздухе и в условиях динамического вакуума при 25°C.

Приготовление катализаторов

Метод “катионной адсорбции” (КА). Навеску сибунита (1 г) перемешивали с 4 мл дистиллированной воды при 25°C в течение 30 мин. После декантации к углю приливали водный раствор $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$, (40 мл, 2.55 мМ), перемешивали в течение 8 ч и фильтровали. Твердый остаток промывали на фильтре водой, сушили на воздухе при комнатной температуре.

Метод “анионной адсорбции” (АА). В этом случае катализатор готовили так же, как описано в предыдущем примере, за исключением того, что вместо раствора $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ в качестве источника золота брали 2.55 мМ раствор $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

Катализаторы восстанавливали в потоке H_2 при 300°C в течение 2 ч. Объемная скорость подачи H_2 составляла 80 мл мин⁻¹, скорость нагрева образца от комнатной температуры до 300°C — 3°C мин⁻¹.

Более подробно методы КА и АА описаны в работе [23].

Методы исследования

Содержание Au в образцах измеряли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре ARL ADVANT’X (“Thermo Fisher Scientific”, Швейцария) с Rh-анодом рентгеновской трубки. Для определения текстурных характеристик использовали прибор ASAP 2400 (“Micromeritics”, США). Предварительно образец откачивали при 150°C до остаточного давления 10⁻³ Торр для удаления следов влаги и других адсорбированных газов. Удельную поверхность ($S_{\text{ВЭТ}}$) и суммарный объем пор размером 0.35–100 нм (V_{Σ}) рассчитывали с использованием модели БЭТ из изотерм адсорбции N_2 , измеренных при –196°C в области $P/P_0 = 0.05–0.2$ и при $P/P_0 = 0.98$ соответственно; средний диаметр пор (D_p) оценивали по формуле: $D_p = 4V_{\Sigma}/S_{\text{ВЭТ}}$. Объем микропор (V_{μ}) определяли сравнительным методом [49].

Рентгенофазовый анализ. РФА выполняли на дифрактометре ARLX’TRA (“Thermo Fisher Scientific”, Швейцария) с использованием монохроматизированного CuK_{α} -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Дифрактограммы записывали сканированием по точкам в интервале углов $2\theta = 20^{\circ}–50^{\circ}$ с шагом 0.05° и продолжительностью накопления в каждой точке 5 с. Средний размер ОКР золота (D_{111}) определяли из интегральной ширины дифракционного максимума Au(111) и рассчитывали по формуле Селякова–Шеррера: $D_{111} = \lambda/(\beta \cos \theta)$, где β — ширина дифракционного максимума на

половине высоты, за вычетом инструментальной ширины линии.

Просвечивающая электронная микроскопия. Исследования образцов методом ПЭМ проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (“JEOL”, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 0.14 нм. Растертый образец наносили в виде суспензии в этаноле на перфорированную углеродную подложку, закрепленную на медной сетке, на которой образец оставался после испарения растворителя. Численные распределения частиц Au по размерам (гистограммы ПЭМ) и средние размеры частиц определяли из результатов измерения диаметров частиц на ПЭМ-снимках, причем в каждом образце измеряли диаметры не менее 300 частиц.

Малоугловое рентгеновское рассеяние. Данные МУРП получали на дифрактометре S3 MICRO (“NECUS”, Австрия) с точечной коллимацией и медным излучением (CuK_{α} , 50 Вт). Измерения рентгенограмм осуществляли в интервале векторов рассеяния q от 0.01 до $0.6 \text{ \AA}^{-1}$, где $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, 2θ — угол рассеяния, λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$). Для селективного выделения сигнала рассеяния от частиц Au на фоне рассеяния от пор углеродного носителя применяли методику полного контраста с использованием фторуглеродного соединения в качестве контрастера [40]. Образец помещали в стеклянный капилляр диаметром 1.5 мм с толщиной стенок 0.01 мм и пропитывали перфтордекалином, взятым в объеме, который значительно превышал суммарный объем пор образца. После процедуры пропитки капилляр запаивали и анализировали методом МУРП. Для обработки экспериментальных данных и расчета из них распределений частиц по размерам использовали программы GNOM и MIXTURE из пакета ATSAS [50] и программу SAS_analyzer [51].

Измерение каталитической активности. Каталитическую активность образцов Au/C в реакции окисления CO избытком влажного воздуха измеряли на автоматизированной установке со стеклянным U-образным реактором проточного типа. Навеску катализатора (40–45 мг), разбавленную кварцевым песком, помещали между двумя кусочками стекловолокна. Реакционную смесь, содержащую CO (1.0 об. %), O_2 (20.0 об. %), водяной пар (2.27 об. %) и N_2 , подавали в реактор с объемной скоростью 60 000–240 000 ч⁻¹.

Состав исходной и конечной реакционной смеси (до и после прохождения слоя катализатора) анализировали в онлайн-режиме с помощью газоанализатора ПЭМ-2М (ЗАО “Проманалит-прибор”, Россия) с детекторами ИК-излучения (погрешность определения ± 0.05 об. %). По результатам анализа рассчитывали мольные доли CO и CO_2 в исходной и конечной реакционных смесях

(ИРС и КРС соответственно). Степень превращения CO (X_{CO} , %) рассчитывали по формуле:

$$X_{CO} = [(C_{CO,0} - C_{CO})/C_{CO,0}] \times 100\%,$$

где $C_{CO,0}$ и C_{CO} — мольные доли CO в ИРС и КРС соответственно. Каталитическую активность (A , моль_{CO} г_{Au}⁻¹ с⁻¹) вычисляли по формуле:

$$A = X_{CO} U M_{Au} / (60 m_{Au} V_m),$$

где U — объемная скорость подачи ИРС в реактор, см³ мин⁻¹; M_{Au} — молярная масса золота (196.97×10^3 мг моль⁻¹); m_{Au} — масса золота в навеске катализатора, мг; V_m — молярный объем идеального газа при 40°C (25698 см³ моль⁻¹). Баланс по углероду между ИРС и КРС в ходе всех экспериментов составлял $100 \pm 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Углеродные материалы Sib.6 и Sib.85, которые использовали в этой работе в качестве носителей наночастиц золота, состояли из гранул размером 0.25–0.5 мм и обладали достаточно регулярной графитоподобной структурой [52]. Согласно данным метода низкотемпературной адсорбции N₂, приведенным в табл. 1, Sib.6 и Sib.85 имеют типичную для сибунитов мезопористую текстуру при практически полном отсутствии микропор. Размер мезопор в основном <10 нм, однако в Sib.85 содержится существенное количество больших мезопор (20–60 нм). Обработка этого носителя азотной кислотой приводит к некоторому увеличению его общей поверхности (вероятно, из-за образования узких пор (<3 нм) во внешнем пироуглеродном слое) и к появлению незначительного количества микропор.

Во время приготовления катализатора Au/Sib.6 методом АА наблюдали постепенное обесцвечивание раствора H[AuCl₄], вызванное переходом комплексных ионов Au^{III} из раствора на поверхность носителя. Раствор аммиачного комплекса Au^{III} не имеет окраски, поэтому визуальных изменений при его контакте с Sib.6 и Sib.85 не происходило. После нанесения [Au(NH₃)₄](NO₃)₃ гранулы углей не меняли цвет, оставаясь черными.

Согласно данным РФЛА (табл. 2) наиболее близким к значению, соответствующему полному переходу золота из раствора на носитель (2.0 вес. %), является содержание Au в катализаторе 1.8% Au(AA)/Sib.6. Катализаторы, приготовленные методом КА, содержали от 0.9 до 1.4 вес. % Au. Текстульные характеристики катализаторов Au/Sib.6 и Au/Sib.85 практически не отличались от исходных характеристик их носителей.

Таблица 1. Текстульные характеристики углеродных носителей семейства “сибунит”, использованных в этой работе для приготовления катализаторов Au/C

Углеродный носитель	$S_{БЭТ}$, м ² г ⁻¹	Объем пор, см ³ г ⁻¹		D_p , нм
		V_Σ	V_μ	
Sib.6	492	0.70	<0.001	6
Sib.85	80	0.42	<0.001	21
Sib.85-KMnO ₄	88	0.45	<0.001	20.5
Sib.85-HNO ₃	102	0.38	0.003	15

Примечание. Sib — сибунит, KMnO₄ и HNO₃ — реагенты, использованные для окисления сибунита, $S_{БЭТ}$ — удельная поверхность, измеренная по методу Брунауэра–Эммета–Теллера, V_Σ — суммарный объем пор размером 0.35–100 нм, V_μ — объем микропор, D_p — средний диаметр пор.

Au-катализаторы на основе Sib.6

Каталитическая активность в окислении CO.

Хорошо известно, что значительной каталитической активностью в реакции окисления CO при температурах близких к комнатной обладают только достаточно мелкие наночастицы металлического золота (Au⁰) размером ≤4 нм [5–9, 21]. Ввиду этого измерение каталитической активности образца Au/носитель в окислении CO также может служить независимым тестом, дающим качественную информацию о том, насколько велика в нем фракция таких частиц.

В настоящей работе активность синтезированных катализаторов в реакции окисления CO измеряли в проточных условиях при 40°C и атмосферном давлении. Во время приготовления ИРС O₂ и N₂ смешивали в той же пропорции, в которой эти газы присутствуют в воздухе, а CO вводили в большом недостатке по отношению к O₂ (CO : O₂ ≈ 1 : 20 моль/моль). Для стабильной работы золотосодержащих катализаторов в условиях окисления CO необходимо наличие H₂O в реакционной смеси [24], поэтому перед впуском в реактор ИРС насыщали парами воды при 22°C (2.27 об. % H₂O). Объемную скорость протекающей через слой катализатора газовой смеси варьировали, добиваясь, чтобы X_{CO} не превышала 20%, когда количество CO, превращенного в CO₂, может служить мерой скорости реакции. Активность катализаторов наиболее высокая в самом начале испытания, затем она постепенно снижается до стационарного уровня, после чего до конца испытания практически не изменяется. Значения каталитической активности в окислении CO, измеренные в условиях стационарного состояния катализатора, представлены в табл. 2. В заданных условиях катализатор Au(KA)/Sib.6 имеет довольно большую активность ($A \approx 0.025$ моль_{CO} г_{Au}⁻¹ с⁻¹), которая примерно равна таковой Au-катализаторов,

Таблица 2. Основные характеристики катализаторов Au/C, приготовленных методами “катионной адсорбции” (КА) и “анионной адсорбции” (АА)

Катализатор*	[Au], вес. %	$A \times 10^3$, моль _{СО} г _{Аu} ⁻¹ с ⁻¹	Данные ПЭМ		$W_{\text{РФА}}$, %	Данные МУРР	
			$d_1 (\pm \sigma)$, нм	d_m , нм		$W_{\text{МУРР}}$, %	$D_{\text{МУРР}}$, нм
Au(КА)/Sib.6	1.4	24.6	2.1 (± 0.7)	2.9	74	85	3.5
Au(АА)/Sib.6	1.8	0.7	4.0 (± 1.1)	4.9	16	21	12.8
Au(КА)/Sib.85	0.9	15.1	1.7 (± 0.7)	2.6	94	82	5.0
Au(КА)/Sib.85-KMnO ₄	1.2	0.4	—	—	70	46	5.2
Au(КА)/Sib.85-HNO ₃	1.3	2.7	—	—	65	70	3.2

Примечание. A — стационарная каталитическая активность в окислении СО при 40°C и 0.1 МПа (загрузка катализатора: 40–45 мг; состав смеси (об. %): 1 СО, 20 О₂, 2.7 Н₂О, 76.3 N₂; объемная скорость: 60000–240000 ч⁻¹. $d_1 = \sum(d_i)/N$, $d_m = \sum(d_i^4)/\sum(d_i)^3$ (где d_i — диаметр частиц Au, наблюдаемых ПЭМ, N — общее количество частиц, σ — стандартное отклонение), $W_{\text{РФА}}$ и $W_{\text{МУРР}}$ — массовые доли частиц Au фракции ≤ 4 нм, найденные из интегральной интенсивности соответствующей компоненты рефлекса Au(111) с использованием калибровочного графика и из данных МУРР соответственно, $D_{\text{МУРР}}$ — средний объемный диаметр частиц Au, рассчитанный из экспериментальных данных МУРР.

* Характеристики носителей см. в табл. 1.

** Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

приготовленных методом “нанесения осаждения” и содержащих в основном частицы Au⁰ размером < 5 нм [21]. В отличие от него, катализатор Au(АА)/Sib.6 как в начальном, так и в стационарном состоянии обладает низкой активностью, которая меньше, чем у катализатора Au(КА)/Sib.6 примерно на 1.5 порядка величины. Результаты каталитического испытания дают основания предположить, что массовая доля частиц Au⁰ размером ≤ 4 нм в катализаторе Au(КА)/Sib.6 намного больше, чем в Au(АА)/Sib.6.

Данные ПЭМ. На микрофотографиях катализатора Au(КА)/Sib.6, сделанных с относительно большим увеличением (пример, рис. 1а), видны первичные глобулы УН, покрытые частицами Au⁰ сферической или близкой к ней формы с диаметром (d_i) в основном от 1 до 4 нм, но не более 6 нм. На снимках катализатора Au(АА)/Sib.6 (рис. 1б), кроме того, присутствуют более крупные частицы металла размером от 6 до 12 нм. Распределение частиц Au⁰ по диаметрам в образце Au(КА)/Sib.6, построенное на основе данных ПЭМ, однородное с максимумом вблизи 2 нм. В случае Au(АА)/Sib.6 распределение частиц металла по диаметрам более широкое с центром в районе 4 нм. Значения среднечисленного и среднемассового диаметров (d_1 и d_m соответственно) частиц Au⁰ в катализаторах, полученные путем статистической обработки результатов измерения диаметра отдельных частиц на микрофотографиях, приведены в табл. 2.

На некоторых микрофотографиях катализаторов кроме монокристаллических частиц попадаются частицы золота размером от 30 до 70 нм овальной формы, состоящие из двух или более сросшихся кристаллических индивидов (блоков) (рис. 1в). Каждый индивид представляет собой отдельную ОКР размером от 10 до 40 нм и при исследовании

образца методом РФА должен участвовать в дифракции как отдельная частица. На микрофотографиях катализатора Au(АА)/Sib.6, сделанных с малым увеличением, помимо отдельно лежащих частиц блочного строения можно обнаружить их агрегаты размером порядка нескольких сотен нм. Частицы Au⁰ размером > 12 нм и их агрегаты не включали в распределения, показанные на рис. 1, и не учитывали при расчете значений d_1 и d_m , приведенных в табл. 2, поскольку они очень редко встречаются на микрофотографиях исследованных образцов.

Возможные маршруты формирования больших и малых кристаллитов металлического золота на поверхности УН без участия специального восстановителя (водорода) и с его участием рассмотрены в работах [23, 53, 54]. По аналогии с системой Pd/C можно предполагать, что крупные кристаллиты Au⁰ образуются при контакте водных растворов комплексов Au^{III} с УН в основном на внешней поверхности гранул УН в результате восстановления ионов золота “электронным газом” углеродных кристаллитов [47]. Особенно подвержены этому анионные хлоридные комплексы Au^{III}, имеющие высокое значение стандартного редокс-потенциала [23]. При замене $[\text{AuCl}_4]^-$ катионными комплексами Au^{III} с низким редокс-потенциалом доминирует конкурентный маршрут, включающий реакции лигандного и ионного обмена комплексов с поверхностными группами УН, которые ведут к образованию форм “ионного” золота, прочно связанных с носителем [23]. После восстановления этих форм водородом практически все золото находится в виде мелких кристаллитов Au⁰.

Данные РФА. На дифрактограммах катализаторов Au(КА)/Sib.6 и Au(АА)/Sib.6 (рис. 2), на-

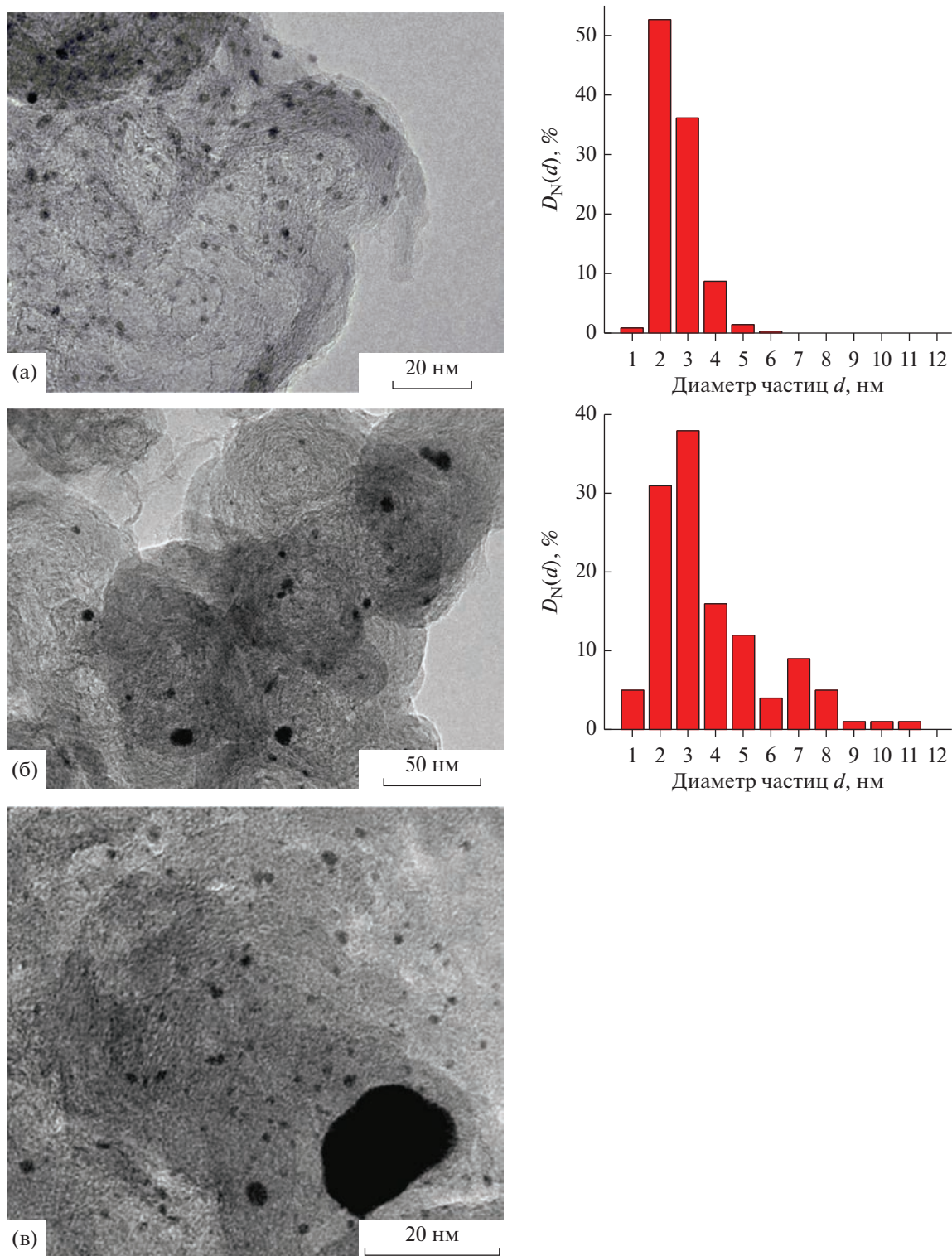


Рис. 1. Результаты ПЭМ-исследования катализаторов Au/Sib.6: а, б — характерные микрофотографии катализаторов Au(KA)/Sib.6 (а) и Au(AA)/Sib.6 (б), справа от которых приведены гистограммы численного распределения частиц золота по диаметрам в соответствующем образце; в — изображение крупной частицы золота с блочной структурой на поверхности катализатора Au(KA)/Sib.6.

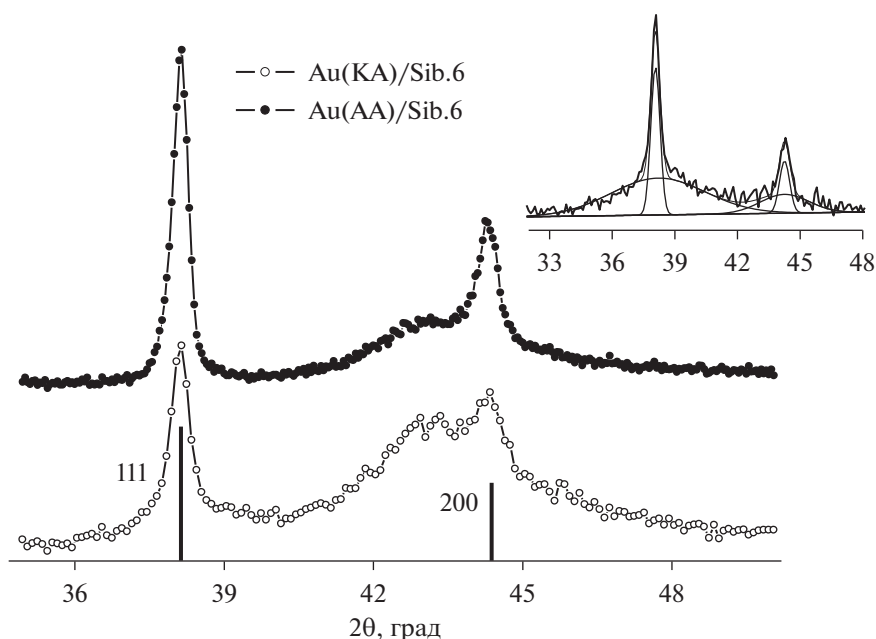


Рис. 2. Дифрактограммы катализаторов Au(KA)/Sib.6 и Au(AA)/Sib.6 в области наиболее интенсивных рефлексов золота (вклейка – увеличенный фрагмент дифрактограммы катализатора Au(KA)/Sib.6 после вычитания фона носителя и разложения рефлексов от частиц Au⁰ на компоненты). Штрих-диаграммой показано положение дифракционных максимумов Au(111) и Au(200) для эталонного образца металлического золота с ГЦК структурой (JCPDS 04-0784).

блюдается присутствие двух рефлексов (111) и (200), относящихся к структуре металлического золота. Данные рефлексы имеют сложную форму, из которой видно, что в образцах имеются как крупные частицы, которым соответствуют узкие части рефлексов, так и мелкие частицы, которым соответствуют гало в основании рефлексов. Для разделения вкладов крупных и мелких (рентгеноаморфных) частиц Au⁰ в наблюдаемую интегральную интенсивность рентгеновских дифракционных максимумов их профили после вычитания фона сибунита разлагали на две компоненты (пример разложения показан на вклейке к рис. 2). Широкую компоненту (гало) при этом относили к малым кристаллитам золота с размером ОКР ≤ 4 нм, узкую – к крупным кристаллитам Au⁰. Массовые доли крупных и малых частиц золота определяли из интегральной интенсивности соответствующих компонент рефлекса Au(111). Более подробное описание методики разделения и оценки размеров разных фракций приведена в работах [23, 31].

Значения среднего размера ОКР золота, найденные из интегральной ширины дифракционного максимума Au(111) ($D_{111} = 7.0$ и 19.2 нм для Au(KA)/Sib.6 и Au(AA)/Sib.6 соответственно), существенно больше значений d_m , рассчитанных из данных ПЭМ без учета присутствия в этих катализаторах кристаллитов с $d_i > 12$ нм и их агломератов. Средний размер ОКР частиц фракции ≥ 4 нм, оцененный из интегральной ширины узкой компоненты рефлекса Au(111), для Au(KA)/Sib.6 и

Au(AA)/Sib.6 равен соответственно 23 и 24 нм. Что касается частиц Au⁰ фракции ≤ 4 нм, установить для них средний размер ОКР нельзя, поскольку невозможно измерить с необходимой точностью ширину гало, представляющих эти частицы.

Данные МУРР. Дифрактограммы МУРР катализаторов Au/сибунит измеряли с использованием методики полного контраста, предложенной в работе [40]. Исследуемый образец пропитывали перфтордекалином – химически инертным жидким фторуглеродным соединением состава C₁₀F₁₈, слабо поглощающим рентгеновское излучение, с плотностью 1.917 г см^{-3} , которая примерно равна истинной плотности сибунита. Его применение в качестве контрастера позволяет погасить рассеяние на частицах и порах носителя и получить остаточный сигнал МУРР только от частиц Au⁰, поскольку их плотность (19.3 г см^{-3}) на порядок выше плотности перфтордекалина, и они не могут быть им замаскированы.

Рис. 3а и 4а демонстрируют измеренные с использованием этой методики зависимости интенсивности рентгеновского излучения, прошедшего через образцы катализаторов Au(KA)/Sib.6 и Au(AA)/Sib.6, от модуля вектора рассеяния q . Их анализ показал, что интенсивность рассеяния $I(q)$ спадает в дальних углах пропорционально q^{-4} , что типично для рассеяния от дисперсных частиц, имеющих компактную форму с четкими границами [32]. Наилучшим образом полученные экспе-

риментальные данные описываются теоретическими кривыми зависимости $I(q)$ от q (кривыми МУРР), найденными на основе модели полидисперсных сферических частиц.

Объемные распределения наночастиц Au^0 в катализаторах $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.6}$ и $\text{Au}(\text{AA})/\text{Sib.6}$, рассчитанные из экспериментальных данных МУРР с применением сферического форм-фактора, показаны на рис. 3б и 4б. В целях сравнения на эти данные наложены соответствующие гистограммы ПЭМ, пересчитанные в объемные распределения. Для этого гистограммы ПЭМ умножали на d^3 , где d — модуль вектора размеров частиц, предполагая, что при усредненном форм-факторе функция распределения числа частиц от их размера $D_N(d)$, найденная в результате измерений методом ПЭМ, связана с функцией распределения объема частиц $D_V(d)$, рассчитанной из данных МУРР, следующим образом: $D_V(d) \approx D_N(d)d^3$.

Вид объемных (массовых) распределений, определенных из данных МУРР, подтверждает вывод о совместном присутствии в катализаторах $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.6}$ и $\text{Au}(\text{AA})/\text{Sib.6}$ малых и крупных частиц золота, сделанный из результатов ПЭМ и РФА. Хорошее согласие между РЧР, полученными с помощью МУРР и ПЭМ, в случае катализатора $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.6}$ наблюдается для частиц Au^0 с диаметрами в пределах от 0.5 до 5 нм, а в случае $\text{Au}(\text{AA})/\text{Sib.6}$ — для частиц с диаметрами в диапазоне от 0.5 до 12 нм. В то же время МУРР фиксирует наличие в обоих образцах, особенно в $\text{Au}(\text{AA})/\text{Sib.6}$, заметного количества частиц металла размером >12 нм, тогда как электронная микроскопия наблюдает присутствие таких частиц настолько редко, что эти случаи можно не учитывать при статистической обработке данных ПЭМ. На рис. 4б для сравнения приведена гистограмма ПЭМ для частиц Au^0 в катализаторе $\text{Au}(\text{AA})/\text{Sib.6}$, пересчитанная в объемное распределение частиц по размерам.

В табл. 2 приведены рассчитанные из данных МУРР значения среднего объемного диаметра ($D_{\text{МУРР}}$, нм) частиц Au^0 в исследованных катализаторах. Их можно сравнить со значениями d_m , которые также характеризуют усредненный по массе (объему) размер кристаллитов нанесенного металла, но вычисляются из данных другого метода (ПЭМ). В случае катализатора $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.6}$, отличающегося довольно однородным распределением частиц золота по размерам с преобладанием массовой доли мелких частиц диаметром ≤ 4 нм, значения $D_{\text{МУРР}}$ и d_m удовлетворительно согласуются между собой ($D_{\text{МУРР}} = 3.5$ нм vs $d_m = 2.9$ нм). В то же время для катализатора $\text{Au}(\text{AA})/\text{Sib.6}$, в котором доминирует фракция частиц Au^0 большего размера, $D_{\text{МУРР}}$ превосходит d_m в ~ 2.5 раза и дает более объективную оценку среднего по массе

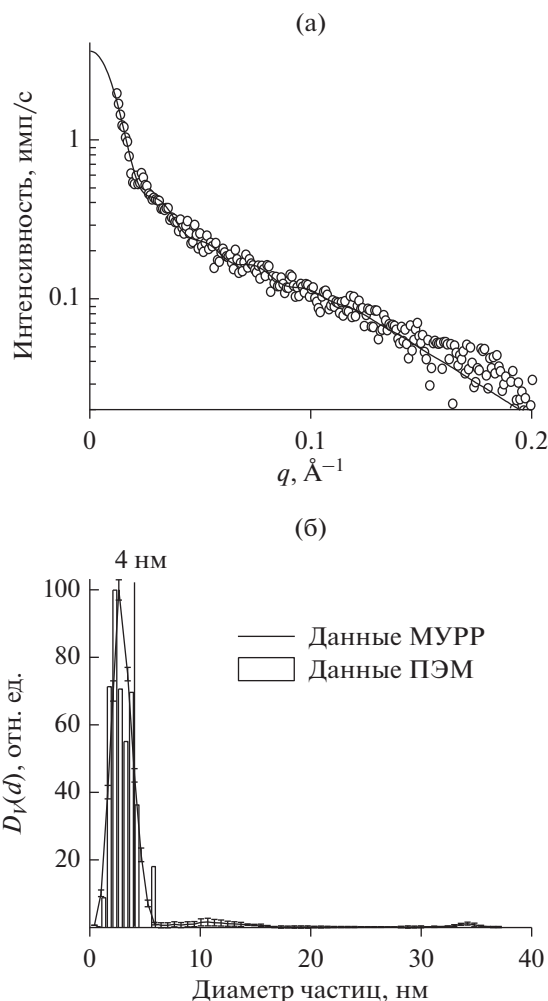


Рис. 3. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от модуля вектора рассеяния q , полученная для катализатора $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.6}$ с использованием методики полного контраста (а), и объемное распределение частиц Au^0 по размерам, рассчитанное из этой зависимости в приближении сферического форм-фактора (б). На рис. 3а кружки — экспериментальные данные, сплошная линия — результат расчета на основе модели полидисперсных сферических частиц. На рис. 3б для сравнения приведена гистограмма ПЭМ для частиц Au^0 в катализаторе $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.6}$, пересчитанная в объемное распределение частиц по размерам.

диаметра частиц, поскольку достаточно полно учитывает вклад крупных кристаллитов размером >12 нм, редко наблюдаемых на микрофотографиях. Значения среднего размера ОКР частиц Au^0 , найденные из данных РФА (7.0 и 19.2 нм для $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.6}$ и $\text{Au}(\text{AA})/\text{Sib.6}$ соответственно), занимают промежуточное положение между значениями размеров частиц, соответствующих максимумам высокодисперсной и грубодисперсной мод в распределениях, определенных с помощью МУРР (рис. 3б и 4б).

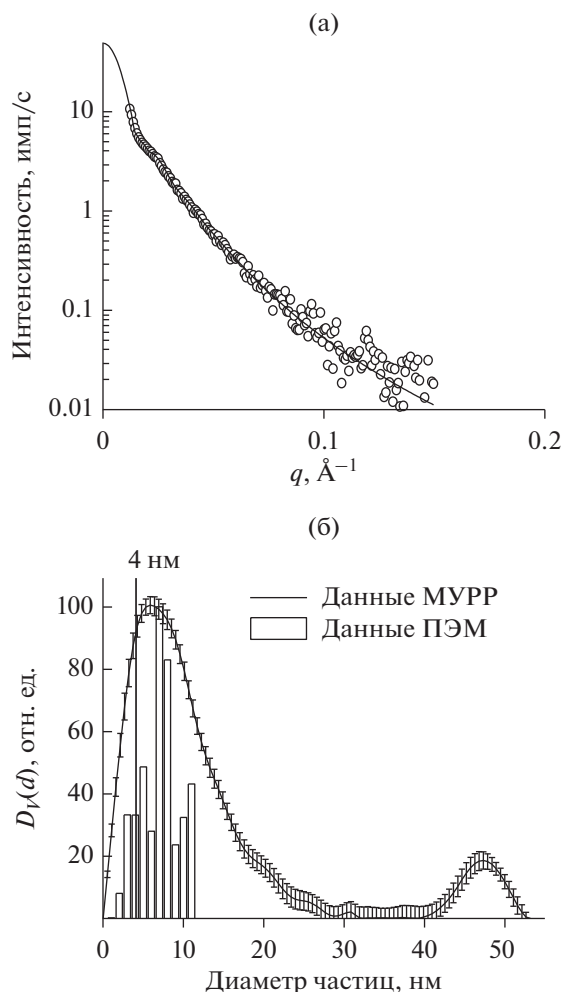


Рис. 4. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от модуля вектора рассеяния q , полученная для катализатора Au(AA)/Sib.6 с использованием методики полного контраста (а), и объемное распределение частиц Au⁰ по размерам, рассчитанное из этой зависимости в приближении сферического форм-фактора (б). На рис. 4а кружки – экспериментальные данные, сплошная линия – результат расчета на основе модели полидисперсных сферических частиц.

Для нахождения из данных МУРР массовой доли мелких частиц Au⁰ в исследуемых образцах достаточно разделить распределения объема частиц по размерам, рассчитанные из этих данных, на две части прямой, проведенной из точки $d = 4$ нм на оси абсцисс до пересечения с кривой распределения (рис. 3б и 4б). Соотношение площадей фигур под этими частями распределения, очевидно, равняется отношению массовых долей частиц, принадлежащих к фракциям ≤ 4 нм и > 4 нм. Значения массовой доли частиц золота фракции ≤ 4 нм ($W_{\text{МУРР}}$, %) в катализаторах Au(KA)/Sib.6 и Au(AA)/Sib.6, найденные этим способом, представлены в табл. 2. Как можно видеть, они неплот-

но соответствуют приведенным здесь же результатам определения массового содержания мелких частиц Au⁰ в этих образцах методом РФА.

В заключение отметим, что данные МУРР позволяют найти величину среднего объемно-поверхностного диаметра (d_{vs}) частиц нанесенного металла, которую исследователи гетерогенного катализа используют для расчета доли поверхностных (доступных для реагентов) атомов металла и его УКА [55, 56]. Для этого требуется разделить рассчитанное из экспериментальных данных объемное распределение МУРР на d^3 , а затем из полученного в результате этой математической операции численного распределения определить величину d_{vs} по формуле:

$$d_{vs} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}$$

где n_i – число частиц в i -ой фракции (с диаметром d_i). В случае катализатора Au(KA)/Sib.6 значение $d_{vs} = 2.6$ нм, найденное таким путем, совпадает со значением, вычисленным из данных ПЭМ; в случае Au(AA)/Sib.6 оно равно 6.2 нм и превосходит $d_{vs} = 4.5$ нм, полученное в результате статистической обработки данных ПЭМ, вероятно, из-за того, что учитывает вклад крупных кристаллитов, редко встречающихся на микрофотографиях.

Au-катализаторы на основе Sib.85

Катализаторы этой серии готовили методом КА с использованием в качестве носителя сибунита марки “Sib.85” с небольшой удельной поверхностью ($80 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$). Для синтеза катализаторов Sib.85 брали как в исходном виде, так и после обработки 15%-ным раствором азотной кислоты или нейтральным водным раствором перманганата калия, приводящей к увеличению концентрации поверхностных кислородсодержащих групп кислотного типа (фенольных и карбоксильных/лактонных) примерно на порядок величины [28, 47]. Значения pH точки нулевого заряда окисленных образцов Sib.85 лежат между 3 и 4, и таким образом его поверхность заряжена отрицательно, что благоприятствует ионообменной сорбции катионных комплексов. В условиях, в которых окисление сибунита проводили в настоящей работе, на его поверхности образуются преимущественно фенольные группы, которые могут служить центрами закрепления соединений Au³⁺ путем обмена протонов на комплексные катионы [54]. Принимая во внимание, что дисперсность нанесенного золота в системах Au/C зависит от химического состояния поверхности УН и природы его взаимодействия с металлокомплексным предшественником

(восстановление “электронным газом” носителя или ионообменная сорбция) [23, 53, 54], мы допустили возможность влияния предокисления сибунита на соотношение мелких и крупных кристаллитов Au^0 в готовом катализаторе.

Согласно данным ПЭМ (табл. 2), распределение частиц металла по размерам в Au-катализаторе на Sib.85, не подвергнутом окислительной обработке, такое же узкое с коротким правым “хвостом”, как в его аналоге Au(KA)/Sib.6, но с максимумом, смещенным в сторону меньших значений d_i . Из данных РФА, приведенных в табл. 2, следует, что предварительное окисление Sib.85 ведет к уменьшению доли мелких частиц Au^0 в катализаторе Au/Sib.85-ox ($\text{ox} = \text{HNO}_3$ или KMnO_4). Этот результат противоречит представлениям о том, что протекание реакций обмена между поверхностными кислородсодержащими группами УН и металлокомплексным предшественником способствует достижению высокодисперсного состояния нанесенного компонента и его прочной связи с носителем, препятствующей спеканию металлических наночастиц во время восстановления катализатора [57]. С другой стороны, сопоставление данных РФА и результатов измерения активности катализаторов Au/Sib.85-ox в реакции окисления СО ставит под сомнение валидность найденных величин $W_{\text{РФА}}$. Действительно, как видно из табл. 2, образцы Au/Sib.85- HNO_3 и Au/Sib.85- KMnO_4 характеризуются близкими значениями $W_{\text{РФА}}$, однако первый в ~ 7 раз активнее второго. Разобраться в этой ситуации можно, привлекая метод МУРР с маскированием носителя, позволяющий оценить долю той или иной размерной фракции частиц нанесенного компонента без проведения процедур обработки экспериментальных данных (вычитание фона носителя и разложение пика сложной формы на произвольно выбранное число составляющих), которые чреваты существенными ошибками.

Результаты анализа катализаторов Au/Sib.85 и Au/Sib.85-ox методом МУРР с маскированием носителя приведены на рис. 5. Можно видеть, что и в данном случае экспериментальные зависимости $I(q)-q$ хорошо описываются теоретическими кривыми МУРР, рассчитанными по модели полидисперсных сферических частиц (рис. 5а). Содержание мелких (≤ 4 нм) частиц Au^0 определяли, как описано выше, из объемных распределений частиц по размеру, полученных из данных МУРР с использованием сферического форм-фактора (рис. 5б): кривые распределения разделяли на части, относящиеся к частицам с $d_i \leq 4$ нм и $d_i > 4$ нм, после чего находили соотношение между площадями фигур под этими частями. Значения $W_{\text{МУРР}}$ и $D_{\text{МУРР}}$, характеризующие катализаторы Au(KA)/Sib.85 и Au(KA)/Sib.85-ox, представлены в табл. 2.

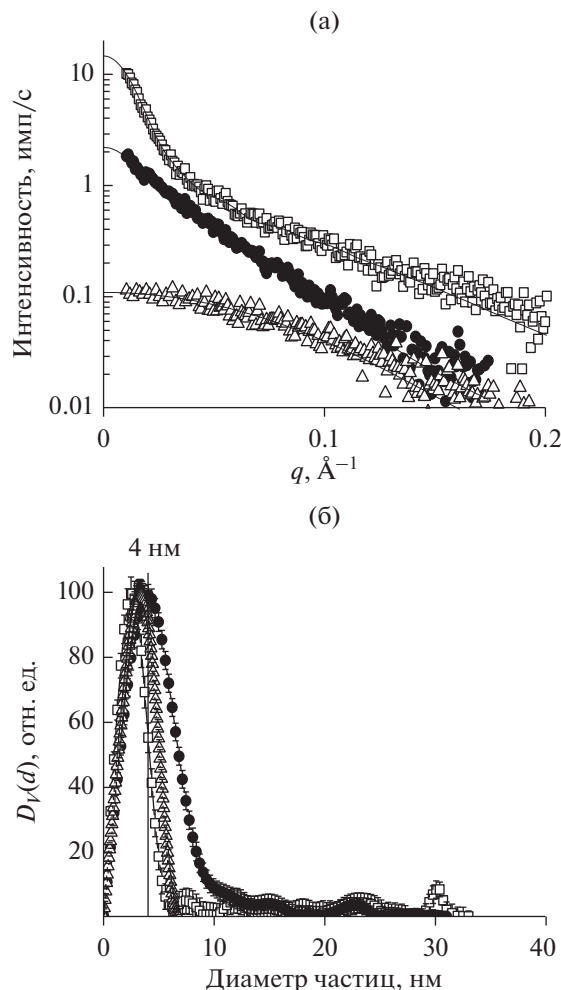


Рис. 5. Зависимости интенсивности рентгеновского излучения от модуля вектора рассеяния q , полученные для катализаторов Au(KA)/Sib.85 ($\square$), Au(KA)/Sib.85- KMnO_4 ($\bullet$) и Au(KA)/Sib.85- HNO_3 ($\triangle$) с использованием методики полного контраста (а), и объемные распределения частиц Au^0 по размерам, рассчитанные из этих зависимостей в приближении сферического форм-фактора (б). На рис. 5а значками показаны экспериментальные данные, сплошные линии — результаты расчета на основе модели полидисперсных сферических частиц.

По данным МУРР (рис. 5б, табл. 2) в катализаторе Au(KA)/Sib.85 наряду с частицами Au^0 диаметром ≤ 4 нм, которых большинство (82%), имеются крупные кристаллиты размером 10–30 нм, образовавшиеся скорее всего в результате восстановления комплексов $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ “электронным газом” носителя во время их сорбции из раствора. На микрофотографиях, сделанных для определения размеров частиц Au^0 , эти кристаллиты не встречались. Предварительное окисление Sib.85 приводит к уменьшению содержания грубодисперсной фракции в готовом катализаторе Au(KA)/Sib.85-ox, если окислителем служит нейтральный водный

раствор KMnO_4 , либо к полному отсутствию этой фракции, когда в качестве окислителя применяют 15%-ный раствор HNO_3 . Эти изменения, по всей видимости, объясняются тем, что окисление УН вызывает увеличение работы выхода электронов из него и вследствие этого уменьшает способность УН восстанавливать ионы благородных металлов [53, 58]. Одновременно с существенным снижением количества грубодисперсных кристаллитов Au^0 МУРР фиксирует в катализаторах $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.85}$ -*оx* по сравнению с $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.85}$ рост содержания частиц размером 5–10 нм, не обладающих значительной каталитической активностью в низкотемпературном окислении CO , за счет сокращения массовой доли частиц Au^0 диаметром ≤ 4 нм. Причины этого изменения пока не ясны и нуждаются в дополнительном исследовании. По аналогии с выводами работы [54], в которой изучали взаимодействие комплекса $[\text{Au}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_3$ с поверхностью углеродных волокон, можно предварительно предположить, что поверхностные кислородсодержащие группы УН восстанавливают часть комплексов $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ во время их нанесения, а возникающие при этом малые частицы Au^0 при последующем восстановлении образцов водородом при 300°C служат центрами нуклеации в образовании более крупных кристаллитов по различным механизмам (миграции/коалесценции целых кристаллитов и миграции отдельных атомов от частицы к частице).

Результаты определения массовой доли мелких частиц Au^0 в образцах $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.85}$ и $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.85-HNO}_3$ методом МУРР неплохо согласуются с соответствующими данными РФА, однако в случае $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.85-KMnO}_4$ значение $W_{\text{МУРР}}$ существенно меньше значения $W_{\text{РФА}}$ (табл. 2). Можно предположить, что в этом образце многие частицы Au^0 фракции >4 нм состоят из двух или более сросшихся блоков с размером ОКР 3–4 нм. С точки зрения рентгеновской дифракции в больших углах каждый из блоков представляет собой отдельную частицу, что ведет к завышению содержания мелких частиц в образце при его расчете из данных РФА. Напротив, результат определения размера частицы блочного строения методом МУРР должен быть близким к размеру целой частицы, поэтому значение $W_{\text{МУРР}}$ кажется более правдоподобным, чем значение $W_{\text{РФА}}$.

Рассчитанные из данных МУРР массовые доли малых (≤ 4 нм) частиц золота в катализаторах $\text{Au}/\text{сибунит}$, синтезированных и исследованных в настоящей работе (табл. 2), были сопоставлены с результатами измерения их активности в реакции низкотемпературного окисления CO . Найденная зависимость A от $W_{\text{МУРР}}$ представлена на рис. 6. Можно видеть, что с увеличением $W_{\text{МУРР}}$ от 60 до 85% каталитическая активность возрастает очень сильно (примерно на 2 порядка величины!) и что достаточно высокую активность имеют только катализаторы $\text{Au}/\text{сибунит}$, в которых доля частиц золота фракции ≤ 4 нм составляет не менее

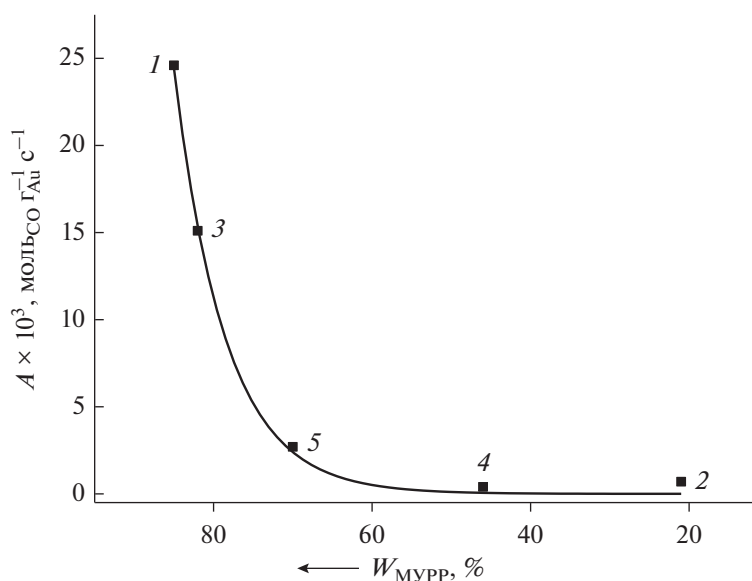


Рис. 6. Зависимость стационарной каталитической активности (A) в реакции окисления CO от рассчитанной из данных МУРР массовой доли частиц Au фракции ≤ 4 нм ($W_{\text{МУРР}}$) в катализаторах $\text{Au}/\text{сибунит}$. Температура реакции: 40°C , состав смеси (об. %): 1 CO , 20 O_2 , 2.7 H_2O , 76.3 N_2 ; объемная скорость: 60000–240000 ч^{-1} . Точки относятся к следующим катализаторам: $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.6}$ (1), $\text{Au}(\text{AA})/\text{Sib.6}$ (2), $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.85}$ (3), $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.85-KMnO}_4$ (4), $\text{Au}(\text{KA})/\text{Sib.85-HNO}_3$ (5). Линия на графике — экспоненциальная аппроксимация экспериментальных данных.

80% от общей массы золота в образце. Зависимость A от $W_{\text{МУРР}}$ хорошо аппроксимируется экспонентой, вид которой вполне согласуется с полученной ранее [9] зависимостью активности Аи-катализаторов на различных носителях от среднего размера частиц Аи, определенного иными, чем МУРР, методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на примере анализа дисперсности золота в катализаторах Аи/С рассмотрены преимущества применения метода МУРР с маскированием носителя контрастером для определения размеров нанесенных частиц металла перед методами ПЭМ и РФА, которые обычно используют в подобных целях. Одним из серьезных недостатков ПЭМ является недоучет вклада крупных (≥ 10 нм) частиц нанесенного компонента, которые могут присутствовать даже в катализаторах, считающихся высокодисперсными, но крайне редко встречаются на микрофотографиях. Вследствие низкой статистической значимости их не включают в гистограммы ПЭМ распределения частиц по размерам и не учитывают при расчете среднего размера частиц, что приводит к его занижению. При исследовании нанесенных катализаторов методом РФА, наоборот, возникает риск недооценки присутствия очень мелких (рентгеноаморфных) частиц с размерами ≤ 3 нм. В этом случае обычно ограничиваются определением среднего размера ОКР нанесенной фазы, величина которого, как правило, не позволяет судить о степени ее полидисперсности. Оценка массового содержания различных размерных фракций нанесенных частиц в катализаторах с полимодальным распределением частиц по размерам из большеугловых рентгеновских дифрактограмм требует выдвижения априорных предположений о количестве мод и проведения обработки дифракционных данных, включающей выбор и вычитание фона, а также разложение дифракционных пиков на заданное число составляющих. Кроме того, необходимо произвести сопоставление интегральной интенсивности рефлексов и их компонент с результатами предварительной калибровки. Все это весьма трудоемко и может приводить к существенным ошибкам в определении массовой доли различных фракций.

Метод МУРР выгодно отличается от ПЭМ и РФА отсутствием вышеуказанных недостатков. Пропитка образцов катализаторов перед МУРР-исследованием жидкостью с плотностью, близкой к плотности носителя, которая устраняет рассеяние, обусловленное порами, открывает возможность напрямую получать распределения нанесенных частиц по размерам в широком размерном диапазоне (от 1 до 100 нм) и определять массовое содержание любых фракций частиц. В этой работе применение методики селективного выделе-

ния сигнала МУРР от частиц металлического золота путем маскирования пор носителя веществом-контрастером позволило получить важную информацию о дисперсности нанесенного компонента в катализаторах Аи/сибунит, включая значения среднего объемного диаметра $D_{\text{МУРР}}$ частиц Аи⁰ и массовой доли $W_{\text{МУРР}}$ каталитически активных частиц золота с размерами ≤ 4 нм. Вид распределений частиц по размерам, рассчитанных из экспериментальных данных МУРР, подтвердил, что катализаторы, приготовленные методом “катионной адсорбции”, кроме основной фракции частиц Аи⁰ (1–8 нм) содержат более крупные частицы золота с размерами до 30 нм, которые образуются, вероятно, в результате восстановления металлокомплексного предшественника “электронным газом” углеродного носителя. С помощью МУРР также установлено, что окислительная предобработка сибунита водными растворами HNO_3 и KMnO_4 ведет к изменению характера распределения частиц золота по размерам, а именно – к резкому уменьшению содержания кристаллитов Аи⁰ размером 10–30 нм и к увеличению фракции 5–10 нм за счет снижения массовой доли наиболее мелких (≤ 4 нм) частиц. Сопоставление результатов измерения скорости низкотемпературного окисления СО в присутствии катализаторов Аи/С с найденными для них величинами $W_{\text{МУРР}}$ показало, что каталитическая активность возрастает экспоненциально по мере увеличения $W_{\text{МУРР}}$, и что высокоактивными являются катализаторы Аи/сибунит, в которых доля частиц золота фракции ≤ 4 нм составляет не менее 80% от общей массы золота в образце. Эти выводы хорошо согласуются с установленными ранее зависимостями активности нанесенных Аи катализаторов от среднего размера частиц золота, определенного иными, чем МУРР, методами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.х.н. Е.Ю. Герасимову, к.х.н. Д.А. Зюзину и к.х.н. М.С. Мельгунову за помощь в проведении исследований. Измерения методом МУРР выполнены с использованием оборудования, предоставленного Центра коллективного пользования “ВТАН” Новосибирского государственного университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FSUS-2020-0029), а также в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390053-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haruta M. // Catal. Today. 1997. V. 36. P. 153.
2. Bond G.C., Louis C., Thompson D.T. Catalysis by Gold. London: Imperial College Press, 2006. 366 p.
3. Кустов Л.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 4. С. 870.
4. Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis. Ed. Z. Ma, S. Dai. Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry, 2014.
5. Haruta M., Tsubota S., Kobayashi T., Kageyama H., Genet M.J., Delmon B. // J. Catal. 1993. V. 144. P. 175.
6. Zanella R., Giorgio S., Shin C.-H., Henry C.R., Louis C. // J. Catal. 2004. V. 222. P. 357.
7. Chen M.S., Goodman D.W. // Catal. Today. 2006. V. 111. P. 22.
8. Kung M.C., Davis R.J., Kung H.H. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 11767.
9. Hvolbaek B., Janassens T.V.W., Clausen B.S., Falsig H., Christensen C.H., Norskov J.K. // Nanotoday. 2007. V. 2. P. 14.
10. Mohr C., Hofmeister H., Claus P. // J. Catal. 2003. V. 213. P. 86.
11. Harfelfelder U., Kartusch C., Makosch M., Rovezzi M., Sa J., van Bokhoven J.A. // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 454.
12. Смирнов В.В., Николаев С.А., Муравьева Г.П., Тюрина Л.А., Васильков А.Ю. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 1.
13. Della Pina C., Falletta E., Rossi M., Sacco A. // J. Catal. 2009. V. 263. P. 92.
14. Delidovich I.V., Moroz B.L., Taran O.P., Gromov N.V., Pyrjaev P.A., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N. // Chem. Eng. J. 2013. V. 223. P. 921.
15. Bianchi C., Porta F., Prati L., Rossi M. // Top. Catal. 2000. V. 13. P. 231.
16. Li R., Yan X., Zhu X., Shou D., Zhou X., Dai Y., Yang Y. // Catal. Today. 2017. V. 298. P. 269.
17. Qi C., Akita T., Okumura M., Haruta M. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 263. P. 19.
18. Dimitratos N., Lopes-Sanchez J.A., Lennon D., Porta F., Prati L., Villa A. // Catal. Lett. 2006. V. 108. P. 147.
19. Ona J.P., Latonen R.-M., Kumar N., Peurla M., Angervo I., Grenman H. // Electrochim. Acta. 2022. V. 426. № 140754.
20. Bond G.C. // Molecules. 2012. V. 17. P. 1716.
21. Moroz B.L., Pyrjaev P.A., Zaikovskii V.I., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Today. 2009. V. 144. P. 292.
22. Riello P., Canton P., Benedetti A. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 6617.
23. Пыряев П.А., Мороз Б.Л., Зюзин Д.А., Герасимов Е.А., Хартова А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. С. 914.
24. Bulushev D.A., Kiwi Minsker L., Yuranov I., Suvorova E.I., Buffat P.A., Renken A. // J. Catal. 2002. V. 210. P. 149.
25. Della Pina C., Falletta E., Rossi M. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 350.
26. Villa A., Dimitratos N., Chan-Thaw C.E., Hammond C., Prati L., Hutchings G.H. // Acc. Chem. Res. 2015. V. 48. P. 1403.
27. Donoeva B., Masoud N., de Jongh P.E. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 4581.
28. Pyrjaev P.A., Yuschenko D.Y., Moroz B.L., Pai Z.P., Bukhtiyarov V.I. // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 10576.
29. Ruvinsky P.S., Pronkin S.N., Zaikovskii V.I., Bernhardt P., Savinova E.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 6665.
30. Simonov A.N., Pyrjaev P.A., Moroz B.L., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N. // Electrocatalysis. 2012. V. 3. P. 119.
31. Prati L., Martra G. // Gold Bull. 1999. V. 32. P. 96.
32. Feigin L.A., Svergun D.I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. New York: Plenum Press, 1987.
33. Sharma P., Darabdhara G., Reddy T.M., Borah A., Bezboruah P., Gogoi P., Hussain N., Sengupta P., Das M.R. // Catal. Commun. 2013. V. 40. P. 139.
34. Padayachee D., Golovko V., Ingham B., Marshall A.T. // Electrochim. Acta. 2014. V. 120. P. 398.
35. Simenyuk G.Yu., Zakharov Yu.A., Pavelko N.V., Dodonov V.G., Pugachev V.M., Puzynin A.V., Manina T.S., Barnakov Ch.N., Ismagilov Z.R. // Catal. Today. 2015. V. 249. P. 220.
36. Benedetti A., Polizzi S., Riello P., Pinna F., Goerigk G. // J. Catal. 1998. V. 171. P. 345.
37. Benedetti A., Bertoldo L., Canton P., Goerigk G., Pinna F., Riello P., Polizzi S. // Catal. Today. 1999. V. 49. P. 485.
38. Gann E.L. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 928.
39. Whyte T.E., Kirklin P.W., Gould R.W., Heinemann H. // J. Catal. 1972. V. 25. P. 407.
40. Larichev Yu.V., Tuzikov F.V. // J. Appl. Crystallogr. 2013. V. 46. P. 752.
41. Salnikova K.E., Matveeva V.G., Larichev Yu.V., Bykov A.V., Demidenko G.N., Shkileva I.P., Sulman M.G. // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 142.
42. Salnikova K.E., Larichev Yu.V., Sulman E.M., Bykov A.V., Sidorov A.I., Demidenko G.N., Sulman M.G., Bronstein L.M., Matveeva V.G. // ChemPlusChem. 2020. V. 85. P. 1697.
43. Taratayko A., Larichev Yu., Zaikovskii V., Mikheeva N., Mamontov G. // Catal. Today. 2021. V. 375. P. 576.
44. Mason W.R., Grey H.B. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5721.
45. Skibsted L.H., Bjerrum J. // Acta Chem. Scand. 1974. V. A28. P. 740.
46. Plaksin G.V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Likholobov V.A. // Solid Fuel Chem. 2014. V. 48. P. 349.
47. Симонов П.А. Катализаторы Pd/C: изучение физико-химических процессов формирования активного компонента из H_2PdCl_4 . Дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН. 2000. 159 с.
48. Aguilar C., Garcia R., Soto-Garrido G., Arriagada R. // Appl. Catal. B: Environ. 2003. V. 46. P. 229.
49. Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B., Gavrilov V.Yu. // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. P. 1913.

50. Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V., Svergun D.I. // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. P. 277.
51. Полуянов С.А., Тузиков Ф.В., Ларичев Ю.В., Цыбуля С.В. // Журн. структ. хим. 2016. Т. 57. С. 809.
52. Simonov A.N., Pyrjaev P.A., Simonov P.A., Moroz B.L., Cherepanova S.V., Zyuzin D.A., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2012. V. 353–354. P. 204.
53. Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P., Kryukova G.N., Chuvilin A.L., Bogdanov S.V., Moroz E.M., Likholobov V.A. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. V. 118. P. 15.
54. Bulushev D.A., Yuranov I., Suvorova E.I., Buffat P.A., Kiwi Minsker L. // J. Cat. 2004. V. 224. P. 8.
55. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 482 с.
56. Бухтияров В.И., Мороз Б.Л., Бекк И.Э., Просвирин И.П. // Катализ в промышленности. 2008. Спецвыпуск: Нанотехнологии в катализе — перспектива прорывных инноваций XXI века. С. 44.
57. Auer P.A., Freund A., Pietsch J., Tacke T. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. V. 173. P. 259.
58. Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П., Ланко В.Ф., Яцимирский В.К. // Катализ и нефтехимия. 2003. № 11. С. 51.

SAXS Application for the Determination of the Gold Nanoparticle Sizes in Au/C Catalysts: Advantages over Other Methods

Yu. V. Larichev^{1, 2, *}, B. L. Moroz², P. A. Pyrjaev¹, and V. I. Bukhtiyarov^{1, 2}

¹Boriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

²Novosibirsk State University, Pirogov st., 1, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: ylarichev@gmail.com

In the case of Au/C catalysts have been shown advantages of application SAXS with masking liquid technique for determining supported metal particle sizes compared with TEM and XRD as standard methods. According to SAXS data particle size distributions of gold in a wide range (1–50 nm) were obtained with full consideration of all size fractions of particles present in the samples under study. Also values of the mass fraction of “X-ray amorphous” gold particles with size less than 4 nm (W_{SAXS}) were determined. It has been found that the oxidative treatment of the carbon support before deposition of metallic gold precursor complexes has a significant effect on the size distribution of gold particles in the final catalyst. Comparison of the results of measuring the rate of CO oxidation by an excess of moist air at 40°C on Au/C catalysts with the (W_{SAXS}) values found for these catalysts showed that the catalytic activity increases exponentially as (W_{SAXS}) increases. High activity in CO oxidation reaction was demonstrated by Au/C catalysts with (W_{SAXS}) $\geq 80\%$.

Keywords: gold nanoparticles, SAXS, TEM, XRD, CO oxidation, carbon

УДК 544.478.3:546.931:546.971:546.284-31:543.428.3:543.429.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ МОНОЦЕНТРОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ir(I) И Rh(I), ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ SiO₂ С ПОМОЩЬЮ Р-СОДЕРЖАЩЕГО ЛИНКЕРА

© 2023 г. М. Ю. Смирнов^а, *, Л. М. Ковтунова^а, А. В. Калинин^а,
И. В. Сковпин^б, И. В. Коптюг^б, В. И. Бухтияров^а

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

^бФГБУН Институт “Международный томографический центр” СО РАН,
ул. Институтская, 3а, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 21.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Синтезированы образцы модельных моноцентровых катализаторов на основе иридия и родия путем иммобилизации комплексов [Ir(COD)(IMes)Cl] и [Rh(COD)(IMes)Cl] (где COD — циклооктадиен-1,5 и IMes — 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) к диоксиду кремния, поверхность которого модифицирована линкером, содержащим дифенилфосфиновую группу (Ph₂P). В качестве носителей использованы пластинки кремния с плоской поверхностью, покрытой слоем естественного оксида толщиной 1–3 нм, Si-SiO₂(nat), или со специально выращенной пленкой SiO₂ (~300 нм), Si-SiO₂(ox). Для определения состояния химических элементов в составе модифицированных кремниевых пластинок и образцов модельных катализаторов был применен метод РФЭС. На основании проведенных исследований сделано предположение о характере координации иммобилизованных комплексов. Образцы катализаторов были испытаны в реакции газофазного гидрирования пропена параводородом.

Ключевые слова: комплексы Ir(I) и Rh(I), SiO₂, моноцентровые катализаторы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), гидрирование пропена параводородом

DOI: 10.31857/S0453881123060175, **EDN:** KXGITY

ВВЕДЕНИЕ

Металлорганические комплексы родия и иридия часто применяются в качестве гомогенных катализаторов в превращениях с участием органических веществ [1–4]. Известно, что процедура отделения гомогенных катализаторов от реакционной смеси имеет определенные трудности. Кроме того, они не могут быть повторно использованы в нескольких циклах. В этой связи большой интерес представляет получение привитых гетерогенных катализаторов, в которых металлорганический комплекс или его фрагмент закрепляется на

поверхности твердого носителя с полным или частичным сохранением своей координационной сферы [5–14]. В случае, когда в качестве носителя выбран оксид, например, алюминия или кремния, закрепление комплекса может осуществляться путем вхождения поверхностных гидроксильных групп или анионов кислорода в координационную сферу центрального иона с замещением в ней одного или нескольких лигандов [5]. Однако поверхностные гидроксильные группы не всегда способны прочно координировать прививаемые комплексы. Для обеспечения их более сильного связывания с поверхностью оксида возможно использование молекул-линкеров, содержащих в своем составе функциональные группы двух различных типов, один из которых служит для образования прочной связи линкера с поверхностью оксида, а второй — для закрепления молекул комплекса за счет образования координационных связей с центральным ионом [13, 15–22]. Часто в каче-

Сокращения и обозначения: COD — циклооктадиен-1,5; IMes — 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; $E_{св}$ — энергия связи; ВОПГ — высоко ориентированный пиролитический графит; ЯМР — ядерный магнитный резонанс; ИППЯ — индуцированная параводородом поляризация ядер; УС — усиление сигнала ЯМР; PASADENA — parahydrogen and synthesis allow dramatic enhancement of nuclear alignment

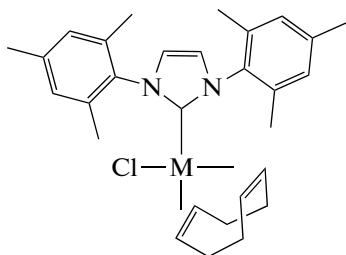


Рис. 1. Структура комплексов, использованных для приготовления моноцентровых катализаторов, где $M = \text{Rh}, \text{Ir}$.

стве носителя выступают *пористые* материалы на основе диоксида кремния, а в качестве предшественников линкера — молекулы с группами $\text{Si}-(\text{OR})_n$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и др.).

В то же время в ряде случаев целесообразно проводить исследование *планарных* систем с тем же химическим составом, которые моделируют поведение реальных катализаторов на пористых носителях [23]. В отличие от пористых материалов, при приготовлении модельных образцов на плоских носителях можно сосредоточить на их внешней поверхности в доступной для анализа зоне значительное количество активного компонента и тем самым увеличить достоверность данных, получаемых многими физико-химическими методами, включая метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Ранее данный подход был применен нами при изучении взаимодействия модельных образцов, полученных вакуумным напылением платиновых металлов на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ), с окислительной средой (NO_2) [24, 25].

В настоящей работе поставлена задача синтезировать модельные моноцентровые катализаторы посредством прививки комплексов $\text{Ir}(\text{I})$ и $\text{Rh}(\text{I})$ с помощью молекул-линкеров к плоским кремниевым пластинкам, покрытым слоем диоксида кремния (SiO_2), с параллельным исследованием методом РФЭС химического состава поверхности приготовленных образцов после закрепления на ней сначала линкера и затем комплекса. Полученные образцы

катализаторов были испытаны в реакции газо-фазного гидрирования пропена параводородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве носителей для модельных моноцентровых катализаторов применяли кремниевые пластинки с поверхностным слоем SiO_2 , который был либо специально выращен в виде толстой (~ 300 нм) пленки, $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$, либо представлял собой естественный оксид ($1-3$ нм), сформированный в результате длительной выдержки пластинок на воздухе, $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$ [26]. Для приготовления катализаторов были использованы комплексы состава $[\text{M}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$, где $M = \text{Ir}$ или Rh , COD — 1,5-циклооктадиен, IMes — 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден (рис. 1). Модифицирование поверхности носителя проводили при помощи 2-(дифенилфосфино)этилтриэтоксисилана, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Ph})_2$. Состав образцов и их обозначение приведены в табл. 1.

Методика синтеза образцов моноцентровых катализаторов

Пластинки кремния площадью 5×5 мм и толщиной 0.5 мм прокаливали на воздухе при 600°C в течение 3 ч, а затем помещали в колбу, добавляли 5 мл обезвоженного бензола (“ч. д. а.”, АО “База №1 Химреактивов”) и 0.2 мл $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Ph})_2$ (97%, ABCR, cas:18586-39-5). Реакционную смесь выдерживали в течение 2 ч. Затем пластинки извлекали, двукратно промывали в бензоле, сушили в вакууме. Модифицированные пластинки хранили под аргоном при 8°C .

Модифицированную пластинку и навеску комплекса 0.05 г $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ (синтезированного по методике [27]) помещали в колбу и сушили в вакууме 30 мин. Далее колбу заполняли аргоном и добавляли 2 мл дегазированного и обезвоженного бензола. Реакционную смесь выдерживали 1 ч, после чего образец извлекали, промывали бензолом и сушили в вакууме. Аналогичную процедуру проводили с комплексом $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ (синтезированным по методике [28]).

Таблица 1. Обозначение и состав образцов модельных моноцентровых катализаторов

Образец	Носитель	Линкер	Комплекс
$\text{Ir}/\text{L}(\text{P})/\text{ox}$	$\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$	$\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}-$	$\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}$
$\text{Ir}/\text{L}(\text{P})/\text{nat}$	$\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$	$\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}-$	$\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}$
$\text{Rh}/\text{L}(\text{P})/\text{ox}$	$\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$	$\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}-$	$\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}$
$\text{Rh}/\text{L}(\text{P})/\text{nat}$	$\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$	$\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}-$	$\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}$

*Применение метода РФЭС для исследования
модельных моноцентровых катализаторов*

Для регистрации спектров РФЭС использовали спектрометр SPECS (Германия), оснащенный анализатором PNOIBOS-150 и 9-канальным детектором. Возбуждение фотоэмиссии осуществляли немонахроматизированным рентгеновским излучением AlK_{α} с энергией квантов $h\nu = 1486.6$ эВ. Перед регистрацией спектров шкалу энергий связи ($E_{св}$) калибровали по положению линий $Au4f_{7/2}$ и $Cu2p_{3/2}$ в спектрах металлических золота и меди (фольги), энергии связи для которых равны 84.0 и 932.7 эВ соответственно [29]. Спектры РФЭС записывали при энергии пропускания спектрометра 20 эВ с шагом 0.1 эВ. Чтобы минимизировать воздействие рентгеновского излучения на комплексы, время регистрации в каждом из анализируемых спектральных регионов было ограничено 20 мин. Анализ спектров с определением параметров отдельных линий производили с помощью программы XPSPeak 4.1 [30] после вычитания из спектрального контура фона, задаваемого функцией Ширли. При определении энергий связи в качестве внутреннего стандарта принимали значение $E_{св}$ линии $Si2p$ диоксида кремния, равное 103.7 эВ (кварц) [29]. Атомные отношения химических элементов рассчитывали из интенсивностей соответствующих линий с учетом факторов атомной чувствительности из справочника [29]. При оценке атомных отношений образцов, приготовленных на пластинках $Si-SiO_2(nat)$, учитывали вклад плазмона ($E_{св} \sim 117$ эВ) в интенсивность линии $Si2p$ элементарного кремния [31].

*Применение метода ЯМР для исследования
модельных катализаторов*

Спектры ЯМР 1H регистрировали на ЯМР-спектрометре AV 300 ("Bruker", Германия) с напряженностью постоянного магнитного поля 7.1 Тл (ларморовская частота протонного резонанса 300.13 МГц). Все эксперименты проводили в стандартной 10-мм ЯМР-ампуле с завинчивающейся крышкой (ЯМР-ампула Wilmad®, z271977, "Merck"). Параводород ($p-H_2$) получали пропусканием газообразного водорода (99.99%) через ячейку с катализатором орто-пара-конверсии ($FeOOH$, 371254, "Merck") при 21 К в гелиевом криостате замкнутого цикла ("КриоПрибор", Россия). В этих условиях содержание $p-H_2$ составляло 99%. Скорость потока пропена и $p-H_2$ (в соотношении 1 : 4) контролировали с помощью ротаметра PMR 1-015033 ("Aalborg", США).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

*Исследование методом РФЭС молекул линкера,
закрепленного на окисленных кремниевых
пластинках*

На рис. 2 приведены спектры РФЭС исходных кремниевых пластинок $Si-SiO_2(ox)$ (рис. 2а, спектр 1) и $Si-SiO_2(nat)$ (рис. 2б, спектр 1), записанные в регионе $Si2p$. Спектр пластинки $Si-SiO_2(ox)$ со специально сформированным на ее поверхности слоем диоксида кремния в данном регионе характеризуется одной симметричной линией, энергия связи которой (103.7 эВ) в дальнейшем использована для корректировки значений энергий связи остальных линий. В спектре пластинки $Si-SiO_2(nat)$ помимо упомянутой линии, принадлежащей SiO_2 , обнаруживаются еще две линии с $E_{св} = 99.4$ и 100.1 эВ. Первая из них принадлежит элементарному кремнию Si^0 [31–33], тогда как вторая линия может быть отнесена к слою нестехиометрического оксида SiO_x , расположенного на границе раздела между Si^0 и SiO_2 [31, 32, 34]. Линия с энергией связи 99.7 эВ в спектре окисленной пластинки была также зарегистрирована в работе [35]. Она имела несимметричную форму, указывающую на присутствие дополнительного состояния с большей величиной $E_{св}$, которое могло быть, как и в нашем случае, нестехиометрическим оксидом кремния. Согласно измерениям, выполненным в работе [31], величина энергии связи ~ 100 эВ формально соответствует заряду атомов кремния Si^+ . Линии с $E_{св} = 99.4$ и 100.1 эВ проявляются в спектре носителя $Si-SiO_2(nat)$ по причине малой толщины поверхностного слоя SiO_2 , недостаточной для полной экранировки сигнала от более глубоко лежащих слоев. Кислород в спектрах пластинок обоих типов представлен единственной симметричной линией $O1s$ с энергией связи 533.0 эВ. Спектры $O1s$ для $Si-SiO_2(ox)$ и $Si-SiO_2(nat)$ не имеют различий по причине того, что число атомов кремния, связанных с каждым из атомов кислорода в структуре оксидов SiO_x , в широком диапазоне вариации x изменяется мало, сохраняя значение, близкое к 2 [32].

Как известно из многочисленных исследований, взаимодействие SiO_2 с реагентами, содержащими группы $-Si(OR)_n$, протекает с отщеплением OR -групп и образованием на поверхности оксида связей $Si-O-Si$, что позволяет таким образом фиксировать фрагмент молекулы-линкера на твердом носителе [16, 18, 35]. В нашем случае это должно приводить к появлению на поверхности SiO_2 групп $Ph_2P-(CH_2)_2-Si-$, характеризующихся в спектрах РФЭС линиями $P2p$ (рис. 3), а также дополнительной линией $Si2p$ (рис. 2) от атомов кремния, первоначально входивших в состав мо-

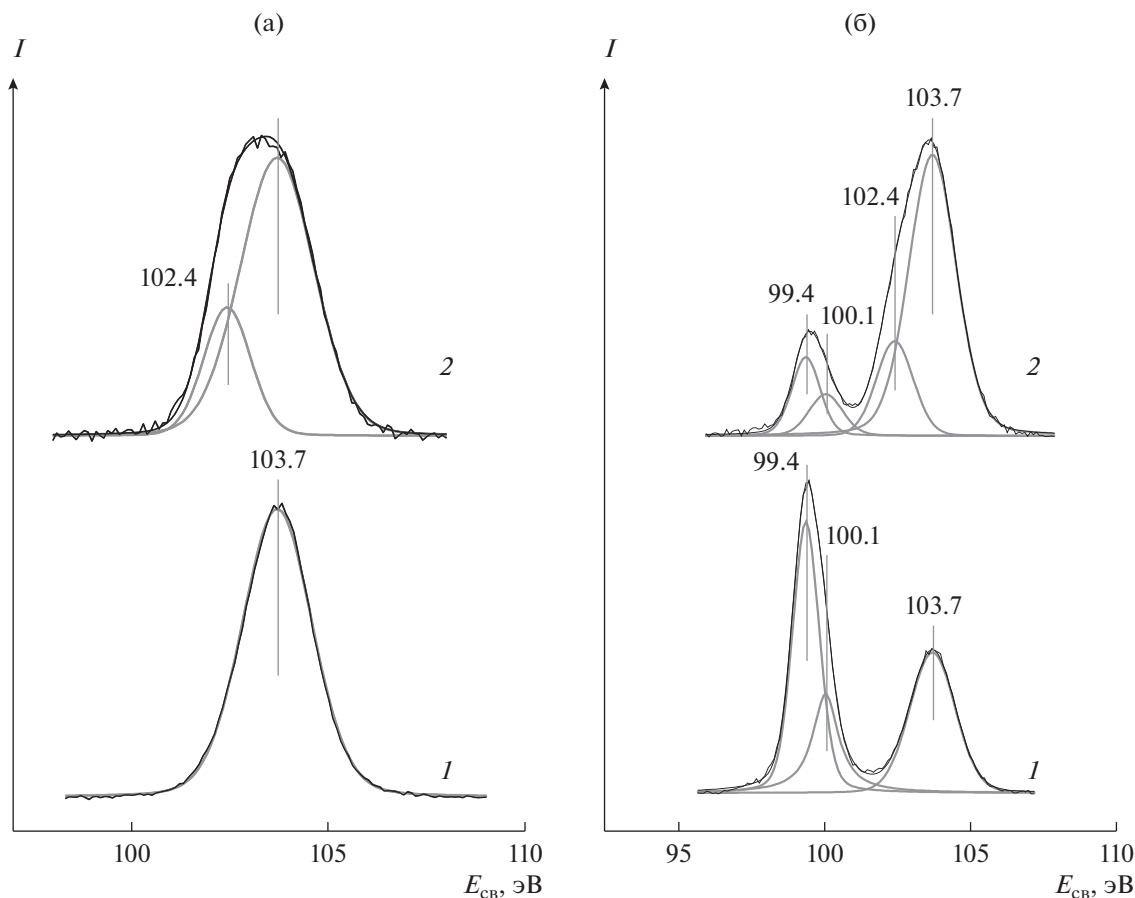


Рис. 2. Спектры РФЭС в регионе Si2*p* для кремниевых пластинок Si-SiO₂(ox) (а) и Si-SiO₂(nat) (б) до (1) и после (2) нанесения на их поверхность линкерной цепи (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₂P(Ph)₂.

лекулы-линкера и сохранивших связь Si—C. Если предположить, что стехиометрическое соотношение P : Si = 1 во фрагменте сохраняется, то интенсивность данной дополнительной линии Si2*p* может быть рассчитана из интегральной интенсивности линий P2*p*, что и было использовано нами при анализе спектров 2 на рис. 2а и 2б. В рамках этого предположения было показано, что в спектрах, принадлежащих образцам L(P)/ox и L(P)/nat, атому кремния линкерной цепи принадлежит линия с энергией связи 102.4 эВ. Согласно данным, опубликованным в работе [31], данная величина формально отвечает заряду на атомах кремния Si³⁺.

Спектры РФЭС в регионе P2*p* для систем L(P)/ox (рис. 3а, спектр 2) и L(P)/nat (рис. 3б, спектр 2) демонстрируют присутствие двух различных состояний фосфора, характеризующихся величинами энергии связи $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 130.9$ и $132.8\text{--}132.9$ эВ. Принимая во внимание тот факт, что энергия связи уровня P2*p*_{3/2} в молекулах со схожим химическим окружением атомов фосфора, например, в Ph₃P и Ph₂P—(CH₂)₂—S—C₂H₅, равна 131.1 эВ [36], первую из наблюдаемых линий следует

отнести к Ph₂P-группам. Поскольку значение энергии связи у более интенсивной линии близко к величине $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 132.6$ эВ, определенной для Ph₃P=O [36, 37], можно предположить присоединение кислорода к атомам фосфора в процессе приготовления образцов L(P)/Si-SiO₂. В работе [36] было показано, что при взаимодействии трициклогексилфосфина с покрытой атомами кислорода поверхностью родия атомы фосфора связываются с адсорбированными атомами кислорода, и при этом линия P2*p*_{3/2} приобретает энергию связи 132.7 эВ, которая практически совпадает с величиной, регистрируемой в нашем случае. В связи со сказанным линия 132.8–132.9 эВ может быть отнесена также к атомам фосфора, сохранившим все исходные связи с фенильными и алкильной группами, но при этом образовавшими дополнительную координационную связь с кислородом на поверхности SiO₂.

В табл. 2 приведены значения энергий связи линий, наблюдаемых в спектрах РФЭС исследованных образцов, а также атомные отношения химических элементов, входящих в их состав. Из

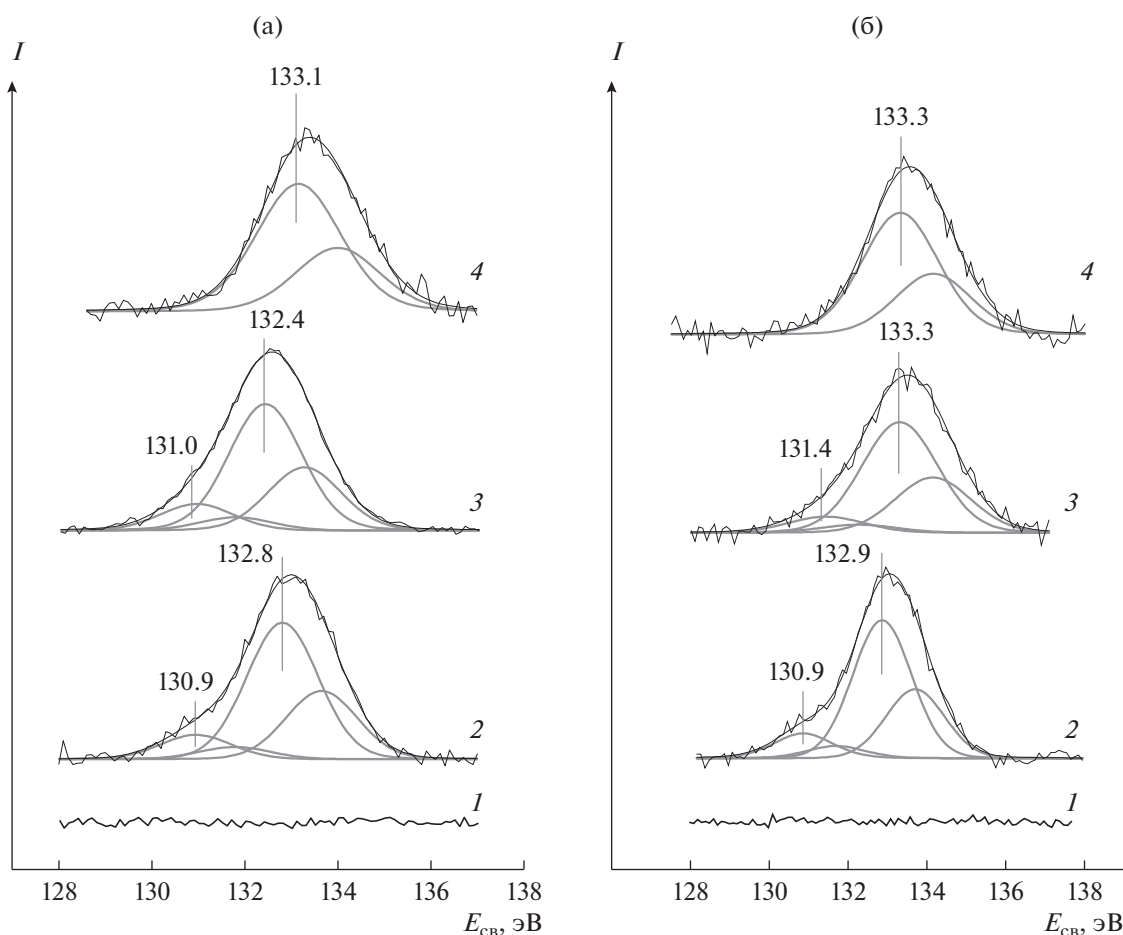


Рис. 3. Спектры РФЭС в регионе $P2p$ для кремниевых пластинок $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ (а) и $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$ (б) до (1) и после (2) нанесения на их поверхность линкера и последующего закрепления комплексов $\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}$ (3) и $\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}$ (4).

атомных отношений $[\text{P}]/[\text{Si-SiO}]$, рассчитанных с учетом только линий $\text{Si}2p$ от носителя, была выполнена оценка количества линкера, закрепленного при нанесении. Как оказалось, на поверхности $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ концентрация линкера существенно выше, чем на поверхности $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$, что может быть связано с определенным влиянием элементарного кремния на процесс закрепления линкера в случае ультратонкой пленки SiO_2 .

Закрепление комплексов Ir(I) и Rh(I) на $\text{L(P)}/\text{SiO}_2$

В работе было выполнено закрепление комплексов $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ и $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ к линкерным цепочкам модифицированных носителей $\text{L(P)}/\text{ox}$ и $\text{L(P)}/\text{nat}$. Вхождение в состав образца комплексов сопровождается появлением в спектрах РФЭС линий $\text{Ir}4f$ и $\text{Rh}3d$, а также линий $\text{Cl}2p$ и $\text{N}1s$.

На рис. 4а показаны спектры в регионе $\text{Ir}4f$ для образцов, полученных закреплением комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$. Здесь же приведен спектр ис-

ходного комплекса, нанесенного на держатель спектрометра РФЭС в виде порошка. Все спектры на рис. 4а содержат одну дублетную линию $\text{Ir}4f_{7/2}-\text{Ir}4f_{5/2}$ со спин-орбитальными компонентами симметричной формы. В исходном комплексе энергия связи $E_{\text{св}}(\text{Ir}4f_{7/2})$ равна 61.2 эВ, что характерно для иридия в степени окисления Ir^{1+} [21, 38–40]. Видно, что в образцах с иридиевым комплексом, нанесенным на $\text{L(P)}/\text{ox}$ (рис. 4а, спектр 3) и $\text{L(P)}/\text{nat}$ (рис. 4а, спектр 5), линия $\text{Ir}4f$ смещается в направлении более высоких значений $E_{\text{св}}$ на 0.2 и 1.1 эВ соответственно, по-видимому, вследствие изменений, происходящих в координационной сфере иридия в результате его связывания с фосфором Ph_2P -группы линкерной цепи. Величины атомных отношений $[\text{Ir}]/[\text{P}]$ (табл. 3) свидетельствуют о том, что лишь часть цепочек на поверхности носителя оказывается связанной с комплексом.

На рис. 4б приведены спектры $\text{Rh}3d$ исходного комплекса $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ (спектр 1) и образцов, в которых данный комплекс иммобилизован на модифицированных поверхностях SiO_2

Таблица 2. Энергии связи линий и атомные отношения элементов, определенные из спектров РФЭС кремниевых пластинок до и после нанесения на их поверхность линкера

Образец	Si2p	P2p			O1s	
	$E_{\text{св}}$, эВ	$E_{\text{св}}$, эВ	ПШПВ, эВ	[P]/[Si-SiO] ^a	$E_{\text{св}}$, эВ	[O]/[Si-SiO] ¹
Si-SiO ₂ (ox)	103.7	линия P2p отсутствует			533.0	2.00
L(P)/ox	103.7 (носитель)	линия P2p отсутствует			533.0; 531.0	2.50
	102.4 (линкер)	130.9 132.8	1.81	0.249 0.044	линия O1s отсутствует	
Si-SiO ₂ (nat)	103.7; 99.4; 100.1	линия P2p отсутствует			533.0	1.94
L(P)/nat	103.7; 99.4; 100.1 (носитель)	линия P2p отсутствует			533.1; 531.0	2.16
	102.4 (линкер)	130.9 132.9	1.76	0.149 0.029	линия O1s отсутствует	

^a По отношению к суммарной концентрации кремния, исключая кремний, входящий в состав линкера.

Таблица 3. Энергии связи линий Ir4f_{7/2}, Rh3d_{5/2}, P2p_{3/2}, и атомные отношения [Ir]/[P] и [Rh]/[P], определенные для комплексов [M(COD)(IMes)Cl] в исходном состоянии и нанесенных на Si-SiO₂

Образец	$E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2})$, эВ	ПШПВ(P2p _{3/2}), эВ	[P]/[Si-SiO] ^a	$E_{\text{св}}(\text{Ir}4f_{7/2})$, эВ	[Ir]/[P]	$E_{\text{св}}(\text{Rh}3d_{5/2})$, эВ	[Rh]/[P]
[Ir(COD)(IMes)Cl]	линия P2p отсутствует			61.2	P2p отсут- ствует	линии Rh3d и P2p отсут- ствуют	
Ir/L(P)/ox	131.0 ^б	не определена	0.174	линия Ir4f отсутствует		линии Rh3d и P2p отсут- ствуют	
	132.4 ^в	1.86	0.826	61.4	0.236		
Ir/L(P)/nat	131.4 ^б	не определена	0.127	линия Ir4f отсутствует		линии Rh3d и P2p отсут- ствуют	
	133.3 ^в	2.27	0.873	62.3	0.10		
[Rh(COD)(IMes)Cl]	линии Ir4f и P2p отсутствуют					307.7 309.5	P2p отсут- ствует
Rh/L(P)/ox	133.1	2.15	1.000	линии Ir4f и P2p отсутствуют		307.7	0.093
Rh/L(P)/nat	133.3	2.29	1.000	линии Ir4f и P2p отсутствуют		307.9	0.061

^a По отношению к суммарной концентрации кремния, исключая кремний, входящий в состав линкера.

^б Линия P2p принадлежит Rh₂P-группам, не связанным с Ir(I).

^в Линия P2p принадлежит Rh₂P-группам, связанным с Ir(I).

(спектры 3, 4 и 6, 7). Спектры представлены после вычитания фоновой линии, включающей в себя пики потерь энергии C1s-фотоэлектронов, расположенные в диапазоне 300–330 эВ на шкале энергий связи [41, 42]. Фоновые линии были взяты из спектров образцов L(P)/ox (рис. 4б, спектр 2) и L(P)/nat (рис. 4б, спектр 5), не содержащих комплекса родия. В исходном порошкообразном комплексе $E_{\text{св}}(\text{Rh}3d_{5/2})$ равна 307.7 эВ, что отвечает степени окисления Rh¹⁺ (рис. 4б, спектр 1) [38, 43–51]. Кроме этого состояния, которое является

основным, анализ спектрального контура указывает на присутствие еще одной дублетной линии Rh3d_{5/2}–Rh3d_{3/2} с $E_{\text{св}}(\text{Rh}3d_{5/2}) = 309.5$ эВ, которое может принадлежать родию в более высокой степени окисления (Rh²⁺) [38, 43, 44]. Вклад данного состояния в общее содержание родия составляет не более 10%.

После закрепления комплекса родия на поверхности носителя через линкер в спектре РФЭС регистрируется только одна линия Rh3d, принадлежащая состоянию Rh¹⁺ и характеризующаяся энергией

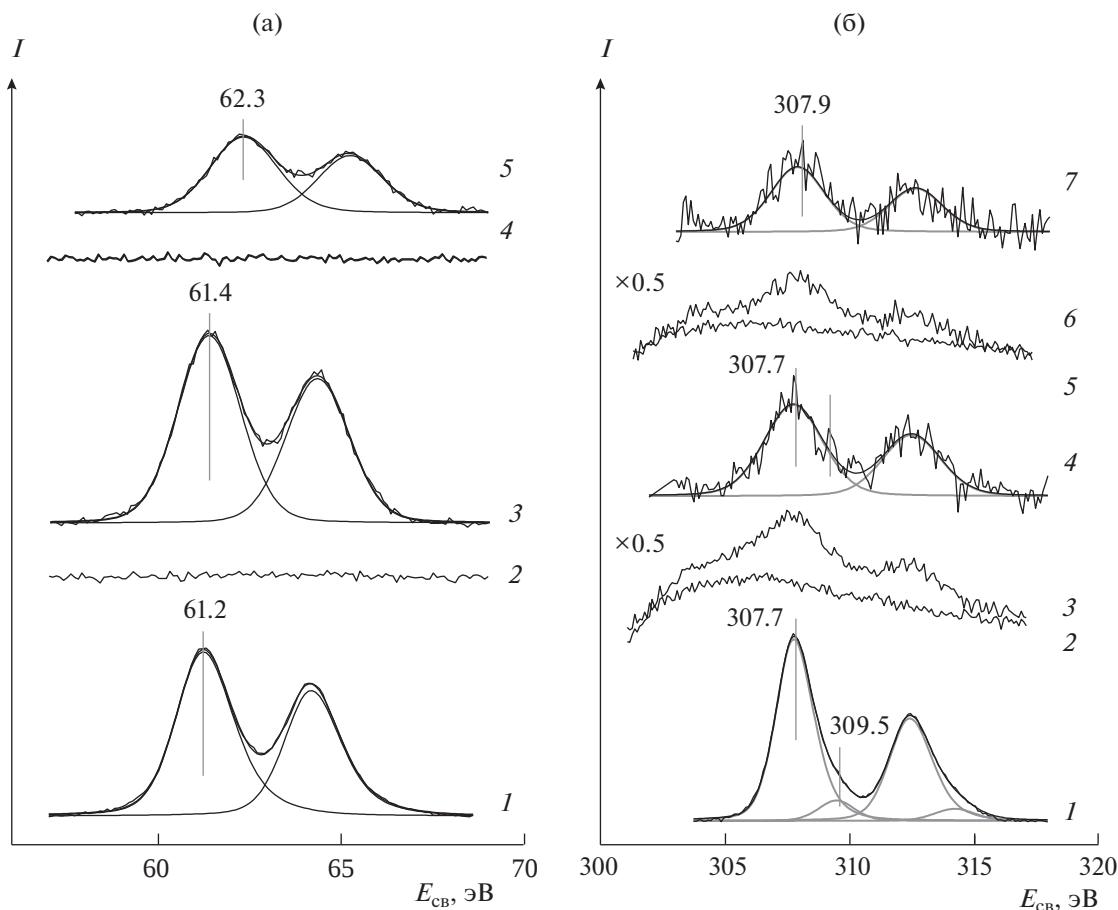


Рис. 4. а – Спектры РФЭС в регионе $\text{Ir}4f$ комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ в исходном состоянии (1) и в составе образцов моноцентровых катализаторов, приготовленных на носителях $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ (3) и $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$ (5). Спектры 2 и 4 записаны для пластинок $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ (2) и $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$ (4) с нанесенным на их поверхность линкером. б – Спектры РФЭС в регионе $\text{Rh}3d$ комплекса $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ в исходном состоянии (1) и в составе образцов моноцентровых катализаторов, приготовленных на носителях $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ (3, 4) и $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$ (6, 7). Спектры 4 и 7 получены после вычитания фоновых линий, зарегистрированных для пластинок $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ (2) и $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$ (5) с нанесенным на их поверхность линкером.

связи $E_{\text{св}}(\text{Rh}3d_{5/2}) = 307.7\text{--}307.9$ эВ (рис. 4б, спектры 4 и 7). Концентрация комплекса родия, достигаемая на поверхности носителя, которая оценивается атомным отношением $[\text{Rh}]/[\text{P}]$, т.е. долей линкеров, задействованных в связывании молекул комплекса, существенно ниже, чем при закреплении аналогичного комплекса иридия (табл. 3).

На рис. 5 представлены спектры РФЭС в регионе $\text{Cl}2p$ для комплексов Ir (рис. 5а) и Rh (рис. 5б) в исходном порошкообразном состоянии (спектр 1) и закрепленных на поверхности диоксида кремния через линкер (спектры 3 и 5). Значения энергий связи компонента $\text{Cl}2p_{3/2}$ и атомные отношения $[\text{Cl}]/[\text{Ir}]$ и $[\text{Cl}]/[\text{Rh}]$ приведены в табл. 4. В свободном комплексе $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ величина $E_{\text{св}}(\text{Cl}2p_{3/2}) = 198.1$ эВ (рис. 5а, спектр 1) соответствует односвязной координации анионов хлорид-ионов: в зависимости от донорно-акцепторных свойств остальных лигандов в комплексах Ir^{1+}

она варьирует в диапазоне от 197.7 до 198.4 эВ [52]. Ранее нами при исследовании адсорбции $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ на высокоориентированном пиролитическом графите (ВОПГ) было обнаружено, что линия $\text{Cl}2p_{3/2}$ иона Cl^- с односвязной координацией монотонно смещается по мере заполнения поверхности ВОПГ от 197.7 до 198.2 эВ [40]. Атомное отношение $[\text{Cl}]/[\text{Ir}]$, рассчитанное из интенсивностей фотоэмиссионных линий $\text{Cl}2p$ и $\text{Ir}4f$, близко к ожидаемому из стехиометрии комплекса (табл. 4). После закрепления $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ значительных изменений в регионе $\text{Cl}2p$ не происходит (рис. 5а, спектры 3, 5, табл. 4). Энергия связи $E_{\text{св}}(\text{Cl}2p_{3/2})$ в комплексе на носителе с естественным оксидным слоем остается практически такой же, тогда как на носителе $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ она уменьшается на ~ 0.5 эВ. Как следует из атомных отношений, приведенных в табл. 4,

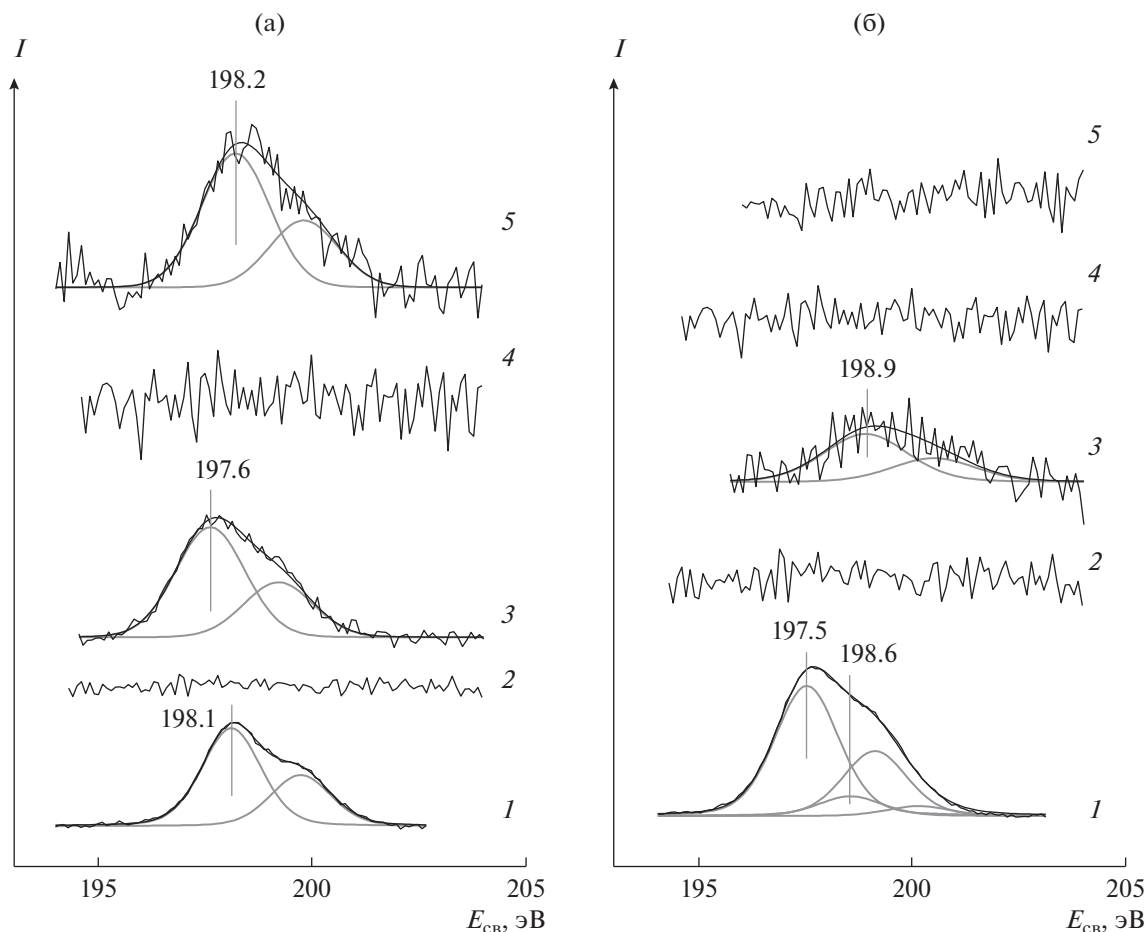


Рис. 5. Спектры РФЭС в регионе $\text{Cl}2p$ комплексов $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ (а) и $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ (б) в исходном состоянии (1) и в составе образцов моноцентровых катализаторов, нанесенных на $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ (3) и $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$ (5). Спектры 2 и 4 записаны для пластинок $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ (2) и $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$ (4) с нанесенным на их поверхность линкером.

хлор после иммобилизации данного комплекса на носителе из системы не уходит.

Спектр исходного комплекса $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ описывается двумя дублетными линиями с энергиями связи компонента $\text{Cl}2p_{3/2}$, равными 197.5 и 198.6 эВ (рис. 5б, спектр 1). Линия с меньшей энергией связи и большей интенсивностью при-

надлежит односвязно координированным ионам Cl^- [52, 53]. Отнесение второй дублетной линии носит дискуссионный характер. Можно предположить, что часть ионов Cl^- помимо координационной связи с катионом Rh^+ дополнительно образует водородную связь с молекулами воды, которые присутствуют в качестве примеси в анализируемом

Таблица 4. Энергии связи линий $\text{Cl}2p_{3/2}$ и атомные отношения $[\text{Cl}]/[\text{Ir}]$ и $[\text{Cl}]/[\text{Rh}]$, определенные для комплексов $[\text{M}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ в исходных состояниях и нанесенных на Si-SiO_2

Образец	$E_{\text{св}}(\text{Cl}2p_{3/2})$, эВ	$[\text{Cl}]/[\text{Ir}]$, $[\text{Cl}]/[\text{Rh}]$
$[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$	198.1	0.95
$\text{Ir}/\text{L}(\text{P})/\text{ox}$	197.6	1.14
$\text{Ir}/\text{L}(\text{P})/\text{nat}$	198.2	1.35
$[\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$	198.1	0.09
	199.4	0.83
$\text{Rh}/\text{L}(\text{P})/\text{ox}$	198.9	0.41
$\text{Rh}/\text{L}(\text{P})/\text{nat}$	линия $\text{Cl}2p$ отсутствует	0.00

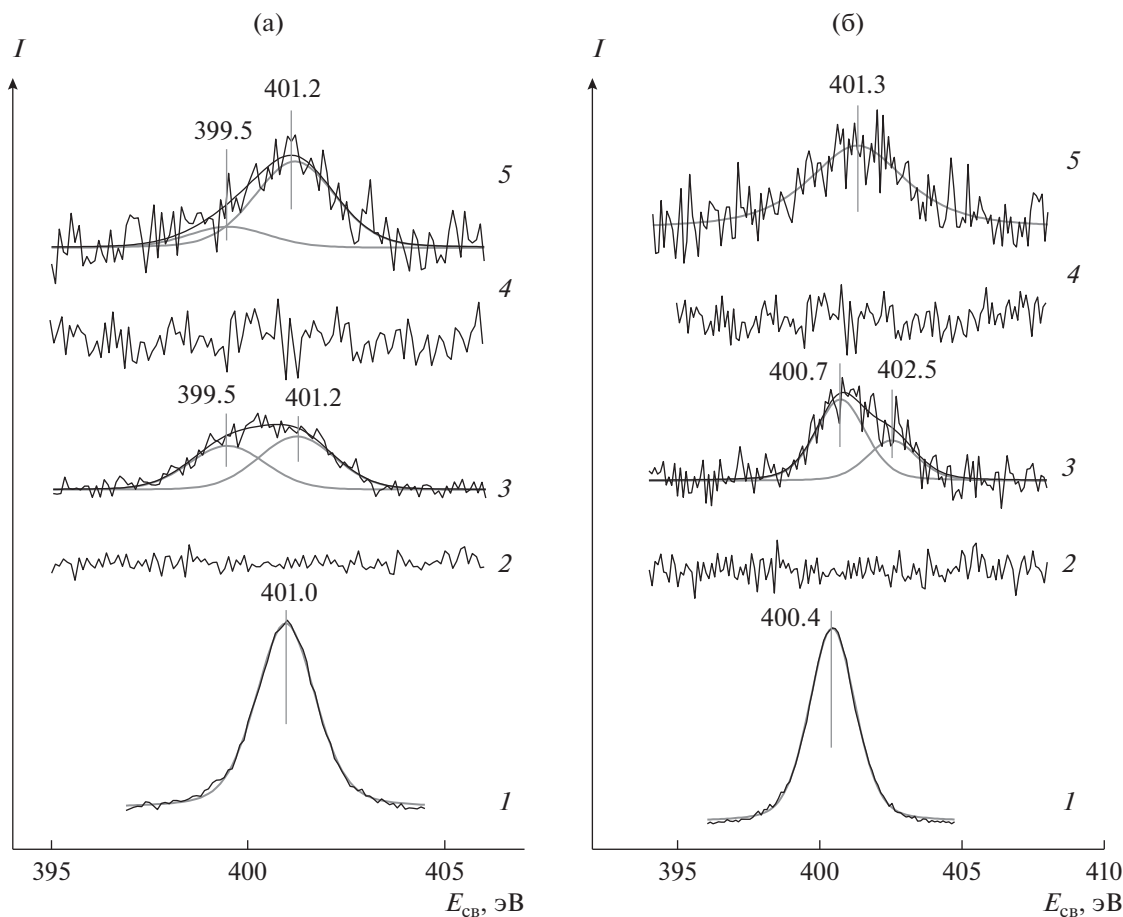


Рис. 6. Спектры РФЭС в регионе N1s комплексов $[Ir(COD)(IMes)Cl]$ (а) и $[Rh(COD)(IMes)Cl]$ (б) в исходном состоянии (1) и в составе образцов моноцентровых катализаторов, нанесенных на Si-SiO₂(ox) (3) и Si-SiO₂(nat) (5). Спектры 2 и 4 записаны для пластинок Si-SiO₂(ox) (2) и Si-SiO₂(nat) (4) с нанесенным на их поверхность линкером.

порошкообразном образце. В пользу этого свидетельствует наблюдаемая в спектре линия O1s (~532 эВ). Образование водородных связей с участием ионов Cl⁻ приводит к оттягиванию электронной плотности от атома хлора и, соответственно, к увеличению энергии связи $E_{CB}(Cl2p_{3/2})$ [53]. Принимая во внимание наличие в регионе Rh3d линии с $E_{CB}(Rh3d_{5/2}) = 309.5$ эВ, которая отвечает родию в степени окисления Rh²⁺, а также тот факт, что $E_{CB}(Cl2p_{3/2})$ координированного Cl⁻-иона возрастает с увеличением заряда центрального иона, можно предположить, что вторая линия Cl2p в спектре РФЭС принадлежит Cl⁻-ионам, координированным катионами Rh²⁺ [38, 52].

При иммобилизации комплекса $[Rh(COD)(IMes)Cl]$ на пластинке Si-SiO₂(ox) теряется более половины исходного хлора (рис. 5б, спектр 3, табл. 4). При этом линия Cl2p_{3/2} приобретает энергию связи, которая существенно больше (198.9 эВ), чем у односвязного Cl⁻ в исходном комплексе. Возможно, при закреплении ком-

плекса происходит отщепление иона хлора с последующей его адсорбцией на поверхности носителя или связыванием фрагментом молекулы линкера. В работе [54] сообщалось, что адсорбированные на поверхности TiO₂(110) Cl⁻-ионы, образующиеся в результате диссоциации комплекса $[Rh_2(CO)_4(\mu^2-Cl)_2]$, имеют $E_{CB}(Cl2p_{3/2}) = 198.3$ эВ, что сопоставимо с величиной, полученной в нашем случае. В РФЭС комплексов родия и других металлов внешнесферные хлорид-ионы характеризуются линией Cl2p с энергией связи $E_{CB}(Cl2p_{3/2}) \leq 198.4$ эВ [52]. При закреплении комплекса на L(P)/Si-SiO₂(nat) хлор не обнаруживается.

На рис. 6 показаны РФЭС спектры в регионе N1s для комплексов $[Ir(COD)(IMes)Cl]$ (рис. 6а) и $[Rh(COD)(IMes)Cl]$ (рис. 6б). Значения энергии связи $E_{CB}(N1s)$ и атомные отношения $[N]/[Ir]$ и $[N]/[Rh]$ приведены в табл. 5. В исходном состоянии комплексы характеризуются одной симметричной линией с энергией связи 401.0 (рис. 6а, спектр 1) и 400.4 эВ (рис. 6б, спектр 1), что свиде-

Таблица 5. Энергии связи линий N1s и атомные отношения [N]/[Ir] и [N]/[Rh], определенные для комплексов [Ir(COD)(IMes)Cl] и [Rh(COD)(IMes)Cl] в исходном состоянии и нанесенных на Si-SiO₂

Образец	$E_{\text{св}}(\text{N1s}), \text{эВ}$	[N]/[Ir], [N]/[Rh]
[Ir(COD)(IMes)Cl]	401.0	2.16
Ir/L(P)/ox	399.5	0.60
	401.2	0.72
Ir/L(P)/nat	399.5	0.32
	401.2	1.30
[Rh(COD)(IMes)Cl]	400.4	1.80
Rh/L(P)/ox	400.7	3.28
	402.5	1.63
Rh/L(P)/nat	401.3	7.87

тельствует о равноценности атомов азота в имидазольном фрагменте в полном соответствии со строением молекулы комплекса (рис. 1). Близкое значение $E_{\text{св}}(\text{N1s}) = 401.1 \text{ эВ}$ было получено для производных имидазола, адсорбированных на поверхности золота [55]. Атомное отношение [N]/[Ir] в исходных комплексах близко к стехиометрическому значению 2 (табл. 5).

При закреплении комплекса иридия на носителе в спектре N1s происходят существенные изменения. В этом случае исходная линия (401.0 эВ) расщепляется с появлением дополнительной компоненты с энергией связи 399.5 эВ (рис. 6а, спектры 3, 5). Такой результат можно объяснить, предположив, что, либо атомы азота у лиганда IMes становятся неэквивалентными, либо в дополнение к молекулам IMes, координированным к центральному иону обычным способом, в системе появляются молекулы с иным характером связывания. Общее атомное отношение [N]/[Ir] при этом уменьшается в ~1.3–1.6 раз по сравнению с исходным комплексом (табл. 5). По-видимому, в процессе нанесения комплекса у части молекул происходит отщепление N-содержащего лиганда с удалением его из системы.

При закреплении комплекса родия спектр в регионе N1s также изменяется (рис. 6б, спектры 3, 5). В образце Rh/L(P)/ox исходная линия расщепляется на две с энергиями связи 400.7 и 402.5 эВ (рис. 6б, спектр 3), тогда как в образце Rh/L(P)/nat линия уширяется и смещается на ~1 эВ в направлении больших энергий связи (рис. 6б, спектр 5). Наиболее существенным (и неожиданным) изменением в спектре N1s является многократное увеличение атомного отношения [N]/[Rh] (табл. 5), которое, по-видимому, связано с разложением значительной части молекул комплекса в процессе его нанесения и последующей адсорбцией об-

разующихся при этом N-содержащих фрагментов на поверхности носителя.

Каталитическая активность модельных моноцентровых систем

Каталитические свойства иммобилизованных соединений тестировались в газофазном гидрировании пропена параводородом (п-Н₂). В этих экспериментах гидрирование проводили в сильном магнитном поле ЯМР-спектрометра 7.1 Тл (протокол PASADENA – parahydrogen and synthesis allow dramatic enhancement of nuclear alignment [56]) при температуре до 120°C и атмосферном давлении. Пластинку с катализатором помещали модифицированной стороной вверх на дно стандартной 10-мм ЯМР-ампулы. Поток смеси реагентов (пропен/п-Н₂ в соотношении 1/4) подавали на поверхность пластинки через стеклянный капилляр, расположенный над ней на расстоянии ~2–3 мм. Спектры ЯМР ¹H реакционной смеси, демонстрирующие эффект индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ), записывали с использованием стандартной одноимпульсной последовательности с 45° регистрирующим импульсом; спектры ЯМР ¹H в тепловом равновесии – с 90° регистрирующим импульсом.

При температуре 120°C синтезированные иммобилизованные системы проявили каталитическую активность, что устанавливается благодаря появлению в спектрах ЯМР ¹H сигналов пропана (рис. 7). Видно, что активность у всех изученных образцов невысока, в частности, конверсия пропена в пропан не превышала 1%. По всей видимости, это связано с тем, что число активных центров в образцах, нанесенных на плоскую поверхность пластинок Si-SiO₂ и, соответственно, принимающих участие в реакции, крайне мало. Регистрация спектров ЯМР ¹H при скорости потока реагента 2.2 мл/с показала наличие характерных противофазных сигналов эффекта PASADENA (рис. 7). Наличие сигналов ИППЯ указывает на наличие парного присоединения молекулярного водорода в ходе гидрирования пропена на изученных катализаторах. Следует отметить, что в условиях теплового равновесия из-за небольшой конверсии пропена (менее 1%) сигналы от продуктов в спектрах ЯМР ¹H имеют низкую интенсивность, что осложняет точное определение усиления сигнала ЯМР (УС). Дополнительно УС занижается из-за присутствия в пропене примеси пропана, так как происходит завышение интенсивности равновесного сигнала группы CH₃ пропана, образовавшегося в реакции. Таким образом, реальная величина УС намного больше. Усиления сигнала ЯМР, рассчитанные для CH₃-группы пропана, представлены в табл. 6.

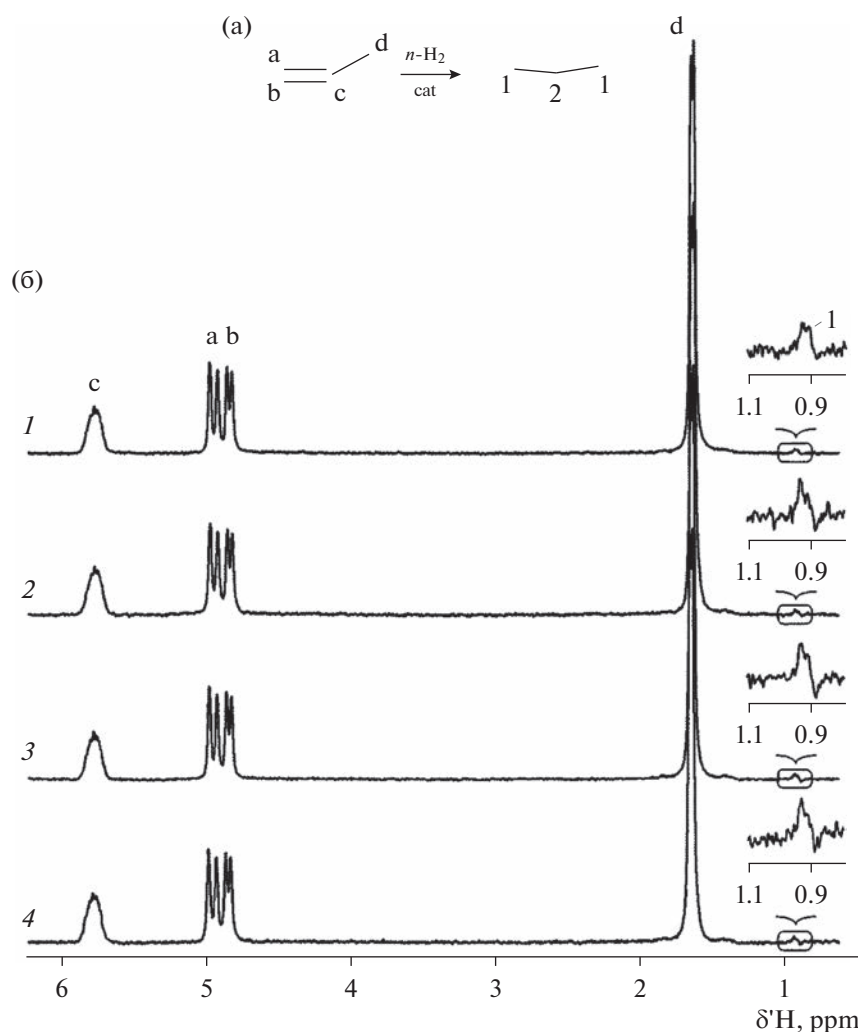


Рис. 7. а – Схема реакции гидрирования пропена. б – Спектры ЯМР ¹H реакционной смеси, полученной при гидрировании пропена параводородом (n-H₂) на модельных катализаторах Ir/L(P)/ox (1), Ir/L(P)/nat (2), Rh/L(P)/ox (3), Rh/L(P)/nat (4). Все эксперименты проводили при 120°C, потоке газовой смеси 2.2 мл/с и атмосферном давлении.

Представляло интерес сравнить активности, демонстрируемые исследуемыми катализаторами в реакции гидрирования пропена. Чтобы произвести такое сравнение, для каждого образца катализатора необходимо оценить две величины, од-

на из которых линейно зависит от скорости реакции, а другая задается концентрацией активных центров Ir⁺ или Rh⁺, участвующих в реакции. В нашем случае в качестве первой величины можно использовать интенсивность усиленного сигнала

Таблица 6. Оценка эффективности каталитического действия образцов модельных моноцентровых катализаторов в реакции гидрирования пропена параводородом

Образец	УС	Интенсивность усиленного сигнала ЯМР, отн. ед.	[M]/[Si-O]	Эффективность, отн. ед.
Ir/L(P)/ox	~5	34000	0.233	0.15×10^6
Ir/L(P)/nat	20 ± 5	83000	0.0364	2.3×10^6
Rh/L(P)/ox	15 ± 5	93000	0.0136	6.8×10^6
Rh/L(P)/nat	20 ± 5	57000	0.0072	7.9×10^6

ЯМР (интенсивность сигнала ИППЯ) в условиях стационарного протекания реакции. Концентрацию активных центров можно найти из данных РФЭС, рассчитав атомные отношения $[M]/[Si-O]$, где $M = Ir$ или Rh , а $[Si-O]$ отвечает атомам кремния в составе носителя $Si-SiO_2(ox)$ или $Si-SiO_2(nat)$. Отношение интенсивности усиленного сигнала ЯМР к величине $[M]/[Si-O]$ было определено как эффективность действия катализатора в реакции гидрирования пропена параводородом, которая, по нашему мнению, должна коррелировать с активностью катализаторов. Рассчитанные из экспериментальных данных эффективности приведены в табл. 6. Видно, что исследованные в работе катализаторы могут быть выстроены в следующий ряд в соответствии с демонстрируемой ими активностью: $Rh/L(P)/nat > Rh/L(P)/ox > Ir/L(P)/nat \gg Ir/L(P)/ox$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее значимый результат настоящей работы, по нашему мнению, состоит в успешном синтезе модельных моноцентровых катализаторов на основе металлокомплексов, иммобилизованных на плоской поверхности кремниевых пластинок, покрытых слоем SiO_2 . Модельные системы, приготовленные на таких планарных носителях, широко используются в исследованиях, выполненных спектральными методами (РФЭС) [23], поскольку, в отличие от пористых носителей, для них можно добиться в зоне, доступной для анализа, высокой локальной концентрации активного компонента, роль которого в данном случае выполняет комплекс $Ir(I)$ или $Rh(I)$. Вместе с тем существенный недостаток таких систем — их низкая активность, обусловленная небольшим общим содержанием активных центров, участвующих в катализе. В этой связи демонстрация модельными образцами, полученными в настоящей работе, активности в реакции гидрирования пропена, хоть и относительно невысокой, также представляет важный результат и указывает на правомочность их использования для изучения механизма действия моноцентровых катализаторов с применением физико-химических методов, для которых они являются удобными объектами исследования.

Синтез привитых катализаторов выполнялся в два этапа: первый — на поверхности носителя закрепляли молекулу 2-(дифенилфосфино)этилтриэтоксилана, и второй — к образованной таким образом линкерной цепи координировали молекулу металлокомплекса. В многочисленных работах показано, что при взаимодействии молекул, содержащих группы типа $-Si(OR)_n$, с поверхностью диоксида кремния происходит отщепление OR -групп, сопровождаемое присоединением оставшейся части молекулы через атом кремния к

поверхности SiO_2 [16, 18, 35]. В зарегистрированных нами спектрах РФЭС этот процесс отражается в появлении в регионе $Si2p$ дополнительной линии, которая была отнесена к атомам кремния, принадлежавшим первоначально молекуле линкера и сохранившим после закрепления связь с фрагментом $Ph_2P-(CH_2)_2-$ (рис. 2). Вопрос о том, каким образом осуществляется присоединение металлокомплекса к системам $L(P)/SiO_2$, является более сложным. Очевидно, что данных настоящей работы недостаточно, чтобы дать на него исчерпывающий ответ. Для этого требуется проведение дополнительных исследований с привлечением других методов. Тем не менее полученные здесь результаты исследования методом РФЭС позволяют сделать некоторые важные предварительные заключения.

Наиболее ожидаемо, что металлокомплекс присоединяется путем образования связи между центральным атомом и фосфором Ph_2P -группы линкерной цепи благодаря высокой склонности последней к комплексообразованию с $Rh(I)$ и $Ir(I)$. Судя по спектрам РФЭС в регионах $Ir4f$ (рис. 4) и $Rh3d$ (рис. 5), степень окисления (заряд катиона металла) при этом не изменяется. Обратимся к рис. 3 и сравним спектры $P2p$, описывающие фосфор в составе линкерной цепи до и после присоединения к ней металлокомплекса. В спектрах образцов $Ir/L(P)/ox$ (рис. 3а, спектр 3) и $Ir/L(P)/nat$ (рис. 3б, спектр 3), как и в спектрах $L(P)/ox$ (рис. 3а, спектр 2) и $L(P)/nat$ (рис. 3б, спектр 2), по-прежнему проявляется слабая линия некоординированной Ph_2P -группы ($E_{св} \approx 130-130.5$ эВ). Наблюдаемые для данной линии небольшие изменения в энергии связи, происходящие при присоединении комплекса, скорее всего, вызваны невысокой точностью определения $E_{св}$ ввиду малой интенсивности линии, нежели изменением химического состояния группы Ph_2P . У другой, более интенсивной, линии, отнесенной к группам $Ph_2P=O$, $E_{св}(P2p_{3/2})$ уменьшается на 0.4 эВ в образце $Ir/L(P)/ox$ и возрастает на 0.4 эВ в $Ir/L(P)/nat$. При присоединении комплекса $Rh(I)$ линия несвязанной Ph_2P -группы исчезает, тогда как основная линия в спектре $P2p$ смещается на 0.3–0.4 эВ в направлении больших $E_{св}$ (рис. 3а и 3б, спектры 4). В работе [47], в которой был получен катализатор $Rh(I)$, иммобилизованный на Ph_2P -функционализированном МСМ-41, энергия связи линии $P2p_{3/2}$ Ph_2P -группы, входящей в состав координационной сферы, составляла 133.1 эВ, что на ~2 эВ выше, чем у молекул Ph_3P . При замещении в координационной сфере комплекса $[Rh(SpymMe_2)(CO)_2]$ ($SpymMe_2$ — 4,6-диметил-2-меркаптопиримидин) одной из молекул CO на Ph_2P -группу, привязанную к поверхности SiO_2 , принадлежащая последней линия $P2p_{3/2}$ приобретала значение энергии связи, равное 133.2 эВ [57].

Следует отметить, что у Ph_2P -групп, не координированных центральным ионом, $E_{\text{св}}$ имеет более низкое значение, 132.0 эВ. Примечательно, что значения $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) \sim 133.1\text{--}133.2$ эВ, полученные в работах [47, 57] для координированных катионом родия Ph_2P -групп, практически совпадают с величинами, измеренными в настоящей работе для трех из четырех образцов (133.2–133.3 эВ), что подтверждает образование в них связи между атомом фосфора в Ph_2P -группе и катионом Ir^+ или Rh^+ .

Как было отмечено выше, в образцах $\text{L(P)}/\text{ox}$ и $\text{L(P)}/\text{nat}$ большая часть фосфора имеет дополнительную связь с атомом кислорода, т.е. фактически в состав линкерной цепи входит группа $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$. Ввиду того, что молекулы металлокомплекса закрепляются далеко не на всех линкерных цепях, фосфор присутствует на поверхности носителя в двух различных состояниях, в виде групп $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ и в виде координированных катионом металла групп Ph_2P . Поскольку энергии связи $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2})$ этих двух состояний мало отличаются друг от друга, в спектрах $\text{P}2p$ регистрируется одна линия. Из-за того, что данная линия является суперпозицией двух близко расположенных линий, отвечающих разным состояниям фосфора, ее полная ширина на половине высоты (ПШПВ) в образцах с нанесенными комплексами (кроме $\text{Ir}/\text{L(P)}/\text{ox}$) заметно выше, чем у образцов с привитой линкерной цепью, но не имеющей связи с комплексом (табл. 2, 3). Для образца $\text{Ir}/\text{L(P)}/\text{ox}$, у которого, в отличие от ситуации с тремя остальными образцами с закрепленными комплексами, ПШПВ($\text{P}2p_{3/2}$) остается почти такой же, как и у предшественника, $\text{L(P)}/\text{ox}$. По-видимому, в этом случае энергии связи $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2})$ групп $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ и $\text{Ph}_2\text{P} \rightarrow \text{M}$ практически совпадают.

Ожидается, что вхождение Ph_2P -группы в состав координационной сферы должно вызывать замещение в ней какого-то исходного лиганда. Поскольку после присоединения комплексов Rh(I) линия $\text{Cl}2p$ в спектре образца $\text{Rh}/\text{L(P)}/\text{nat}$ полностью исчезает, а в спектре $\text{Rh}/\text{L(P)}/\text{ox}$ ее интенсивность значительно уменьшается (рис. 6б, табл. 4), можно предположить, что в данных образцах замещается ион Cl^- . Подобное вытеснение Cl^- из координационной сферы комплексов родия группами $\text{Ph}_2\text{P}-$ и $\text{R}_2\text{P}-$, входящими в состав линкерных цепей, иммобилизованных на твердых носителях, наблюдали в работах [47, 48, 58]. Можно предположить, что хлор удаляется в виде молекулы HCl , которая образуется в результате соединения Cl^- с протоном гидроксильной группы на поверхности SiO_2 . В работе [40] было высказано предположение, что подобное превращение — образование HCl в реакции ионов Cl^- в составе комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ с поверхностными гидроксиль-

ными группами — происходит при термическом разложении комплекса, нанесенного на поверхность ВОПГ.

В образцах с закрепленным комплексом Ir(I) хлор сохраняется (рис. 6а, табл. 4). Наблюдение в спектрах РФЭС линий $\text{Cl}2p$ не исключает возможности замещения Cl^- из координационной сферы на Ph_2P -группу при условии, что хлор при этом из системы не уходит, а остается в виде внешнесферного иона. Согласно данным, приведенным в обзоре [52], энергия связи $E_{\text{св}}(\text{Cl}2p_{3/2})$ для внешнесферного иона Cl^- в металлокомплексах не превышает 198.4 эВ, и, следовательно, близка к величинам, характерным для односвязного лиганда Cl^- . Фиксируемые в нашем случае изменения в положении линии $\text{Cl}2p$ при иммобилизации комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ (табл. 4) позволяют допустить возможный выход ионов Cl^- из координационной сферы с локализацией в непосредственной близости от молекулы комплекса (во внешней сфере).

На основании изменений, происходящих в спектрах региона $\text{N}1s$ как с энергиями связи $E_{\text{св}}(\text{N}1s)$, так и с атомными отношениями $[\text{N}]/[\text{Ir}]$ (табл. 5, рис. 7), другим возможным вариантом координации Ph_2P -группы может быть положение, которое в исходном комплексе занимает IMes . Действительно, при закреплении комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ на линкерной цепи теряется значительная часть азота (20–35%), которая может происходить вследствие отщепления IMes -лиганда с уходом какой-то его части из системы в процессе синтеза. Кроме того, единственная линия $\text{N}1s$ в исходном комплексе расщепляется на две. Можно предположить, например, что IMes , сохранившийся в составе образцов, выходя из координационной сферы комплекса, адсорбируется на поверхности носителя.

Как уже было сказано выше, при нанесении комплекса $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ наиболее вероятным является замещение Ph_2P -группой иона Cl^- в координационной сфере центрального иона Rh^+ . При этом в спектрах $\text{N}1s$ наблюдается значительное превышение атомного отношения $[\text{N}]/[\text{Rh}]$ над стехиометрической величиной. В этом случае также можно предположить, что происходит разложение части комплексов с отщеплением IMes , который далее адсорбируется на поверхности модифицированного носителя. Тем не менее, это не является основанием считать, что в координационной сфере закрепленных комплексов IMes отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнен синтез образцов модельных моноцентровых катализаторов на основе комплексов $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ и

[Rh(COD)(IMes)Cl], иммобилизованных с помощью Ph₂P-содержащих линкерных цепей на плоской поверхности кремниевых пластинок, покрытых слоем диоксида SiO₂. Два типа пластинок было использовано в качестве носителей: пластинки первого типа, Si-SiO₂(ox), были покрыты пленкой диоксида кремния толщиной ~300 нм, пластинки второго типа, Si-SiO₂(nat), содержали на своей поверхности тонкий слой естественного диоксида (~1–3 нм). С помощью метода РФЭС было показано, что взаимодействие пластинок обоого типа с 2-(дифенилфосфино)этилтриэтоксисиланом приводит к закреплению на их поверхности линкерных цепей, оканчивающихся фосфорсодержащими группами Ph₂P и Ph₂P=O. Более высокая концентрация линкерных цепей достигается на пластинках с толстой пленкой диоксида кремния. Фосфорсодержащие группы выступают центрами присоединения комплексов Ir(I) и Rh(I). Согласно данным, полученным из спектров РФЭС, заряд центрального иона в комплексах при этом не меняется. Из рассчитанных по спектрам РФЭС атомных отношений [Ir]/[P] и [Rh]/[P] следует, что доля цепей, задействованных в связывании, составляет ~10–25% для комплекса Ir и ~5–10% для комплекса Rh. Иммобилизация комплексов более эффективно происходит на носителях Si-SiO₂(ox). Наиболее вероятно, что связывание молекулы комплекса с линкерной цепью осуществляется в результате замещения в координационной сфере лиганда Cl[–] на группу Ph₂P. Все приготовленные образцы катализаторов оказались активными в реакции газофазного гидрирования пропена параводородом. Ряд активности катализаторов: Rh/L(P)/nat > Rh/L(P)/ox > Ir/L(P)/nat ≥ Ir/L(P)/ox.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез катализаторов и их исследование методом РФЭС выполнены при финансовой поддержке РНФ (проект 19-13-00172-П). Изучение каталитической активности осуществлено при финансовой поддержке со стороны Министерства науки и высшего образования РФ (базовое бюджетное финансирование МТЦ СО РАН, АААА-А21-121012290043-3).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” (рентгеновский фотоэлектронный спектрометр SPECS). Авторы выражают благодарность О.Е. Терещенко (ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск) за предоставленные для исследований кремниевые пластинки.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crabtree R. // Acc. Chem. Res. 1979. V. 12. P. 331–337.
2. Hillier A.C., Lee H.M., Stevens E.D., Nolan S.P. // Organometallics. 2001 V. 20. P. 4246.
3. Vazquez-Serrano L.D., Owens B.T., Buriak J.M. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 2786.
4. Church T.L., Andersson P.G. // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. P. 513.
5. Yermakov Y.I. // Catal. Rev.: Sci. Eng. 1976. V. 13. P. 77.
6. Copéret C., Comas-Vives A., Conley M.P., Estes D.P., Fedorov A., Mougel V., Nagae H., Núñez-Zarur F., Zhizhko P.A. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 323.
7. Meyer T.Y., Woerpel K.A., Novak B.M., Bergman R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10290.
8. Uzun A., Ortalan V., Browning N.D., Gates B.C. // J. Catal. 2010. V. 269. P. 318.
9. Héroguel F., Gebert D., Detwiler M.D., Zemlyanov D.Y., Baudouin D., Copéret C. // J. Catal. 2014. V. 316. P. 260.
10. Rimoldi M., Fodor D., van Bokhoven J.A., Mezzetti A. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 4575.
11. Помогайло А.Д., Калинина К.С., Голубева Н.Д., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Кнерельман Е.И., Протасова С.Г., Ионов А.М. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 704. (Pomogailo A.D., Kalinina K.S., Golubeva N.D., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Knerel'man E.I., Protasova S.G., Ionov A.M. // Kinet. Catal. 2015. V. 56. P. 694.)
12. Rimoldi M., Mezzetti A. // Helv. Chim. Acta. 2016. V. 99. P. 908.
13. Zhang J.-F., Zhong R., Zhou Q., Hong X., Huang S., Cui H.-Z., Hou X.-F. // ChemCatChem. 2017. V. 9. P. 2496.
14. Syed Z.H., Kaphan D.M., Perras F.A., Pruski M., Ferrandon M.S., Wegener E.C., Celik G., Wen J., Liu C., Dogan F., Goldberg K.I., Delferro M. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 6325.
15. Balcar H., Čejka J., Sedláček J., Svoboda J., Zedník J., Bastl Z., Bosáček V., Vohlídal J. // J. Molec. Catal. A: Chem. 2003. V. 203. P. 287.
16. Reinhard S., Šoba P., Rominger F., Blümel J. // Adv. Synth. Catal. 2003. V. 345. P. 589.
17. Koptug I.V., Kovtunov K.V., Burt S.R., Anwar M.S., Hilty C., Han S.-I., Pines A., Sagdeev R.Z. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 5580.
18. Arshadi M., Ghiaci M. // Appl. Cat. A: Gen. 2011. V. 399. P. 75.
19. Skovpin I.V., Zhivonitko V.V., Koptug I.V. // Appl. Magn. Reson. 2011. V. 41. P. 393.
20. Skovpin I.V., Zhivonitko V.V., Kaptein R., Koptug I.V. // Appl. Magn. Reson. 2013. V. 44. P. 289.

21. Квон Р.И., Нартова А.В., Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И. // Ж. структ. хим. 2023. Т. 64. С. 106142. (Kvon R.I., Nartova A.V., Kovtunova L.M., Bukhtiyarov V.I. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. P. 270.)
22. Skovpin I.V., Kovtunova L.M., Nartova A.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I., Koptug I.V. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. P. 3247.
23. Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвирин И.П., Васадзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А., и др. // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 885. (Ananikov V.P., Khemchyan L.L., Ivanova Yu.V., Bukhtiyarov V.I., Sorokin A.M., Prosvirin I.P., Vatsadze S.Z., Medved'ko A.V., Nuriev V.N., Dilman A.D., Levin V.V., Koptug I.V., Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Likholobov V.A. et al. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 885.)
24. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Саланов А.Н., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 1. С. 20. (Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Salanov A.N., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2023. V. 64. P. 78.)
25. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. С. 336. (Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2023. V. 64. P. 320.)
26. Stepina N.P., Ishchenko D.V., Golyashov V.A., Bazhenov A.O., Goldyreva E.S., Akhundov I.O., Tarasov A.S., Kokh K.A., Tereshchenko O.E. // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. P. 7255.
27. Barskiy D.A., Kovtunov K.V., Koptug I.V., He P., Groome K.A., Best Q.A., Shi F., Goodson B.M., Shchepin R.V., Coffey A.M., Waddell K.W., Chekmenev E.Y. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 3322.
28. Huang J., Stevens E.D., Nolan S.P. // Organometallics. 2000. V. 19. P. 1194.
29. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Co, 1992.
30. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
31. Shallenberger J.R. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14. P. 693.
32. Bell F.G., Ley L. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 8383.
33. Furukawa K., Liu Y., Nakashima H., Gao D., Uchino K., Muraoka K., Tsuzuki H. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 725.
34. Finster J., Schulze D. // Phys. Stat. Sol. A. 1981. V. 68. P. 505.
35. Libertino S., Giannazzo F., Aiello V., Scandurra A., Sinatra F., Renis M., Fichera M. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 1965.
36. Uvdal K., Kariis H., Westermarck G., Wirde M., Gelius U., Persson I., Liedberg B. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 7189.
37. Morgan W.E., Stec W.J., Albridge R.G. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 926.
38. Неведов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. (Nefedov V.I. Rentgenoelektronnaya Spektroskopiya Khimicheskikh Soedinenii. Sprav. (X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Chemical Compounds. Handbook), Moscow, Khimiya, 1984.)
39. Crotti C., Farnetti E., Filipuzzi S., Stener M., Zangrandoc E., Moras P. // Dalton Trans. 2007. P. 133.
40. Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Kovtunova L.M., Bukhtiyarov V.I. // Surf. Interfaces. 2021. V. 25. P. 101176.
41. McFeely F.R., Kowalczyk S.P., Ley L., Cavell R.G., Pollak R.A., Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 5268.
42. Leiro J.A., Heinonen M.H., Laiho T., Batirev I.G. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 2003. V. 128. P. 205.
43. Uematsu T., Kawaelimi T., Saltho F., Miura M., Hashimoto H. // J. Mol. Catal. 1981. V. 12. P. 11.
44. Furlani C., Mattogno G., Polzonetti G., Sbrana G., Valentini G. // J. Catal. 1985. V. 94. P. 335.
45. Mukherjee D.K., Saha C.R. // J. Catal. 2002. V. 210. P. 255.
46. Zhou X.-S., Dong Z.-R., Zhang H.-M., Yan J.-W., Gao J.-X., Mao B.-W. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 6819.
47. He Y., Chen G., Kawi S., Wong S. // J. Porous Mater. 2009. V. 16. P. 721.
48. Zhou W., Li Y., He D. // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 377. P. 114.
49. Lazar A., George S.C., Jithesh P.R., Vinod C.P., Singh A.P. // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 513. P. 138.
50. Yang Y., Chang J.W., Rioux R.M. // J. Catal. 2018. V. 365. P. 43.
51. Горбунов Д.Н., Ненасьева М.В., Мацукевич Р.П., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Караханов Э.А. // Наногетерогенный катализ. 2021. Т. 6. С. 44. (Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Matsukevich R.P., Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Karakhanov E.A. // Petroleum Chem. 2021. V. 61. P. 688.)
52. Nefedov V.I. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 1977. V. 12. P. 459.
53. Ebner J.R., McFadden D.L., Tyler D.R., Walton R.A. // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 3014.
54. Evans J., Hayden B., Mosselmans F., Murray A. // Surf. Sci. 1994. V. 301. P. 61.
55. Siemeling U., Memczak H., Bruhn C., Vogel F., Träger F., Baio J.E., Weidner T. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 2986.
56. Bowers C.R., Weitekamp D.P. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5541.
57. Rojas S., Terreros P., Fierro J.L.G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 184. P. 19.
58. Zhao J., Zhang Y., Han J., Jiao Y. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 241. P. 238.

XPS Study of the Preparation of Single-Site Catalysts Based on Ir(I) and Rh(I) Complexes Immobilized on a SiO₂ Surface Using a P-Containing Linker

M. Yu. Smirnov^{1, *}, L. M. Kovtunova¹, A. V. Kalinkin¹,
I. V. Skovpin², I. V. Koptyug², and V. I. Bukhtiyarov¹

¹*Boriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
Acad. Lavrentiev pr., 5, Novosibirsk 630090 Russia*

²*International Tomography Center, Siberian Branch, Russian Academy
of Sciences, Institutskaya st., 3A, Novosibirsk 630090 Russia*

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

Samples of model single-site iridium and rhodium catalysts were synthesized by immobilization of complexes [Ir(COD)(IMes)Cl] and [Rh(COD)(IMes)Cl], where COD is cyclooctadiene-1,5 and IMes is 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene, on the surface of silicon dioxide modified with a linker containing diphenylphosphine group (Ph₂P). Silicon plates with a flat surface covered with a layer of natural oxide 1–3 nm thick, Si-SiO₂(nat), or with a specially grown SiO₂ film (~300 nm), Si-SiO₂(ox), were used as supports. The chemical compositions of the surface of the modified silicon plates and samples of model catalysts were characterized by XPS. Based on these XPS studies, a tentative conclusion was made about the coordination of immobilized complexes to the SiO₂ surface. Catalyst samples were tested in the gas-phase hydrogenation of propene with parahydrogen.

Keywords: Ir(I) and Rh(I) complexes, SiO₂, single-center catalysts, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), hydrogenation of propene with parahydrogen

УДК 544.473-039.63

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РУТЕНИЯ В СОСТАВЕ ТРЕХМАРШРУТНЫХ ПАЛЛАДИЙ-РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2023 г. Ю. В. Шубин^а, П. Е. Плюснин^а, Р. М. Кенжин^б, А. А. Ведягин^{б, *}^аФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия^бФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: vedyagin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Исследована возможность использования рутения в составе палладий-родиевых катализаторов, применяемых для нейтрализации отходящих газов автомобилей с бензиновыми двигателями. Термолиз нанесенного предшественника в окислительной и восстановительной средах приводит к формированию образцов с различной начальной каталитической активностью. Стабильность триметаллических систем сопоставлена в условиях форсированного термического старения с образцами сравнения аналогичного химического состава, но приготовленных механическим смешением монометаллических катализаторов. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что сплавные наночастицы более стабильны, а термолиз предшественника в восстановительной среде способствует более высокой начальной активности катализатора в окислении СО. По данным метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокая термическая стабильность триметаллических катализаторов обусловлена неизменным соотношением металлов на поверхности носителя в ходе каталитической реакции.

Ключевые слова: благородные металлы, комплексные соединения, наносплавы, форсированное термическое старение, трехмаршрутные катализаторы, Al_2O_3

DOI: 10.31857/S0453881123060163, **EDN:** KXCXBE

ВВЕДЕНИЕ

В связи с наблюдаемым стремительным ростом количества автомобилей с двигателями внутреннего сгорания в мировом масштабе поиск эффективных решений, направленных на нейтрализацию отходящих газов и снижение экологической нагрузки на атмосферу, приобретает особую важность и актуальность. Практически все современные автомобили оборудованы каталитическим блоком, основная задача которого — нейтрализация СО, несгоревших углеводородов и оксидов азота. В случае автомобилей с бензиновыми двигателями применяют так называемые трехмаршрутные катализаторы [1]. В их состав, как правило, входят платина или палладий, проявляющие высокую активность в реакциях окисления СО и углеводородов, и родий, главной функцией которого

является восстановление оксидов азота [2]. Следует отметить, что родий и палладий, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, достаточно быстро теряют свою активность в жестких условиях эксплуатации [3]. Известно, что монометаллические наночастицы палладия, нанесенные на оксид алюминия, мигрируют по поверхности носителя при повышенных температурах и агрегируют в более крупные частицы, обладающие значительно более низкой активностью. Для монометаллических родиевых катализаторов существует проблема диффузии ионов родия в объем носителя. При температурах около 900°C происходит локальный фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вблизи локализации ионов Rh^{3+} , что приводит к необратимой инкапсуляции родия. Перспективное решение данной проблемы — использование полиметаллических сплавных Pd–Rh–M-наночастиц, характеризующихся повышенной термической стабильностью [4], для синтеза которых наиболее подходит метод термолиза комплексных солей [5]. Следует отметить, что катализ нано-

Сокращения и обозначения: ФТС — форсированное термическое старение; T_{50} — температура достижения 50% конверсии СО; ДКС — двойной комплексной соли; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; $E_{\text{св}}$ — энергия связи.

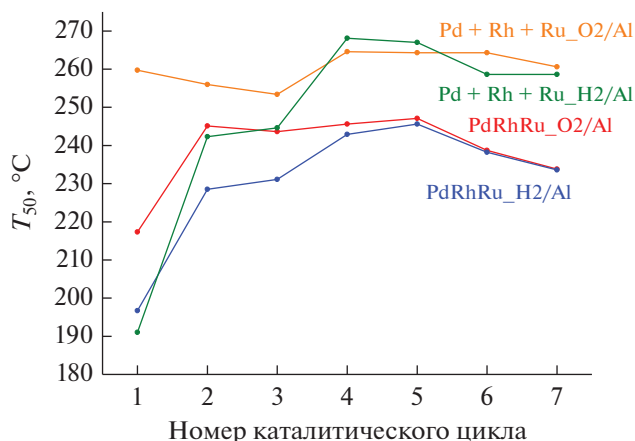


Рис. 1. Сопоставление значений T_{50} в каталитических циклах для исследуемых образцов.

частицами металлов является одним из наиболее активно развивающихся направлений [6].

С другой стороны, высокая стоимость родия постоянно мотивирует исследователей и производителей катализаторов на поиск путей снижения его содержания в составе каталитической композиции. В качестве альтернативного металла особое внимание привлекает рутений, цена на который в более чем 13 раз ниже, чем на родий. Однако эксплуатация рутенийсодержащих катализаторов при высоких температурах в окислительных условиях затруднена ввиду образования летучих оксидов RuO_x , что неминуемо приводит к уносу активного компонента реакционным потоком и потере каталитической активности [7]. Таким образом, целью настоящего исследования была оценка возможности стабилизации триметаллического Pd–Rh–Ru-катализатора за счет формирования сплавных наночастиц с заданным соотношением металлов (Pd : Rh : Ru = 2 : 1 : 1). Для этого применяли зарекомендовавший себя метод форсированного термического старения (ФТС) [4]. Для сопоставления сплавных катализаторов и образцов сравнения в качестве критерия активности использовали температуру достижения 50% конверсии CO (T_{50}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения твердого раствора двойной комплексной соли (ДКС) состава $[Rh(NH_3)_5Cl]_{0.5}[Ru(NH_3)_5Cl]_{0.5}[Pd(NO_2)_4]$ использовали водные растворы $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и $K_2[Pd(NO_2)_4]$. Методика синтеза подробно рассмотрена в работе [5]. Приготовление образцов катализаторов проводили по методике, описанной в [4]. Высушенные образ-

цы прокаливали в восстановительной атмосфере (5 об. % H_2 в He) в течение 1 ч при 400°C или на воздухе в течение 1 ч при 550°C. Суммарное содержание металлов (Pd, Rh, Ru) на носителе составляло 1.0 вес. %. Полученные образцы обозначены как PdRhRu_H2/Al и PdRhRu_O2/Al. В качестве образцов сравнения аналогичным образом готовили монометаллические Rh-, Ru- и Pd-образцы, которые затем механически смешивали. Суммарное содержание металлов также было 1.0 вес. %. Данные образцы обозначены как Pd + Rh + Ru_H2/Al и Pd + Rh + Ru_O2/Al.

Каталитические испытания проводили на установке проточного типа в условиях форсированного термического старения. Каждый образец был испытан в семи каталитических циклах с повышением конечной температуры от цикла к циклу. Подробное описание методики каталитического эксперимента приведено в [4].

Образцы после четвертого (600°C) и шестого (800°C) циклов были исследованы методом рентгеновской электронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре RHOIBOS 150 ("SPECS", Германия) с использованием излучения MgK_{α} двойного рентгеновского анода. Энергия пропускания спектрометра составляла 50 эВ. Концентрации элементов рассчитывали из интегральной площади пиков с учетом сечения фотоионизации и длины пробега электронов. Для учета подзарядки энергии связи отсчитывали относительно линии C1s с энергией связи $E_{св} = 284.6$ эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что для всех исследованных образцов наблюдается классическая S-образная форма кривых температурной зависимости конверсии CO в семи последовательных каталитических циклах. Значения T_{50} в этих циклах сопоставлены на рис. 1. Наибольшую начальную активность (цикл 1) демонстрируют образцы PdRhRu_H2/Al и Pd + Rh + Ru_H2/Al, полученные термолизом ДКС в восстановительной атмосфере. После первого и третьего циклов происходит ее снижение, а после пятого цикла она вновь повышается. Для образцов PdRhRu_O2/Al и Pd + Rh + Ru_O2/Al характерно стабильное поведение, однако их активность ниже. Заметим, что в последних циклах этот показатель для сплавных катализаторов PdRhRu_H2/Al и PdRhRu_O2/Al становится практически одинаковым.

Для изучения поверхностного состава Pd–Rh–Ru-наночастиц в катализаторах использовали метод РФЭС. Наибольший интерес представляли образцы после пятого и седьмого циклов каталити-

Таблица 1. Положения энергий связи и атомная концентрация металлов по данным РФЭС

Образец	T, °C	Энергия связи, эВ			Концентрация, ат. %		
		Pd3d _{5/2}	Rh3d _{5/2}	Ru3p _{3/2}	Pd	Rh	Ru
PdRhRu_H2/Al	600	336.6	308.9 310.2	461.1	0.11	0.052	0.031
	800	336.7	309.8	461.4	0.11	0.050	0.042
PdRhRu_O2/Al	600	336.8	309.4	460.5	0.10	0.091	0.041
	800	336.7	309.8	461.0	0.10	0.039	0.052
Pd + Rh + Ru_H2/Al	600	337.1	308.9	461.2	0.06	0.012	0.057
	800	336.9	309.7	461.1	0.05	0.031	0.041
Pd + Rh + Ru_O2/Al	600	337.0	308.6 309.7	460.6	0.06	0.048	0.062
	800	337.4	309.5	461.2	0.06	0.041	0.050

ческих испытаний. Результаты, представленные в табл. 1, позволяют заключить, что в случае сплавных катализаторов соотношение металлов на поверхности носителя существенно не меняется. Повышение активности образцов PdRhRu_H2/Al и PdRhRu_O2/Al после старения при 800°C можно объяснить увеличением поверхностной концентрации рутения. Низкая активность катализаторов Pd + Rh + Ru_H2/Al и Pd + Rh + Ru_O2/Al, полученных механическим смешиванием монометаллических образцов, вероятнее всего, обусловлена меньшей поверхностной концентрацией палладия, что, в свою очередь, может быть связано с формированием агломерированных частиц. Также следует отметить снижение концентрации рутения в этих образцах после прогрева при 800°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что рутений может быть эффективно использован в составе трехмаршрутных катализаторов, в том числе в качестве частичной замены родия. Для приготовления сплавных Pd–Rh–Ru-катализаторов, обладающих повышенной термической стабильностью, термолиз соли-предшественника (ДКС) наиболее предпочтительно проводить в восстановительной атмосфере. В случае катализаторов, полученных термолизом ДКС в окислительной среде, для достижения сопоставимой активности необходимо провести их термическое старение при 800°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект № АААА-А21-121011390054-1, и Института неорганической химии СО РАН, проект № 121031700315-2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N. // Catal. Today. 2003. V. 77. P. 419.
2. Shelef M., Graham G.W. // Catal. Rev. 2006. V. 36. P. 433.
3. Birgersson H., Boutonnet M., Jaras S., Eriksson L. // Top. Catal. 2004. V. 30. P. 433.
4. Vedyagin A.A., Shubin Y.V., Kenzhin R.M., Plyusnin P.E., Stoyanovskii V.O., Volodin A.M. // Top. Catal. 2018. V. 62. P. 305.
5. Kostin G.A., Plyusnin P.E., Filatov E.Y., Kuratieva N.V., Vedyagin A.A., Kal'nyi D.B. // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 217.
6. Зибарева И.В., Ведягин А.А., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 1. С. 3. (Zibareva I.V., Vedyagin A.A., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2014. V. 55. № 1. P. 1.)
7. Samed A.J., Yamamoto Y., Hidaka M., Hinokuma S., Machida M. // Catal. Commun. 2017. V. 91. P. 6.

Prospects of Using Ruthenium within the Composition of Three-Way Palladium–Rhodium Catalysts

Y. V. Shubin¹, P. E. Plyusnin¹, R. M. Kenzhin², and A. A. Vedyagin^{2, *}

¹*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, ave. Ac. Lavrentieva, 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Boreskov Institute of Catalysis, ave. Ac. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

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

The possibility of using ruthenium within the composition of palladium-rhodium catalysts used to neutralize the exhaust gases of vehicles with gasoline engines was investigated. Thermolysis of the supported precursor in oxidizing and reducing media leads to the formation of samples with different initial catalytic activity. Stability of trimetallic systems is compared under conditions of prompt thermal aging with reference samples of similar chemical composition, but obtained by mechanical mixing of monometallic catalysts. The obtained results allow one to conclude that the alloy nanoparticles are more stable, and the thermolysis of the precursor in the reducing medium contributes to a higher initial activity of the catalyst in the oxidation of CO. According to the X-ray photoelectron spectroscopy method, the high thermal stability of trimetallic catalysts is due to the constant ratio of metals on the surface of the support during the catalytic reaction.

Keywords: precious metals, complex compounds, nanoalloys, prompt thermal aging, three-way catalysts, Al₂O₃

УДК 544.473-039.63, 544.478.13

ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫХ УНВ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

© 2023 г. Г. Б. Веселов^а, Д. М. Шивцов^а, С. Д. Афонникова^а, И. В. Мишаков^{а, *}, А. А. Ведягин^а

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

*e-mail: mishakov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 27.02.2023 г.

После доработки 14.04.2023 г.

Принята к публикации 14.04.2023 г.

Исследована активность палладийсодержащих катализаторов на основе функционализированных углеродных нановолокон, приготовленных методом пропитки по влагеомкости, в реакции дегидрирования метилциклогексана. Метилциклогексан рассматривается как один из наиболее перспективных жидких переносчиков водорода. Изучена зависимость каталитических характеристик образцов от условий функционализации углеродных нановолокон. Методом температурно-программированной десорбции показано, что увеличение времени обработки углеродных нановолокон в концентрированной азотной кислоте от 1 до 3 ч приводит к росту количества гидроксильных групп на их поверхности, а обработка в течение 6 ч способствует повышению концентрации карбоксильных групп и их производных (сложных эфиров и ангидридов). Дополнительное прокаливание функционализированных нановолокон в инертной атмосфере при 530°C позволило получить образец, содержащий преимущественно гидроксильные группы. Присутствие на поверхности углеродного материала гидроксильных групп положительно сказывается на эффективности работы катализаторов, в то время как наличие карбоксильных групп ведет к снижению выхода толуола. Сделано предположение, что наблюдаемые различия в активности катализаторов обусловлены различиями в дисперсности и локализации частиц палладия.

Ключевые слова: углеродные нановолокна, палладий, метилциклогексан, дегидрирование, жидкие органические переносчики водорода

DOI: 10.31857/S0453881123060199, EDN: KAGNJV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время водород рассматривается в качестве наиболее перспективного энергоносителя, способного в будущем заменить углеводородное топливо. Одной из задач, которую потребует решить для масштабного практического внедрения водородной энергетики, является хранение и транспортировка водорода. Среди возможных путей решения этой проблемы можно выделить применение так называемых жидких органических носителей водорода [1]. В роли таких субстратов обычно выступают циклические органические соединения, а запасание и выделение водорода осуществляется посредством каталитических реакций гидрирования/дегидрирования, причем в качестве катализаторов, как прави-

ло, выступают металлы платиновой группы. Таким образом, разработка эффективных катализаторов дегидрирования циклических органических соединений представляет собой актуальную задачу.

В настоящей работе исследованы палладийсодержащие катализаторы, нанесенные на углеродные нановолокна (УНВ). Известно, что наличие функциональных групп на поверхности углеродных носителей может приводить к стабилизации нанесенного металла в дисперсном состоянии, приводя в результате к увеличению эффективности работы катализатора [2, 3]. В связи с этим основной целью представленной работы было изучение влияния окислительной обработки нановолокон в азотной кислоте на состав и количество функциональных групп, а также на активность палладийсодержащих катализаторов на основе функционализированного носителя в реакции дегидрирования метилциклогексана. Метилциклогексан был выбран в качестве модельного соединения как один из наиболее перспективных суб-

Сокращения и обозначения: УНВ — углеродные нановолокна; ТПД — температурно-программированная десорбция; $S_{БЭТ}$ — удельная площадь поверхности; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

стратов для крупнотоннажного применения. В частности, он уже используется в технологии SPERA Hydrogen, разработанной японской компанией “Chiyo-da”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец УНВ получали методом каталитического пиролиза смеси предельных углеводородов C_2 – C_4 при 650°C на Ni–Cu-катализаторе. Методика синтеза подробно описана в работе [4]. Для удаления катализатора УНВ выдерживали 72 ч в азотной кислоте при комнатной температуре (образец обозначен как УНВ*). Для формирования функциональных групп на поверхности УНВ применяли обработку концентрированной азотной кислотой при температуре 85°C в течение 1, 3 и 6 ч с последующей промывкой и сушкой при 100°C в течение 18 ч. Приготовленные образцы обозначены как УНВ-1ч, УНВ-3ч и УНВ-6ч соответственно.

В качестве соли-предшественника использовали нитрат палладия $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Нанесение осуществляли методом пропитки по влажности из водного раствора. После пропитки образцы сушили при комнатной температуре в течение 3 ч, а затем при температуре 120°C в течение 18 ч. Содержание палладия во всех исследуемых образцах составило 1 мас. %.

Реакцию дегидрирования метилциклогексана проводили на установке проточного типа при температуре 300°C . Реакционная смесь содержала азот (55.5 мл/мин) и водород (2.5 мл/мин); метилциклогексан подавали в реактор с помощью жидкостного насоса со скоростью 3 мл/ч. Перед проведением эксперимента все образцы катализаторов восстанавливали в этом же реакторе при 400°C в азотно-водородной смеси (10 мл/мин водорода, 55 мл/мин азота). Концентрацию водорода в газовой смеси на выходе из реактора определяли с помощью газоанализатора ГАММА-100 (“Аналит-прибор”, Россия). Жидкофазные продукты конденсировали и анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Цвет-500М (ОАО “Цвет”, Россия). Помимо непрореагировавшего метилциклогексана, в смеси детектировали толуол (основной продукт реакции), а также небольшое количество бензола (побочный продукт). Селективность образования толуола для всех образцов составляла более 99.9%.

Эксперименты по температурно-программированной десорбции (ТПД) выполняли следующим образом: образец массой 100 мг загружали в кварцевый реактор и нагревали от 30 до 800°C в потоке азота (содержание O_2 менее 10 м. д.) со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Концентрацию CO и CO_2 на выходе из реактора измеряли с помощью газоанализатора ГАММА-100.

Значения удельной площади поверхности образцов углеродных нановолокон рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{БЭТ}}$) по изотермам адсорбции азота, измеренным при 77 К с помощью прибора Sync 200 (“3P Instruments”, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод температурно-программируемой десорбции (ТПД) часто используется для анализа состава поверхностных функциональных групп углеродных материалов. Он основан на том, что при нагревании в инертной атмосфере кислородсодержащие функциональные группы разлагаются с выделением CO и CO_2 в газовую фазу. На рис. 1 представлены профили ТПД для образцов, подвергнутых обработке азотной кислотой в различных условиях. Содержание функциональных групп в образце УНВ* оказалось ниже предела обнаружения. Кислотная обработка образцов при температуре 85°C способствует формированию функциональных групп, что отображается в повышении концентрации детектируемых оксидов углерода. Для образцов УНВ-1ч и УНВ-3ч наблюдается выделение CO при 680°C , которое можно отнести к разложению фрагментов, содержащих гидроксильные группы (фенолы) [5]. В случае образца УНВ-6ч можно отметить два аспекта. Во-первых, обнаружено выделение CO_2 , связанное с разложением карбоксильных групп и их производных (ангидридов и сложных эфиров) [5]. Во-вторых, количество образующегося CO существенно увеличивается (табл. 1). Для получения носителя, поверхность которого свободна от карбоксильных групп, но при этом содержит большее количество гидроксильных групп, образец УНВ-6ч был нагрет в атмосфере аргона до температуры 530°C . Согласно данным ТПД этот образец имеет относительно небольшое количество сложноэфирных групп – на ТПД-профиле наблюдается выделение CO_2 с максимумом при 660°C [5].

Значения удельной площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) всех полученных образцов УНВ находятся в диапазоне 269 – $307 \text{ м}^2/\text{г}$. Какой-либо заметной зависимости $S_{\text{БЭТ}}$ от условий постобработки не выявлено.

На рис. 2 и в табл. 1 представлены результаты каталитических испытаний образцов палладий-содержащих катализаторов, приготовленных на основе охарактеризованных образцов углеродных нановолокон. Возрастание скорости выделения водорода и выхода толуола наблюдается в ряду $\text{Pd}/\text{УНВ}^* < \text{Pd}/\text{УНВ-1ч} < \text{Pd}/\text{УНВ-3ч}$. В результате увеличения времени обработки носителя до 6 ч активность катализатора снижается. Прогрев носителя УНВ-6ч в атмосфере аргона до температуры 530°C оказывает позитивное влияние на каталитические характеристики. Обра-

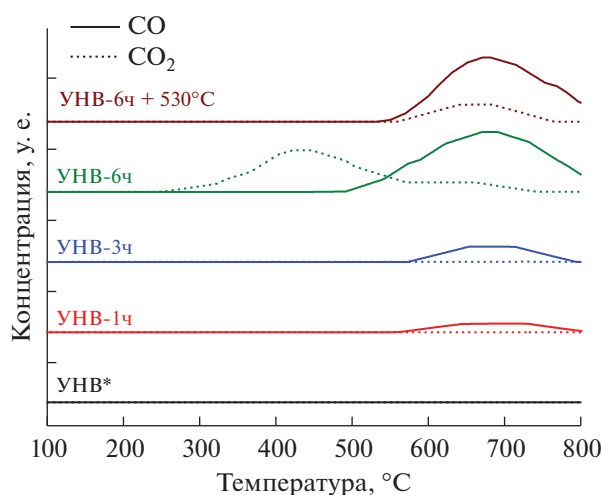


Рис. 1. Кривые ТПД-CO/CO₂ для образцов углеродных нановолокон, подвергнутых обработке азотной кислотой в различных условиях.

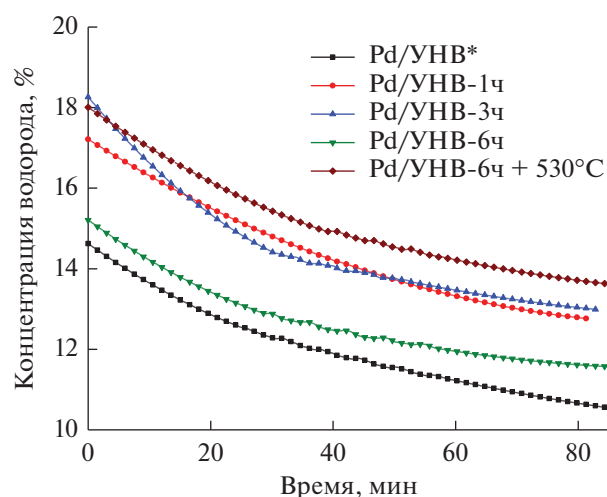


Рис. 2. Зависимость концентрации водорода на выходе из реактора от времени реакции.

зец Pd/УНВ-6ч + 530°C, в присутствии которого выход толуола оставил 32.7% в начальный момент времени, оказался наиболее эффективным катализатором в исследуемой серии. Следует отметить, что в ходе процесса наблюдается постепенное снижение выхода толуола (рис. 2, табл. 1), что, вероятно, связано с частичной блокировкой палладия побочными продуктами реакции [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Реакция дегидрирования циклогексана и его производных известна как структурно чувствительная [7–9]. Однако при размере частиц металла более 1.5 нм увеличение дисперсности, как правило, приводит к улучшению каталитических характеристик [10]. Вполне веро-

ятно, что наблюдаемые различия в каталитической активности образцов обусловлены разной степенью доступности поверхности палладия в исследуемых катализаторах. Стоит отметить, что на этот показатель могут влиять два фактора: размер частиц металла, который можно регулировать выбором условий функционализации УНВ, а также локализация этих частиц в структуре носителя. В том случае, когда металлические частицы расположены в щелевидных микропорах нановолокон, большая часть поверхности палладия блокирована носителем. На основе полученных данных можно предположить, что присутствие гидроксильных групп на поверхности углеродных нановолокон повышает доступную поверхность палладия. Наличие карбоксильных групп и их производных приводит к обратному эффекту. Схожие наблюдения для других типов предшественника

Таблица 1. Характеристики исходных носителей и Pd/УНВ катализаторов

Носитель	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Количество газов, выделенных в ходе ТПД, ммоль/г		Выход толуола при дегидрировании на соответствующем катализаторе Pd/УНВ, %	
		CO	CO ₂	в начальный момент времени	после 70 мин реакции
УНВ*	291	0	0	22.7	19.5
УНВ-1ч	269	0.07	0	30.7	25.1
УНВ-3ч	307	0.10	0	31.1	25.2
УНВ-6ч	282	0.53	0.31	23.4	21.2
УНВ-6ч + 530°C	—	0.48	0.10	32.7	28.0

* Образец отмыт от катализатора в разбавленной HNO₃ при комнатной температуре.

палладия ранее были описаны в работах [2, 3], причем функциональные группы влияют на доступность металла в результате действия обоих упомянутых факторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00406, <https://rscf.ru/en/project/22-13-00406>, ИК СО РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sekine Y., Higo T. // *Top. Catal.* 2021. V. 64. № 7–8. P. 470.
2. Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. V. 335. № 2. P. 241.
3. Netskina O.V., Komova O.V., Tayban E.S., Ozerova G.V., Mukha S.A., Kuvshinov G.G., Simagina V.I. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 467. P. 386.
4. Мишаков И.В., Афонникова С.Д., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Тренихин М.В., Серкова А.Н., Ведягин А.А. // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. № 1. С. 110. (Mishakov I.V., Afonnikova S.D., Bauman Y.I., Shubin Y.V., Trenikhin M.V., Serkova A.N., Vedyagin A.A. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 1. P. 97.)
5. Silva A.M., Machado B.F., Figueired J.L., Faria J.L. // *Carbon.* 2009. V. 47. № 7. P. 1670.
6. Marin M.A., Wyss C., Muller S., Newson E. // *Chem. Eng. Sci.* 1996. V. 51. № 11. P. 2891.
7. Herz R., Gillespie W., Petersen E., Somorjai G. // *J. Catal.* 1981. V. 67. P. 371.
8. Wang J., Liu H., Fan S., Li W., Li Z., Yun H., Xu X., Guo A., Wang Z. // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. P. 16542.
9. Yao Y., Yan Z., Chen L., Zhou Z., Liu L., Goodman D.W. // *Catal. Lett.* 2012. V. 142. P. 1437.
10. Meng J., Zhou F., Ma H., Yuan X., Wang Y., Zhang J.A. // *Top. Catal.* 2021. V. 64. P. 509.

Palladium-Containing Catalysts Based on Functionalized CNFs for the Dehydrogenation of Methylcyclohexane

G. B. Veselov¹, D. M. Shvtsov¹, S. D. Afonnikova¹, I. V. Mishakov¹*, and A. A. Vedyagin¹

¹*Boriskov Institute of Catalysis, ave. Ac. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: mishakov@catalysis.ru

The activity of palladium-containing catalysts based on functionalized carbon nanofibers prepared by an incipient wetness impregnation method in the dehydrogenation reaction of methylcyclohexane was investigated. Methylcyclohexane is considered as one of the most promising liquid hydrogen carriers. The dependence of the catalytic characteristics of the samples on the functionalization conditions of carbon nanofibers has been studied. By temperature-programmed desorption, it was shown that an increase in the treatment time of carbon nanofibers in concentrated nitric acid from 1 to 3 h increases the number of hydroxyl groups on their surface, and treatment for 6 h contributes to a rise in the concentration of carboxyl groups and their derivatives (esters and anhydrides). Additional calcination of the functionalized nanofibers in an inert atmosphere at 530°C yielded a sample containing predominantly hydroxyl groups. The presence of hydroxyl groups on the surface of the carbon material has a positive effect on the performance of the catalysts, while the presence of carboxyl groups leads to a decrease in the yield of toluene. It is assumed that the observed differences in catalyst activity are due to differences in dispersion and localization of palladium particles.

Keywords: carbon nanofibers, palladium, methylcyclohexane, dehydrogenation, liquid organic hydrogen carriers