

ISSN 0453-8811

Том 64, Номер 3

Май - Июнь 2023



КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, Номер 3, 2023

ОБЗОР

Механизм и кинетические законы реакций, определяющие распространение пламени, взрыв и детонацию газов

В. В. Азатян

251

О природе немонотонной зависимости пределов воспламенения по давлению от температуры смесей $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$

А. А. Карнаух, А. Н. Иванова

267

Фотокаталитическая деградация родамина Б на микросферах MOS_2 , полученных гидротермальным синтезом с участием диалкилдитиофосфата натрия

Yu-II Ri, Jong-Min Kim, Kyong-II Kim

274

Новый двухстадийный метод получения нитрида углерода, допированного хлором, для процессов фотокаталитического выделения водорода и генерирования фототока

А. В. Журенок, Д. В. Марковская, К. О. Потапенко, Н. Д. Сидоренко, С. В. Черепанова, А. А. Сараев, Е. Ю. Герасимов, Е. А. Козлова

276

Разработка и исследование углеродно-минерального катализатора на основе природной глины и шинной крошки для реакции окислительного разложения неионогенных поверхностно активных веществ пероксидом водорода в сточных водах

М. М. Фидченко, М. Б. Алехина, А. Н. Безносюк, А. Д. Варнавская, Е. В. Мищенко

287

Кинетика каталитического окисления метилового эфира олеиновой кислоты

Д. Ю. Ющенко, З. П. Пай, Ю. В. Ученова, Т. Б. Хлебникова

298

Кинетика селективного гидрирования CO_2 до муравьиной кислоты на катализаторе гидротальцит родия (Rh-НТ)

Minaxi S. Maru, Sanwala Ram, Ram S. Shukla

305

Стереоселективность гидрохлорирования ацетилена на нанесенных катализаторах PdCl_2/C

Т. В. Краснякова, Д. В. Никитенко, К. Д. Кобец, И. О. Краснякова, А. С. Гогильчин, А. Л. Бугаев, С. А. Митченко

307

О возможности термокинетических колебаний в реакции окисления метана на никеле

Н. В. Песков, М. М. Слинько

317

Изучение свойств молекулярных сит, полученных из гелей, содержащих слоистые 2D-силикоалюмофосфаты с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

М. Р. Аглиуллин, Д. В. Серебренников, Л. М. Халилов, З. Р. Файзуллина, И. Н. Павлова, Б. И. Кутепов

326

Стабилизация углеродного носителя поверхностным кислородом по отношению к диоксиду азота в модельной системе Pd/ВОПГ

М. Ю. Смирнов, А. В. Калинин, В. И. Бухтияров

336

УДК 541.124.7+541.126

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ РЕАКЦИЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ, ВЗРЫВ И ДЕТОНАЦИЮ ГАЗОВ

© 2023 г. В. В. Азатыан*

ФГУ ФИЦ Научно-исследовательский институт системных исследований РАН,
Нахимовский просп., 36, к. 1, Москва, 117218 Россия

*e-mail: vylenazatyanyan@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.08.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 01.11.2022 г.

Установлено, что вопреки прежним представлениям в распространении пламени, взрыве и детонации газов химические процессы являются цепными реакциями, протекающими по неизвестным ранее законам неизотермических цепных процессов. В дефлаграции и в детонации характеристические времена реакций в зоне горения меньше десятитысячной и миллионной доли секунды соответственно. Выявлены особенности механизмов и законов, определяющих такие большие скорости и ускорения реакций, их чрезвычайно сильную температурную зависимость. С использованием кинетических и спектроскопических методов показана решающая роль атомов и радикалов, образующихся в концентрациях, достигающих десятков процентов от концентраций исходных реагентов. Разработаны эффективные химические методы управления всеми режимами горения.

Ключевые слова: свободные атомы, радикалы, цепные реакции, горение, взрыв, детонация, энергия активации, ингибирование, распространение пламени, цепная лавина

DOI: 10.31857/S0453881123030024, EDN: FXKUUP

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес исследователей и технологов к горению, взрыву и детонации газов определяется чрезвычайной распространенностью этих процессов, их стратегической ролью в технике, энергетике и быту, а также кинетически-

ми закономерностями, относящимися к актуальным проблемам теорий химической кинетики и горения. На основе многолетних исследований разработана теория газодинамики этих процессов. Фундаментальные же проблемы их химических и физико-химических особенностей стали получать свое решение лишь в последние два-три десятилетия. Представленная работа посвящена кардинальной проблеме причин, физико-химических механизмов и кинетических законов, определяющих чрезвычайно быстрые реакции в процессах распространения пламени, взрыва и детонации газов. Рассмотрение проводится с позиций теории неизотермических цепных реакций, разработанной автором настоящей статьи.

Горением является режим химического процесса, развивающегося с прогрессирующим самоускорением и сопровождающегося выделением тепла и света. Причиной горения газов в зависимости от химического механизма и условий считают или только усиливающийся саморазогрев реакционной смеси, или лавинное размножение активных промежуточных продуктов, ко-

Сокращения и обозначения: НЦ — носители цепей; ЦТВ — цепно-тепловой взрыв; УВ — ударные волны; ЭПР — электронный парамагнитный резонанс; М — третья частица, отбирающая энергию рекомбинации у HO_2 ; q_+ — скорость тепловыделения; q_- — скорость теплоотвода; T — температура; W — скорость реакции; Q — тепловой эффект; S — поверхность реакционной камеры; V — объем реакционной камеры; α — коэффициент теплоотдачи; T_0 — температура стенок реактора; $\text{B} = \text{O}_2$; t — время; t_0 — начальный момент времени; t_p — продолжительность реакции; n — концентрация атомов Н (НЦ); n_0 — концентрация НЦ при t_0 ; ω_0 — скорость реакции (0); f и g — скорости реакций (I) и (IV) при единичных концентрациях НЦ; k — константа скорости межмолекулярной реакции; k^0 — предэкспоненциальный множитель константы скорости k ; k_1 — константа скорости реакции разветвления цепи (лимитирующей стадии); k_1^0 — предэкспоненциальный множитель константы скорости k_1 ; C_0 и C — начальная и текущая концентрации реагента соответственно; E_R и E_M — энергии активации реакций исходных молекул со свободными атомами и между собой соответственно; E_p — энергия активации разветвления цепи; E — эффективная энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

торое при интенсивном протекании также сопровождается саморазогревом.

При учете только саморазогрева горение называют тепловым. Условие его реализации — превышение скорости тепловыделения (q_+) над скоростью теплоотвода (q_-), при этом при повышении температуры (T) происходит более сильное ускорение тепловыделения по сравнению с теплоотводом [1–3]:

$$q_+ \geq q_-, \quad (1)$$

$$dq_+/dT \geq dq_-/dT. \quad (2)$$

Скорость тепловыделения равна произведению скорости реакции (W) и теплового эффекта ($\bar{Q}$):

$$q_+ = W\bar{Q}. \quad (3)$$

Скорость теплоотвода выражают уравнением:

$$q_- = \alpha S(T - T_0)/V, \quad (4)$$

где S и V — величины поверхности и объема реакционной камеры, α — коэффициент теплоотдачи, T_0 — температура стенок реактора.

Соотношение (1) относится к саморазогреву. Соотношение же (2) показывает, что от нагревания тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод. Теорию, считающую саморазогрев единственным фактором воспламенения, называют тепловой теорией горения.

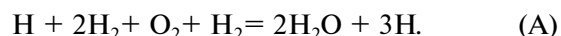
1. ОСОБЕННОСТИ ЭНЕРГЕТИКИ ЦЕПНОГО ГОРЕНИЯ

В отличие от модели теплового горения, учитывающей только реакции валентно-насыщенных молекул, цепное горение протекает при определяющем участии активных частиц — свободных атомов и радикалов, которые зарождаются в медленных межмолекулярных реакциях и затем регенерируются в своих быстрых реакциях с исходными молекулами. Многократно чередующиеся такие реакции образуют реакцию цепь. В определенном типе реакций атомов и радикалов — носителей цепей (НЦ) — происходит их размножение и, соответственно, ускорение реакций с исходными реагентами [2, 3]. В силу свободных валентностей у свободных атомов и радикалов энергии активации их реакций с валентно-насыщенными молекулами на десятки ккал/моль меньше, чем энергии активации межмолекулярных реакций. Соответственно, константы скорости реакций НЦ в тысячи раз больше, и цепное горение протекает даже при давлениях в сотни раз ниже атмосферного. Особенности цепного горения ниже рассматриваются на примере модельной реакции горения водорода. Реакционная

цепь состоит из многократно повторяющейся совокупности элементарных реакций (I), (II) и (III) [2–4], образующих звено реакционной цепи:

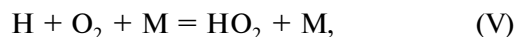
Реакции	ΔH	E	
$H_2 + O_2 = H + HO_2$	238.0	225.0	(0)
$H + O_2 = OH + O$	68.6	70.0	(I)
$OH + H_2 = H_2O + H$	–58.6	21.9	(II)
$O + H_2 = OH + H$	8.4	44.4	(III)
$H + In \rightarrow$ обрыв цепи			(IV)

Справа приведены изменения энтальпии и энергии активации (кДж/моль) [5, 6]. Лимитирующей стадией в звене является реакция (I), без которой периодическая регенерация НЦ невозможна. Эта стадия медленнее остальных стадий звена. В стадии (I) происходит также размножение свободных валентностей, обеспечивающее разветвление цепей. В силу большой величины константы скорости стадии (II) в эту реакцию быстро вступают радикалы OH, образующиеся как в стадии (I), так и в стадии (III). Таким образом, звено цепи завершается регенерацией и размножением атомарного водорода и выделением лишь 46 кДж/моль:



Остальные же 90% энтальпии реакции используется для образования двух молей атомарного водорода из дополнительной одной моли H_2 .

В реакции (IV) атомарный водород захватывается ингибитором, и реакционная цепь обрывается. Атомы H вступают также в реакцию образования малоактивного радикала HO_2 :



который ниже 850 К не участвует в горении в силу значительной энергии активации реакции



равной 107 кДж/моль [5]. При таких температурах цепь обрывается также в реакции (V). M — любая третья частица, отводящая избыток энергии HO_2 .

Для исследования особенностей цепного горения система кинетических уравнений НЦ методом частичных квазистационарных концентраций [3] приводится к одному уравнению, относящемуся к тому НЦ, реакция которого лимитирует процесс. В данном процессе этот НЦ — атом H. При обозначении для общности O_2 через B и концентрации атомов H через n на основании реакций (0)–(IV) изменение концентрации носителей цепей n выражается следующим уравнением [2, 3]:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + (f - g)n = \omega_0 + \varphi n, \quad (5)$$

где ω_0 — скорость реакции (0), f и g — скорости реакций (I) и (IV) при единичных концентрациях НЦ, t — время, $\varphi = (f - g)$. Согласно приведенным выше реакциям эти скорости равны:

$$f = 2k_1[B] = 2k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)[B], \quad (6)$$

где k_1 — константа скорости реакции, k_1^0 — предэкспоненциальный множитель, g — эффективная константа скорости обрыва цепи при единичной концентрации НЦ, $[B]$ — концентрация O_2 .

Скорости расходования O_2 , т.е. скорости цепного процесса, соответствует уравнение:

$$-d[B]/dt = \omega_0 + \{k_1 + k_5[M]\}[B]n = \omega_0 + k_c[B]n, \quad (7)$$

k_c — величина фигурной скобки. Роль реакций обрыва цепей с участием активных частиц ОН и О незначительна в силу очень больших величин констант скорости стадий (II) и (III), в которых эти НЦ регенерируются. Из уравнения (5) следует, что в условиях, при которых $f < g$, устанавливается крайне низкая стационарная концентрация активных частиц, определяемая равенством скоростей их образования в очень медленной реакции (0) и гибели. Если же $f > g$, т.е. если размножение НЦ быстрее их гибели, то происходит лавинное размножение активных частиц. Соответственно, лавинообразно ускоряется и расходование исходных реагентов, реагирующих с этими НЦ в реакциях (I)–(III). Таким образом, условием цепного воспламенения является неравенство:

$$f >, \text{ т.е. } \varphi > 0. \quad (8)$$

2. ПРЕЖНИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РОЛИ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕПЕЙ В ГОРЕНИИ ГАЗОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Саморазогрев сильно ускоряет реакции горения. Это оказалось основной причиной того, что горение газов при давлениях, превышающих несколько сотых долей атмосферного давления, считали результатом только саморазогрева. До недавнего времени в теориях горения, взрыва и детонации газов, а также в работах, использующих положения этих теорий, в том числе в фундаментальных монографиях и в энциклопедиях, роль реакционных цепей при атмосферном давлении не учитывалась, а в ряде случаев отрицалась [7–21]. Например, в пользующейся заслуженной популярностью монографии [18] говорится: “Разветвленные цепные реакции не так уж часто встречаются; к тому же при температурах

горения выше 1000°C , которые существуют даже в пламенах разбавленных водород-кислородных смесей, тепловое самоускорение реакции значительно превышает ускорение, связанное с развитием разветвленных цепей. В так называемых горячих пламенах, с которыми обычно приходится иметь дело на практике, самоускорение происходит тепловым, а не цепным путем”. Аналогичное сказано в последнем издании этой монографии [4], а также, например, в [2, 3]. В некоторых недавних работах цепные реакции упоминаются. Признается также, что распространение пламени является послойным воспламенением. Однако реакцию горения представляют одностадийной реакцией исходных молекул, в том числе в распространяющемся пламени (например, [7–22]). Традиционно по измеренной скорости процесса с использованием принятого произвольно уравнения реакции первого (реже второго) кинетического порядка определяют “константу скорости”. Таким способом условно описывают лишь отдельные характеристики процесса в узких начальных условиях, относящихся к расчетам. Без учета реакций атомов и радикалов описывают также детонацию. В монографии [7] горение газов рассматривается на основе модели одностадийной реакции. О цепном горении говорится в параграфе, где механизм представлен лишь двумя стадиями: линейным разветвлением и квадратичным обрывом цепей. Авторы [7] тоже признают свою схему не очевидной. В монографии [13] вывод о тепловой природе взрыва водорода в воздухе при атмосферном давлении сделан лишь на основе расчета по эмпирической формуле, полученной при допущении о тепловой же природе горения с использованием расчетных эмпирических параметров при том же допущении.

При численном моделировании горения в области атмосферного давления с учетом реакций атомов и радикалов относительные роли цепной лавины и саморазогрева не исследовались. В тех же случаях, когда этот вопрос ставился, воспламенение считалось результатом не цепной, а тепловой лавины [20]. При этом в реакционных схемах не учитывается, например, гетерогенный обрыв цепей, во многом определяющий скорость пламени. Моделирование нередко проводится с использованием нереальных констант скорости. Например, в работах [16, 19] процессы горения $2H_2$ с O_2 и $2CO$ с O_2 представлены как одностадийные тримолекулярные реакции, которым приписаны константы скорости реакций второго кинетического порядка с явным нарушением физического смысла и размерности. Величины приведенных

констант скорости межмолекулярных реакций завышены во много тысяч раз.

Вопреки прежним представлениям, в серии комплексных исследований, в том числе в [23–27], было установлено, что модель одностадийной реакции горения не реальная: такие реакции не протекают и не могут протекать. В силу энергий активации межмолекулярных реакций, превышающих 200 кДж/моль, их скорости крайне малы, и саморазогрев несравненно меньше необходимой величины. Например, энергии активации реакций H_2 и CH_4 непосредственно с O_2 больше 225 кДж/моль [5, 6]. Предэкспоненциальные же множители констант скорости, естественно, не превышают частоту двойных столкновений. Поэтому характеристические времена таких реакций при температурах горения и давлениях до десятков атмосфер на порядки больше характеристического времени теплоотвода. Крайне медленно выделяющееся тепло рассеивается. Практическое отсутствие саморазогрева в таких реакциях показывают эксперименты (раздел 3 и далее) и следующий простой расчет. Как известно, реакции второго кинетического порядка, например, межмолекулярные реакции H_2 с O_2 и CH_4 с O_2 , в стехиометрической смеси описываются уравнением:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + 2kt, \quad (9)$$

где C_0 и C — начальная и текущая концентрации реагента соответственно, k — константа скорости межмолекулярной реакции, t — время. Учитывая, что указанной выше энергии активации соответствует константа скорости, например, при 900 К не превышающая $1.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, убеждаемся, что для расходования лишь 2% смеси с 30% H_2 в воздухе (стехиометрический состав по O_2) при 1 атм потребуется >1 ч. Это в тысячи раз больше характеристического времени теплоотвода из реакторов обычных размеров. Поэтому крайне медленно выделяющееся тепло рассеивается, саморазогрев не регистрируется.

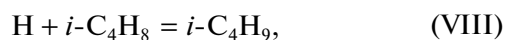
3. ЦЕПНОЙ ХАРАКТЕР РЕАКЦИЙ ВО ВЗРЫВЕ И ДЕТОНАЦИИ

В работах [23–30] вопреки общепринятым представлениям было установлено, что горение газов протекает по цепным механизмам не только при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного, но также при любых давлениях и температурных режимах. Реакции горения протекают по выявленным в этих исследованиях законам неизотермических цепных процессов, принципиально отличным от законов тепловой теории. Ниже представлены результаты, показывающие,

что без реакционных цепей горение газов не реализуется. Приводятся также данные по выяснению физико-химических механизмов и законов протекания реакций горения. Иллюстрируется эффективность разработанных химических методов управления горением, взрывом и детонацией.

Доказательство цепного характера реакций горения газов приводится на примере модельной реакции горения водорода. Метод доказательства основан на перехвате атомов и радикалов с помощью специальных малых присадок — ингибиторов. Ингибиторы интенсивно реагируют с атомами радикалами, образуя малоактивные продукты, и этим обрывают реакционные цепи. В результате цепная лавина блокируется, и горение становится невозможным даже при сильном иницировании искрой, раскаленной проволокой или ударной волной (см. ниже).

Воспламенение регистрировалось по появлению пиков на осциллограммах хемилюминесценции и давления, а также визуально и по звуку. Использовались реакторы из различных материалов, разных объемов. Из рис. 1 следует, что, например, 2% ингибиторов предотвращают воспламенение всех водородо-воздушных смесей, содержащих более 20% H_2 . Неизменность состава смеси после запуска искры означает, что исходные реагенты между собой практически не реагируют. Видно также, что, в отличие от ингибиторов, для предотвращения горения требуются N_2 и CO_2 в количестве более 70 и 60% соответственно, т.е. сильное разбавление смеси. Возгорание предотвращается в результате быстрой реакции замены атомов Н на радикал $i\text{-C}_4\text{H}_9$ [26]:



который не способен служить активным носителем цепей горения водорода. Эффективность наших ингибиторов определяется очень большой константой скорости реакций обрыва цепей типа (VIII), энергии активации которых меньше 9 кДж/моль [5, 6]. Аналогичным способом показано предотвращение горения метана, пропана, синтез-газа, паров керосина, силана [27–30]. Таким образом, эксперименты подтверждают вывод о протекании воспламенения только по цепному механизму и показывают, что скорости межмолекулярных реакций в тысячи раз меньше скорости реакций горения.

Цепная природа воспламенения при высоких давлениях, а также взрыва и детонации была доказана с помощью методов, использующих ударные волны (УВ) [24–26, 30] и ингибирование. Методы позволяют разогреть смесь за доли микросекунды до тысячи градусов, иницировать го-

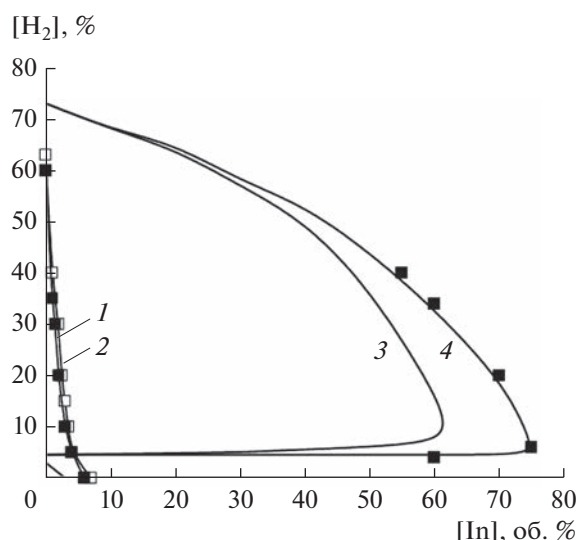


Рис. 1. Влияние изобутена (1), пропилена (2), CO_2 (3) и азота (4) на границы области воспламенения водородо-воздушных смесей.

рение при заданных температурах, однородных по объему реактора, и следить за влиянием ингибиторов на горение. Воспламенение предотвращается даже при очень сильном иницировании. Например смесь, воспламеняющаяся в отсутствие ингибиторов при 930 К и 60 кПа, не удастся воспламенить с помощью УВ даже при 1130 К и давлении 84 кПа (0.83 атм) в результате подавления цепной лавины присадкой 0.7% пропилена: не регистрируются ни свечение, ни кратковременный рост давления, присущие воспламенению. Для воспламенения смеси с такой присадкой приходится увеличить скорость иницирующей УВ и, тем самым, повысить температуру и давление до значений 1140 К и 0.85 атм соответственно. При возрастании содержания ингибитора минимальная температура воспламенения и критическое давление становится еще выше. Таким образом, даже при указанных высоких температурах молекулярные реагенты между собой не реагируют в силу очень больших энергий активации.

Поскольку послойное воспламенение является составной частью распространения пламени и детонации, то реакции в этих режимах горения также цепные, о чем свидетельствует сильное влияние ингибиторов. Цепной характер реакций определяет все особенности горения. Например, лишь доли процента пропилена — горючего вещества, обрывающего реакционные цепи, сильно уменьшают сверхзвуковую скорость пламени водородо-воздушной смеси в преддетонационном режиме (рис. 2).

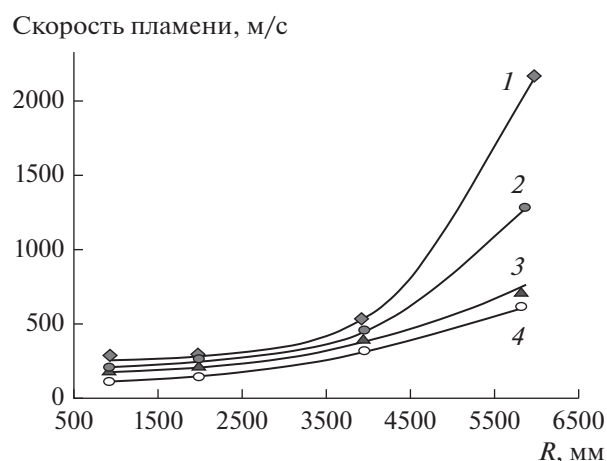


Рис. 2. Скорость пламени стехиометрической водородо-воздушной смеси вдоль трубы при различном содержании пропилена (%): 1 — 0; 2 — 0.382; 3 — 0.764; 4 — 1.15.

Одна из важных особенностей горения, присущая цепному механизму, — чрезвычайно сильная температурная зависимость скорости реакций, определяющая взрыв и детонацию.

4. СЛАБАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТЕЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

До последнего времени в теории горения роль изменяющихся концентраций реагентов в температурной зависимости скорости реакций не учитывалась. Считалось, что зависимость скорости реакции от температуры соответствует закону Аррениуса [7–22, 31] и что зависимость скорости и ее константы от температуры тем сильнее, чем больше энергия активации [7–11, 13, 22]. Однако в работах [30, 32–34] было выяснено, что эти представления неправильные и поэтому противоречат экспериментам. Даже в реакции первого кинетического порядка, служащей моделью в традиционной тепловой теории горения, скорость $W(T, t)$ равна произведению двух разных функций: константы скорости $k(T, t)$ и концентрации $C(T, t)$:

$$-\frac{dC}{dt} = W(T, t) = k(T, t)C(T, t). \quad (9)$$

Из этого уравнения следует, что изменение скорости при изменении температуры равно:

$$\frac{\partial W}{\partial T} = k(T, t) \frac{\partial C(T, t)}{\partial T} + C(T, t) \frac{\partial k(T, t)}{\partial T}. \quad (10)$$

Интегрирование уравнения (9) при начальной концентрации C_0 приводит к выражениям:

$$C(T, t) = C_0 \exp \left[- \int_{t_0}^t k(T, t) dt \right], \quad (11)$$

$$W(T, t) = k(T, t) C_0 \exp \left[- \int_{t_0}^t k(T, t) dt \right], \quad (12)$$

где t_0 — начальный момент времени.

Из выражения (12) видно, что температурная зависимость скорости определяется не только функцией $k(T, t)$, но также изменяющейся с температурой и во времени величиной $C(T, t)$.

Неправильными являются также представления о более сильной температурной зависимости $W(T)$ и $k(T)$ при больших энергиях активации. Действительно, мерой температурной зависимости константы скорости является абсолютная величина ее изменения при единичном изменении температуры [30, 34]: $\beta = \frac{\partial k}{\partial T}$. Именно абсолют-

ная величина изменения скорости, вызванного изменением температуры, определяет ускорение при саморазогреве, переход во взрыв и в детонацию. Из выражения константы скорости:

$$k(T) = k^0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (13)$$

следует, что ее зависимость от температуры определяется выражением:

$$\beta = \frac{dk}{dT} = k^0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2} = k \frac{E}{RT^2}. \quad (14)$$

В силу больших энергий активации межмолекулярных реакций экспоненциальный множитель в (14) крайне мал. Поскольку, кроме того, величина k^0 не может превышать частоту двойных столкновений, то при большой энергии активации крайне мала также величина β , т.е. зависимость константы скорости от температуры очень слабая. Энергии активации реакций атомов и радикалов на десятки ккал/моль меньше, и значит, константы скорости на порядки больше. Это различие иллюстрируют формула (14) и графики функции (13) на рис. 3. Видно, что даже при 4000 К константа скорости межмолекулярной реакции намного меньше, чем константы скорости реакций радикалов. Незначителен также абсолютный рост величины константы скорости межмолекулярной реакции. Поэтому температурная зависимость скоростей реакций активных частиц намного сильнее.

Слабая зависимость скорости реакции и ее константы от температуры при больших энергиях активации следует также из фундаментального закона распределения частиц по энергиям. На рис. 4 из работы [35] показана роль распределе-

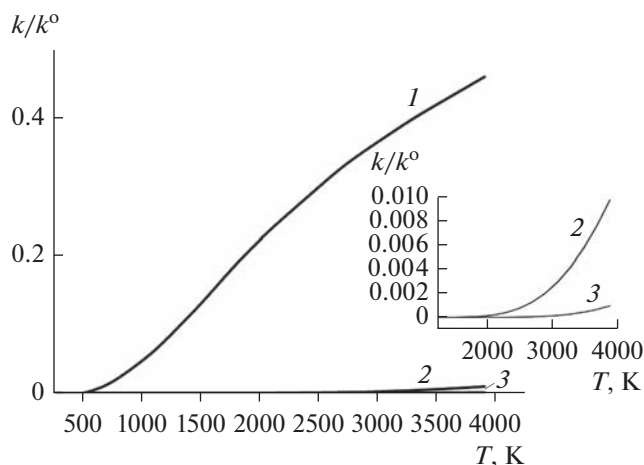


Рис. 3. Графики функции $k/k^0 = \exp(-E/RT)$ при величинах энергии активации, равных (кДж/моль): 1 — 25; 2 — 150; 3 — 225. На вставке показан участок высоких температур.

ния частиц по энергиям в температурной зависимости скорости реакций. На оси абсцисс E_R и E_M — энергии активации реакций исходных молекул со свободным атомом и между собой соответственно. Реальные величины E_M превышают E_R в значительно большей степени, чем показано на рисунке. При температуре T_1 доле молекул, способных реагировать с атомарным реагентом, соответствует часть кривой правее вертикальной прямой E_R . Доле же молекул, реагирующих между собой, соответствует участок кривой правее вертикальной прямой E_M . Видно, что доля молекул, способных реагировать с атомами, несравненно больше. Даже в отсутствие саморазогрева скорость по цепному пути возрастает во времени вследствие разветвления цепей.

Различия скоростей цепного и не цепного процессов усиливаются при повышении температуры. Из рис. 4 видно, что при нагревании до T_2 кривая распределения смещается вправо, и доля молекул, способных реагировать с атомарными реагентами, сильно возрастает. Доля же молекул, которые могут вступить в реакцию между собой, остается фактически неизменной, поскольку кривая распределения правее прерывистой прямой E_M асимптотически примыкает к оси абсцисс. Энергии огромного большинства молекул не хватает на преодоление энергетического барьера E_M также при температуре T_2 . Эта закономерность проявляется, как было рассмотрено выше, в различном росте констант скорости (рис. 3). Таким образом, представления о более сильной температурной зависимости скорости при боль-

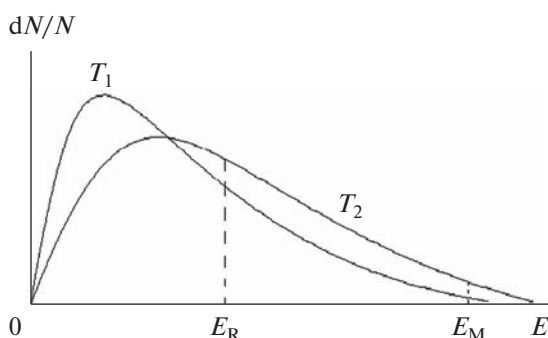


Рис. 4. Скорость пламени стехиометрической водородо-воздушной смеси вдоль трубы при содержаниях пропилена (%): 1 — 0; 2 — 0.382; 3 — 0.764; 4 — 1.15 [35]. N — число частиц, E — эффективная энергия активации.

ших энергиях активации противоречат не только свойствам констант скорости, но также фундаментальному закону распределения частиц по энергиям. Большим энергиям активации соответствует слабая зависимость констант скорости и скоростей реакций от температуры. Очевидно, что необоснованным является также предложенный в работе [13] метод разложения экспоненты аррениусовской функции температурной зависимости скорости.

В режиме горения возрастает не только доля частиц, реагирующих с энергией активации E_R , но резко увеличивается также их число в результате разветвления цепей.

Как показано в [30, 34], утверждения о сильной температурной зависимости при больших энергиях активации являются следствием того, что вместо абсолютных величин изменений $W(T)$ и $k(T)$ рассматривались их **относительные** величины, т.е. $\frac{\Delta k}{k}$ и $\frac{\Delta W}{W}$. Между тем, эти дроби кинетику реакции никак не определяют. Влияние температуры на скорость реакции определяется не относительными изменениями $k(T)$ и $W(T)$, а **абсолютными** величинами изменений.

5. ЗАКОН ЭКСПОНЕНТЫ В ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ЭКСПОНЕНТЕ

Большие скорости и ускорения реакций во взрыве тепловая теория связывает только с повышением температуры при адиабатическом сжатии и использует уравнение Аррениуса, относящееся, однако, только к константе скорости. Приведенные ниже результаты показывают, что такой подход не объясняет ни большие скорости, ни ускорения. Например, не трудно убе-

диться, что при нагревании смеси H_2 с воздухом при 1 атм с 823 до 853 К константа скорости межмолекулярной реакции (0) с энергией активации 225 кДж/моль увеличивается лишь на ~5%. Так же мало возрастет скорость этого акта. Между тем, в эксперименте при таком повышении температуры смесь воспламеняется и выгорает за десятитысячные доли секунды, т.е. реакция ускоряется на несколько порядков больше, чем следовало ожидать из экспоненты в законе Аррениуса.

Наблюдаемая чрезвычайно сильная зависимость определяется следующим законом изменения концентрации НЦ, присущим цепному механизму [30, 32–34]. В каждый момент времени и при любых данных величинах f и g скорость $\frac{dn}{dt}$ находится в обратной связи с n (концентрацией атомов Н), как это видно также из уравнения (5). При этом, если $f > g$, то обратная связь положительная, и из (5) следует, что величина n возрастает во времени экспоненциально даже при постоянной температуре:

$$n = \frac{\omega_0}{f - g} e^{(f - g)t}. \quad (15)$$

В величину f входит константа скорости k_1 лимитирующей стадии со своим фактором Больцмана в соответствии с выражением (6). Таким образом, при $f > g$ концентрация n и скорость W зависят от температуры по закону экспоненты (6), находящейся в положительном показателе степени согласно (15). Поскольку эта зависимость осуществляется при каждой данной температуре, то она выполняется в ходе горения. Очевидно, что такая зависимость несравненно сильнее, чем экспонента в законе Аррениуса.

При $t > t_0 = 2.5/\varphi$, когда в уравнениях (5) и (7) уже можно пренебречь величиной ω_0 , интегрирование уравнения (5) с учетом выражения f по формуле (6) и температурной зависимости k_1 приводит к следующей зависимости n от температуры и времени:

$$n = n_0 \exp \int_{t_0}^t \left[f_0 \exp \left(-\frac{E_p}{RT} \right) - g \right] dt. \quad (16)$$

Здесь E_p — энергия активации разветвления, n_0 — концентрация НЦ при t_0 , величина f_0 равна $2k_1^\circ \times [V]$, где k_1° — предэкспоненциальный множитель константы скорости k_1 .

При подстановке n из выражения (16) в уравнение скорости (5) получается [30, 32, 34]:

$$\frac{W}{[B]} = k_1 n_0 \exp \int_{t_0}^t [f_0 \exp(-E_p/RT) - g] dt. \quad (17)$$

Мы видим, что подобно концентрации НЦ скорость реакции зависит от температуры по закону экспоненты, содержащей в положительном показателе степени фактор Больцмана. Росту скорости способствует также время в показателе степени выражения (17). Именно такая сильная температурная зависимость величин n и W , создающая большие градиенты температуры и концентраций НЦ, определяет чрезвычайные скорости и самоускорения во всех режимах горения, быстрое распространение пламени, легкий переход горения во взрыв (раздел 7) и в детонацию.

Из формулы (17), подтвержденной экспериментом [30, 34], следует, что в развивающемся горении по такому же закону возрастает величина $\frac{\partial W}{\partial T}$, т. е. усиливается температурная зависимость скорости.

Заметим, что авторы [7, 22], не учитывавшие роль цепной лавины в температурной зависимости скорости, сравнивают резкий рост скорости реакции взрыва с известной из квантовой механики δ -функцией. Однако ко взрыву δ -функция не имеет отношения.

6. ПРОВЕРКА ЗАКОНА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Эксперименты по выяснению отдельного вклада изменения температуры и концентраций НЦ в температурную зависимость скорости реакции проводили в области давлений от нескольких Торр до 1 атм. и в интервале температур от 763 до 2500 К. В работах [33, 36] горение стехиометрической смеси H_2 с O_2 осуществляли в термостатированном кварцевом реакторе (рис. 5) при постоянных температурах 773 и 768 К и начальном давлении 2.25 Торр. Микротермопару помещали в кварцевом капилляре, промытом плавиковой кислотой для уменьшения гетерогенной рекомбинации и рекомбинационного разогрева. Из рис. 6 видно, что различие разогревов при заданных температурах не превышает 0.15 К, т. е. меньше 3% от разности начальных температур. Регистрируемый максимальный рост температуры 4 К вызван в основном рекомбинационным разогревом термопары, о чем свидетельствует также то, что максимум разогрева достигается лишь после максимумов интенсивности хемилюминесценции и скорости падения давления, показывая инерционность термопары. Благодаря гетероген-

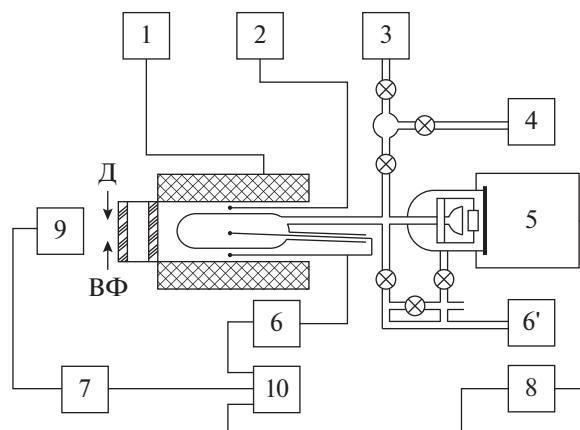


Рис. 5. Блок-схема установки для кинетических исследований при низких давлениях: 1 — терморегулятор термостата, 2 — потенциометрический регистратор температуры, 3 — вакуумная установка, 4 — мембранный манометр, 5 — преобразователь давления, 6 — вакуумный пост, 6' — усилитель постоянного тока, 7 — фотоумножитель, 8 — многоканальный осциллограф, Д — диафрагма, ВФ — водяной фильтр.

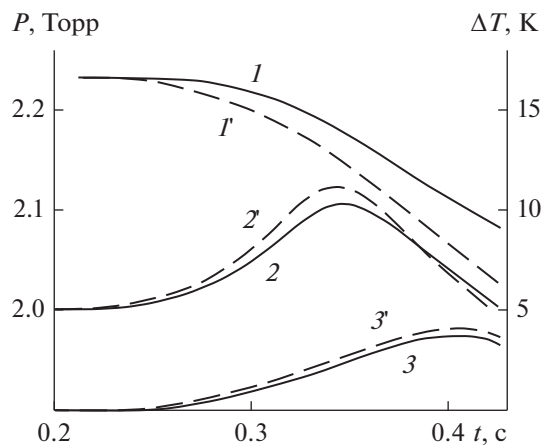


Рис. 6. Осциллограммы давления (I , I'), хемилюминесценции (2 , $2'$) и температуры (3 , $3'$) при 768 ($I-3$) и 773 К ($I'-3'$).

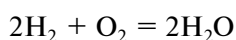
ному обрыву цепей, отводящему энергию рекомбинации, низким давлениям и большой скорости теплоотвода обеспечивалась практическая изотермичность процесса. Время достижения максимальной скорости, отсчитанное даже после периода индукции, равно 0.4 с, что в тысячи раз больше времени теплоотвода. Поскольку саморазогрев незначителен и практически одинаков при обеих заданных температурах, то его вкладом можно пренебречь при рассмотрении отношения скоростей.

Результаты на рис. 6 позволяют сравнивать рост измеренной скорости реакции с ростом константы скорости k_1 лимитирующей стадии, соот-

Таблица 1. Сравнение результатов расчетов по формуле (17) и формуле Аррениуса с результатами измерений

$t - t_0, \text{с}$	Отношение скоростей реакции при температурах 773 и 768 К		
	эксперимент	расчет по формуле (17)	расчет по формуле Аррениуса
0.06	1.60	1.45	1.05
0.08	1.70	1.62	
0.10	1.62	1.75	

ветствующим общепринятому допущению о подчинении температурной зависимости закону Аррениуса. Согласно стехиометрии процесса



уменьшение числа молей смеси равно сокращению числа молей O_2 . Поэтому отношение максимальных величин угловых коэффициентов кинетических кривых I и I' равно отношению максимальных скоростей расходования O_2 при 773 и 768 К. Это отношение составляет 1.29, т.е. при нагревании на 5 К скорость возрастает на 29%. Между тем, увеличение константы скорости лимитирующей стадии (I), равной $1.87 \times 10^{14} \exp(-8350 \text{ K}/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [6, 30], при таком повышении температуры составляет лишь 7%. Таким образом, значительно более сильная температурная зависимость скорости по сравнению с традиционно используемым законом Аррениуса проявляется даже при разности температур лишь 5 К.

Как видно из табл. 1, реальное увеличение скорости при повышении температуры находится в хорошем согласии с рассчитанным по уравнению (17). Небольшой рост расчетного отношения скоростей во времени (второй столбец) обусловлен тем, что расходование O_2 в расчетах не учитывалось, и, соответственно, расчетная скорость во времени несколько возрастала. Различие температурных зависимостей скорости реакции и величины k_1 позволяет определить вклад увеличения концентрации НЦ в наблюдаемую “аномальную” зависимость скорости от температуры. Выразим условно температурную зависимость скорости известным уравнением:

$$\ln(W_2/W_1) = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}, \quad (18)$$

где W_2 и W_1 – скорости при T_2 и T_1 , E – эффективная энергия активации, R – газовая постоянная.

Подставив в это выражение отношение тангенсов максимальных наклонов осциллограмм рис. 6, равное 1.29, и значения T_1 и T_2 , получаем

эффективную “энергию активации” процесса, составляющую 60.0 ккал/моль. Между тем, энергия активации в константе скорости k_1 равна лишь 16.7 ккал/моль [6, 30]. Из этих данных и из выражения скорости расходования O_2

$$W = - \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{H}][\text{O}_2] \quad (19)$$

очевидно, что разность полученных выше величин “энергии активации” процесса и энергии активации константы скорости k_1 , равная 43.3 ккал/моль, соответствует температурной зависимости скорости роста концентрации атомов Н. Таким образом, при повышении температуры даже лишь на 5 К вклад роста концентрации НЦ в ускорение цепного процесса оказывается намного больше вклада увеличения константы скорости лимитирующей стадии, определяемого законом Аррениуса.

Результаты позволяют также оценить концентрацию атомов Н, обеспечивающую наблюдаемую скорость реакции и превышение ее роста над увеличением константы скорости k_1 . Разделив максимальное значение W , рассчитанное по осциллограмме давления, на соответствующую ей концентрацию O_2 (рис. 6), получаем концентрацию атомов Н в момент максимальной скорости, равную 1.3×10^{14} атомов/см³. Эта величина вместе с приведенной выше энергией активации 43 ккал/моль находится в хорошем согласии с измеренной методом ЭПР [37] концентрацией атомов Н в пламени такой же смеси при 930 К и 3 Торр, близкой к 3×10^{15} атомов/см³. Действительно, из приведенных величин концентрации атомов Н и энергии активации получается концентрация этих атомов при 930 К, равная 2.3×10^{15} атомов/см³. Таким образом, вывод теории о ведущей роли роста концентрации НЦ в температурной зависимости скорости подтверждается количественно результатами измерений W , ΔT и концентрации атомов Н.

7. ТЕОРИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Воспламенение, вызванное нагреванием, является необходимой стадией распространения пламени и детонации. Как было показано выше, межмолекулярные реакции крайне медленны, и выделяющееся тепло практически полностью отводится теплопроводностью. Поэтому такие реакции не обеспечивают саморазогрев для горения. Сильное повышение температуры возможно при наличии внешнего источника тепла (ударной волны или прилегающей зоны горения в распространяющемся пламени). Однако, как было показано выше и в [23, 30], вследствие крайне малых скоростей межмолекулярных реакций также мала абсолютная величина роста их скорости при нагревании даже до 4000 К (см. также рис. 3). Таким образом, теория, учитывающая реакции только валентно-насыщенных соединений, не способна объяснить воспламенение, вызванное нагреванием, и, значит, не объясняет также распространение пламени и детонацию. В такой теории рассмотрение сводится лишь к описанию (не к объяснению) наблюдаемого брутто-процесса на основании допущения об одностадийности реакции. Причины горения не обсуждаются.

Воспламенение, вызванное нагреванием, в том числе при распространении пламени, получило объяснение в работах [30, 38]. Было установлено, что крайне медленная реакция H_2 с O_2 при атмосферном давлении в нагретом газе вне области воспламенения является цепным процессом. С использованием экспериментальных данных из монографии [4] было показано, что даже непосредственно под третьим пределом, лишь на 0.2% ниже критической температуры, характеристическое время реакции и, значит, тепловыделения, в 700 раз больше времени теплоотвода. Поэтому саморазогрев не регистрируется. Вместе с тем, измеренные скорости расходования O_2 в десятки раз выше, чем скорость межмолекулярной реакции (0) H_2 с O_2 , и значит, O_2 расходуется по цепному пути. Об этом свидетельствует также зависимость скорости от свойств поверхности. Скорость, практически стационарная при каждой данной температуре, при нагревании прогрессивно возрастает. Поскольку в этих условиях $g > f$, то скорости цепной реакции соответствует выражение

$$W = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \omega_0 \left\{ 1 + \frac{k_1[\text{O}_2]}{g-f} [1 - e^{-(g-f)t}] \right\}, \quad (20)$$

аналогичное известному из теории цепных реакций [2, 3], однако с другим функциональным характером g и с изменяющимися с температурой кинетическими параметрами. Из этой формулы

видно, что при временах t , превышающих $4/(g-f)$, второй член в квадратной скобке намного меньше единицы, т.е. при каждой данной температуре скорость цепной реакции возрастает до соответствующего стационарного значения. Вне области воспламенения температура может повышаться только теплом подошедшей зоны горения. Абсолютный рост скорости ω_0 , вызванный повышением температуры, крайне мал, поскольку мала сама ω_0 . Величины же k_1 и, значит, f , благодаря своим большим значениям, увеличиваются сильно. Поскольку, вместе с тем, скорость обрыва и g слабо зависят от температуры, то при нагревании величина f приближается к g , и знаменатель дроби уменьшается. Соответственно, дробь и стационарная при каждой данной температуре скорость гиперболически возрастают. При дальнейшем нагревании и приближении величины f к g второй член в квадратной скобке приближается к единице, и величина в скобке сокращается. В итоге отношение величины скобки к знаменателю стремится к t согласно правилу Лопиталя.

После этого времени t_0 характер зависимостей НЦ и W от времени качественно изменяется: рост n становится прогрессирующим во времени согласно выражению:

$$n = n_0 [e^{(f-g)(t-t_0)} - 1]. \quad (21)$$

Начинает экспоненциально возрастать также скорость цепного процесса. В этом режиме реакции удобнее заменить знаки числителя и знаменателя в фигурной скобке уравнения (20) на обратные:

$$W = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \omega_0 \left\{ 1 + \frac{k_1[\text{O}_2]}{f-g} [e^{(f-g)t} - 1] \right\}. \quad (22)$$

В самые начальные моменты времен после превышения f над g , когда величина в квадратной скобке пока близка к нулю, скорость цепного процесса лишь очень мало превышает скорость подпредельной реакции. Характеристическое время реакции пока намного больше времени теплоотвода, и саморазогрева практически нет. В эти начальные времена прогрессирующее самоускорение реакции и воспламенение вызваны только цепной лавиной. Но спустя считанные доли миллисекунды характеристическое время реакции (и тепловыделения) становится близким к характеристическому времени теплоотвода, и самоускорение развивается при совместном действии цепной лавины и саморазогрева. На осциллограмме давления в замкнутом реакторе появляется подъем, вызванный ростом температуры. Описанное изменение кинетики реакции при пе-

реходе через предел подтверждают эксперимент и численный расчет [30, 38].

Из сказанного очевидно, что послойное воспламенение, являющееся начальной стадией распространения пламени и детонации, может реализоваться только при участии свободных атомов и радикалов, обеспечивающих резкое ускорение процесса при повышении температуры благодаря их высокой химической активности и специфической зависимости скорости размножения с ростом температуры.

Воспламенению способствуют поступающие из зоны горения атомы водорода, вступающие в реакцию замены малоактивного радикала HO_2 на активные радикалы OH :



По такому механизму происходит также воспламенение в детонационной волне, где внешним источником тепла и активных частиц является ударная волна.

Таким образом, получили объяснение явление воспламенения теплом внешнего источника, и значит явления послойного воспламенения в процессах распространения пламени и детонации.

8. РОЛЬ РАЗМНОЖЕНИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В РЕЖИМЕ ДЕФЛАГРАЦИИ

Роль НЦ в скорости реакции и ее температурной зависимости еще значительнее при большей разности температур. Ниже сравниваются скорости реакции окисления H_2 при 843 К (температура самовоспламенения около третьего предела при 1 атм в кварцевом реакторе [4]) и при температуре распространения пламени в отсутствие взрыва, т.е. без адиабатического сжатия. Скорость реакции, приведенная в [4], равна 7.2×10^{15} молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$. При такой скорости характеристическое время реакции на три порядка больше времени теплоотвода. Поэтому саморазогрев не регистрируется.

Горение смеси 15% H_2 с воздухом проводили в молибденовой трубке диаметром 1.2 см и длиной 210 см с открытым концом. Вдоль трубки размещали фотоумножители, сигналы которых передавались на многоканальный осциллограф, соединенный с компьютером. Для устранения помех постороннего света трубку оборачивали черной бумагой. С целью уменьшения гетерогенной рекомбинации трубку споласкивали борной кислотой. По данным хроматографического анализа во-

дород выгорает практически полностью. Согласно стехиометрии O_2 расходуется вдвое меньше.

Максимально возможный (адиабатический) разогрев — 1070 К. При допущении потерь 15% разогрев равен 910 К. Соответственно температура пламени составляет 1203 К. Средняя скорость реакции равна отношению концентрации израсходованного O_2 ко времени нахождения смеси в зоне пламени. Это время рассчитывали как частное толщины пламени и его скорости. Скорость пламени находили по наклону $x-t$ -диаграмм пробега стационарного пламени, она составляла около 23 м/с. Ширину зоны пламени, близкую к 0.15 см, определяли по известному для данного состава смеси профилю температуры вдоль пламени [22, 39]. Такой ширине при данной скорости пламени соответствует продолжительность реакции менее 10^{-4} с. Обратим внимание, что наблюдаемые скорости достигаются без заметного повышения давления, т.е. без адиабатического сжатия.

Средняя скорость реакции равна количеству израсходованного O_2 за время нахождения смеси в зоне пламени. Учитывая начальную концентрацию H_2 при этой температуре, составляющую 2.2×10^{17} молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$, и продолжительность реакции менее 10^{-4} с, получаем скорость реакции горения по водороду, превышающую 2.2×10^{21} молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$ и, соответственно скорость по кислороду, превышающую 1.1×10^2 молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$. Таким образом, экстремальный характер скорости реакции проявляется в том, что менее чем за 10^{-4} с в каждом см^3 расходуются практически все 2.2×10^{17} прочные молекулы H_2 и эквивалентное количество еще более прочных молекул O_2 . Такие самоускорения и скорости реакции соответствуют описанному выше закону (17).

Другое проявление экстремального характера кинетики реакции в ее самоускорении. При 843 К скорость в смеси H_2 с O_2 равна 7.2×10^{15} молекула $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$ [4]. С учетом поправок на различие плотностей газа и начальных составов скорость при 1203 К составляет 4.87×10^{22} молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$. Это значит, что при повышении температуры с 843 до 1203 К процесс ускоряется в 6.7×10^6 раз. Между тем, константа скорости реакции (I) при таком повышении температуры увеличивается лишь в 20 раз, т.е. ускорение по закону Аррениуса в 3.3×10^5 раз меньше реального.

Поскольку O_2 расходуется только в реакции с атомарным водородом, то очевидно, что сильное превышение возрастания W над ростом k_1 вызвано повышением концентрации атомов H . Из это-

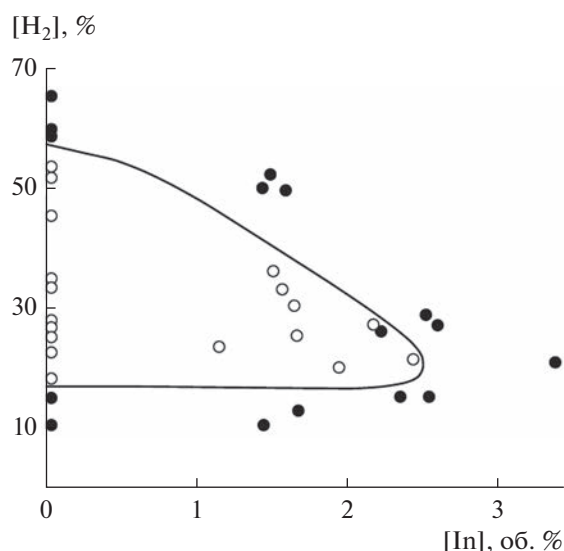


Рис. 7. Сужение концентрационных пределов детонации смесей водорода с воздухом под влиянием пропилена.

го следует, что скорость и ускорение реакции при распространении пламени определяются практически только увеличением концентрации активных частиц. Поделив скорость на концентрацию O_2 и на k_1 , получаем согласно выражению (19) концентрацию атомов Н в пламени, равную 4.8×10^{15} атомов/см³, что составляет 0.5% от $[H_2]$. Эта величина близка к измеренной в пламени смесей аналогичного состава методом масс-спектрометрии [39].

Таким образом, скорость пламени, равная 23 м/с, даже в бедной водородом смеси в трубке с открытым концом реализуется благодаря экстремальным ускорениям и скоростям реакции, высоким концентрациям атомов Н, размножающихся по закону, соответствующему уравнению (16).

9. ЦЕПНО-ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

При одновременном выполнении условий цепной и тепловой лавины реакция в силу возрастания концентраций НЦ по закону экспоненты в положительной экспоненте ускоряется настолько, что ее характеристическое время становится короче времени, необходимого для расширения нагревающегося газа до размеров очага реакции. При таких скоростях реакции возникает скачок давления, температуры и скорости реакции [27, 38, 40]. Этот процесс соответствует определению взрыва, согласно которому произведение продолжительности реакции (t_p) на скорость звука (v) в

реакторе меньше, чем линейный размер (L) очага горения [41]:

$$vt_p < L.$$

Обратим внимание на то, что такое ускорение протекает не в результате адиабатического сжатия, которое пока не наступило, а в силу закона (17) экспоненты, в положительный показатель которой входит фактор Больцмана вместе со временем t . В реакциях с легко разветвляющимися цепями (горение силана, трехлористого азота) взрыв регистрируется даже при давлениях в сотни раз ниже атмосферного [30, 40]. Взрыв легко ингибируется на любой стадии в силу цепного механизма реакции. Он был назван нами цепно-тепловым взрывом (ЦТВ). Рис. 7 иллюстрирует управление с помощью ингибитора взрывом смеси 30% H_2 с воздухом при 1 атм в коническом стальном реакторе объемом 180 л, обтянутом снизу резиновой оболочкой [42]. Представлены зависимости максимального давления и времени достижения взрывной волной вершины конуса от начального содержания пропилена. Инициатором служил взрыв 3 г гексогена на кронштейне в нижней части оболочки. В отсутствие ингибитора давление на вершине конуса достигает 1000 бар. Видно, что при повышении содержания ингибитора в исходной смеси величина скачка давления падает. В области концентраций ингибитора 0.95–1% падение максимального давления резко усиливается, и при наличии более 2% пропилена взрыв газа не регистрируется. Падение максимального давления взрыва сопровождается увеличением времени достижения взрывной волной вершины конуса. Ингибированием предотвращаются также взрыв метана (например, в испытательном штреке) [30].

Высокая эффективность ингибирования определяется прежде всего тем, что скорость цепной реакции зависит экспоненциально от скорости ингибирования согласно уравнению (17).

10. ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕПЕЙ В ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ

Возможность реакционных цепей в детонации допускалась в ранних работах [43, 44], авторы которых, однако, позднее отрицали роль цепей в условиях значительного саморазогрева [2–4] и, следовательно, в условиях детонации. О наличии активных частиц в детонации сказано авторами [45–48], полагавших тримолекулярную рекомбинацию НЦ в конце горения основным источником тепла. Между тем, роль саморазогрева опре-

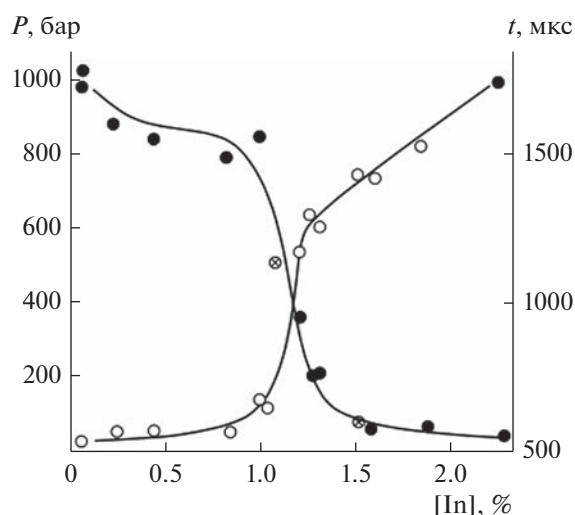


Рис. 8. Подавление инициированного взрыва водородо-воздушной смеси ингибитором.

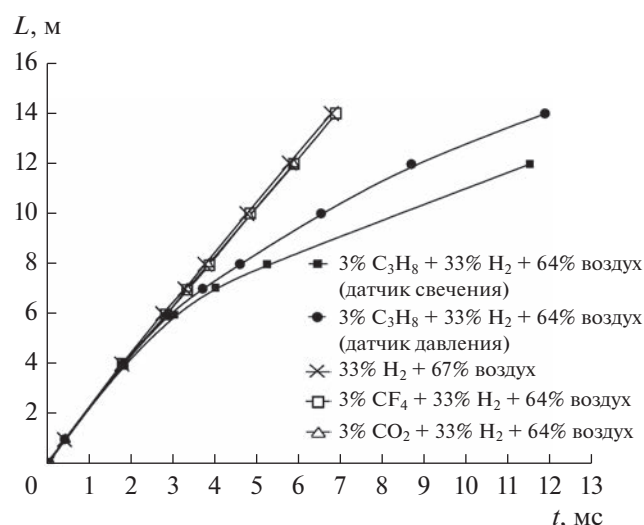


Рис. 9. Влияние ингибиторов и инертных газов на стационарную детонацию.

деляется тем, что он происходит не в конце горения, а на стадиях его развития (см. раздел 2). В этих работах, как и в других исследованиях (например, [22, 45, 49–53]), химический процесс в детонации считали одностадийной реакцией исходных молекул, протекающей фактически мгновенно. Температурную зависимость скорости реакции выражали аррениусовской функцией, которая, как было показано выше, относится не к скорости реакции, а к константе скорости. Вопрос о причинах высокой скорости реакции не ставился. Не обращалось также внимание на то, что без цепной лавины в одностадийной реакции невозможно послышное воспламенение, являющееся начальной стадией детонации.

Возможность ингибирования детонации, как и ее цепную природу, отрицали [49, 53, 54]. Это частично вызвано неудачами попыток ингибировать детонацию. Основная же причина — неосознанность цепного характера процесса. Даже после работ [24, 55–57], показывающих предотвращение перехода горения в детонацию, разрушение стационарной детонационной волны и регулирование ее скорости путем ингибирования, встречаются публикации “моделирования”, в которых химический процесс представлен без цепного механизма с явно лишенными смысла входными параметрами (например, [16, 19]), о подгонке величин которых заявляют сами авторы.

На не цепной характер реакции в детонации, казалось бы, указывало согласие измеренных скоростей детонации водородо-воздушных смесей с рассчитанными в допущении о реакции в

одну стадию, в том числе по известной формуле скорости детонации (V_D):

$$V_D = \sqrt{2(\gamma^2 - 1)Q}, \quad (23)$$

где γ — отношение теплоемкостей смеси при постоянных объеме и давлении, Q — теплота реакции на единицу массы [58]. Эта формула, однако, противоречит фактам: разрушению стационарной детонационной волны и управлению ее скоростью с помощью малых примесей ингибиторов [24–55, 57], вступающих в реакции аналогичные (V) и (A).

Ингибирование позволяет также предотвратить переход горения в детонацию и варьировать преддетонационное расстояние [24, 30]. В трубе диаметром 2.6 см инициирование проводили искрой, для турбулизации использовали спираль Щелкина. В модели прямооточного воздушно-реактивного двигателя турбулизация смеси водорода с нагретым воздухом и с ингибитором происходила при прохождении струи через смесители [24, 30]. Измеренные в этих экспериментах скорости и концентрационные пределы детонации в отсутствие ингибитора находятся в согласии с литературными данными. Из рис. 8 видно, что по мере увеличения содержания ингибитора концентрационные пределы перехода горения в детонацию сужаются, и при содержании присадки более 2.6 об. % переход предотвращается при любых соотношениях концентраций водорода и воздуха. При содержаниях ингибитора выше 8.5% подавляется также дефлаграционное горение.

Была доказана также определяющая роль цепной лавины в стационарной детонации [24, 30,

57]. Реактор — секционная стальная труба длиной 15 м с диаметром 10.1 см, соединенная с узкой секцией, в которой с помощью искры создавалась инициирующая детонация стехиометрической смеси H_2 с O_2 . Отсюда детонационная волна входила в реактор с исследуемой смесью. Фронт пламени, ударную волну и детонацию регистрировали с использованием расположенных вдоль трубы восьми пьезоэлектрических датчиков и находящихся напротив них 8 фотодиодов. Система датчиков, соединенных с пятью четырехканальными осциллографами, позволяла регистрировать раздельно детонацию, фронт пламени и ударную волну, скорости которых определяли по осциллограммам. Рис. 9 демонстрирует, что детонационная волна смеси 2H_2 с O_2 после вхождения в реактор с водородо-воздушной смесью в отсутствие ингибитора и прохождения расстояния 0.9–1.0 м продвигается с постоянной скоростью (прямая 1). Из наложения точек, обозначенных крестиками и кружками, друг на друга на прямой 1 (рис. 9) видно, что сигналы давления и свечения в каждом сечении вдоль всей трубы регистрируется одновременно, как это присуще детонации. Скорость волны (1985 ± 5 м/с) в смеси 30% H_2 с воздухом находится в хорошем согласии с известными литературными данными [4, 51, 56, 58]. Из рис. 9 следует, что при подавлении цепной лавины с помощью 3% пропилена волна детонации замедляется, и на расстоянии 6 м фронт горения начинает отставать от ударной волны. Детонация распадается на затухающую ударную волну (кривая 4) и все больше отстающую от нее волну горения (кривая 5). Уменьшение интенсивности хемилюминесценции и скачка давления взрыва в волне, вызванное ингибированием, регистрировались также по интенсивности осциллограмм.

11. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ И ВЕДУЩАЯ РОЛЬ НЦ В ДЕТОНАЦИИ

Для оценки скорости и ускорения реакций, а также концентрации НЦ в режиме детонации сведения о ширине зоны горения менее точны, чем о ламинарном пламени. Ширина зоны пламени по [58] и по нашим оценкам не больше 0.03 см. Соответственно, продолжительность нахождения смеси в зоне пламени меньше 10^{-7} с. Адиабатическая температура равна 2390 К. При допущении 10% тепловых потерь температура пламени составляет 2180 К. В этих условиях, при допущении давления в стационарной детонации равным 20 атм, средняя концентрация O_2 составляет 5×10^{18} молекул/см³. Средняя скорость реакции, полученная делением этой концентрации на время

10^{-7} с, равна 5.1×10^{25} молекул см⁻³ с⁻¹, что в пересчете на одну атмосферу в детонации 7×10^8 раз больше скорости при 843 К. Таким образом, за время, меньшее 10^{-7} с, реакция ускоряется в сотни миллионов раз. Константа же скорости лимитирующей стадии k_1 увеличивается при таком повышении температуры лишь в 450 раз. Из этих результатов также очевидно, что ускорение реакции горения вызвано в основном ростом концентрации атомов Н в соответствии с уравнением (16).

Оценка, проведенная с помощью уравнения (19) с использованием величин скорости реакции, k_1 и концентрации O_2 , показала, что концентрация атомов Н достигает 10% от концентрации H_2 .

Описанные выше результаты позволяют определить детонацию как режим горения, где химический процесс представляет собой цепную реакцию, скорость которой зависит от времени и от температуры по закону экспоненты, содержащей в положительном показателе степени фактор Больцмана с энергией активации лимитирующей стадии. В детонации водорода с воздухом характеристическое время реакции меньше микросекунды благодаря концентрациям атомов водорода, близким к 10% от текущих концентраций исходных реагентов. Процесс протекает в режиме взрыва, поддерживаемого созданной им ударной волной. Именно такой механизм определяет высокие скорости реакций, большие градиенты, продвижение со сверхзвуковой скоростью поддерживающих друг друга волны взрывного горения и ударной волны.

Цепным характером реакций горения определяется также сильная зависимость распространения характеристик пламени от химических свойств реакционной камеры [59, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получен ответ на кардинальный вопрос о причинах протекания горения, взрыва и детонации газов с чрезвычайными скоростями и ускорениями реакций молекул даже с очень прочными химическими связями. Такие скорости и ускорения определяются цепным характером процессов, химической активностью НЦ, их высокими концентрациями, образующимися по цепному механизму за счет основной части энтальпии процесса. Скачкообразное самоускорение реакций определяется выявленным в настоящих исследованиях законом температурной зависимости скорости размножения атомов и радикалов, представляющим экспоненту, содержащую в положительном показателе степени

фактор Больцмана с энергией активации лимитирующей стадии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2020-806 от 29 сентября 2020 г.).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00024 “Разработка эффективных химических методов управления газодинамическими процессами горения, взрыва и детонации”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. // Успехи физических наук. 1940. Т. 23. № 1. С. 251.
2. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. Москва: Издательство “Знание”, 1969. 95 с.
3. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 3. Москва: Наука, 2005. 499 с.
4. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions, and flame in gases. New York—London: Acad. Press, 1987. 592 p.
5. Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J., Cox R.A., Just T., Kerr J.A., Pilling M.J., Stoker D., Troe J., Tsang W., Walker R.W., Warnatz J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
6. Srinivasan N.K., Michael J.V., Harding L.B., Klipperstein S.J. // Combust. Flame. 2007. V. 149. № 1–2. P. 104.
7. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. Москва: Наука, 1980. 478 с.
8. Williams F.A. Combustion theory. Westview Press, 1985. 704 p.
9. Химическая энциклопедия. Т. 1. Статья “Горение”. Москва: Сов. Энциклопедия, 1988. С. 595.
10. 1 Физическая Энциклопедия. Статья “Горение”. Москва: Сов. Энциклопедия, 1988. С. 515.
11. Большой Энциклопедический словарь “Физика”. Статья “Горение”. Москва: Изд-во “Большая Российская энциклопедия”, 1998. С. 134.
12. Merzhanov A.G. // Nonequilibrium Theory of Flame Propagation. Progress in Astronautics and Aeronautics. 1997. V. 173. P. 37.
13. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.
14. Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. Теория горения и взрыва. Москва: Изд-во “Юрайт”, 2012. 435 с.
15. Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 3.
16. Frolov S.M., Shamshin I.V., Dubrovskii F.V., Medvedev S.N. / Proceedings of International Conference on Transient Combustion and Detonation. Moscow: Torus press, 2014. P. 204.
17. Kogan I., Sivashinsky G. / Modeling of Deflagration—to—Detonation Transition with Ignition Temperature Kinetics. Proceedings of the international conference on Transient Combustion and Detonation Phenomena. Moscow, 2014. P. 163.
18. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. Москва: Мир, 1968. 604 с.
19. Дубровский А.В., Иванов В.С., Зангиев А.Э., Фролов С.М. // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 49.
20. Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. Springer—Verlag, 2001. 351 p.
21. Бабкин В.С., Сеначин П.К. Процессы горения газов в ограниченных объемах. Изд-во Алт. ГТУ, 2017. 143 с.
22. Chung K. Law. Combustion Physics. Cambridge, New York: Cambridge University Press, 2006. 722 p.
23. Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
24. Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Ведешкин Г.К. // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1036.
25. Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835.
26. Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405.
27. Азатян В.В., Болодьян И.А., Шебеко Ю.Н., Навценья В.Ю. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 27. № 3. С. 449.
28. Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н., Вогман Л.П., Макеев В.Н. / Сб. Горение и взрыв. Москва: Наука, 1977. С. 626.
29. Азатян В.В., Бакулев В.И., Калканов В.А., Романенко Н.Т., Харламов А.В., Шавард А.А. Пат. RUS 1835139, 1992.
30. Азатян В.В. Цепные реакции в горении, взрыве и детонации газов. Москва: Изд-во РАН, 2020. 360 с.
31. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. Москва: Наука, 1981. 262 с.
32. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 2. С. 533.
33. Азатян В.В., Шавард А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. Т. 42. № 11. С. 2460.
34. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 3.
35. Азатян В.В. // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15. № 5. С. 62.
36. Азатян В.В. // Доклады РАН. 2020. Т. 495. С. 59. <https://doi.org/10.31857/S2686953520060047>
37. Гершензон Ю.М., Глебова О.Н., Азатян В.В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 4. С. 851.
38. Прокопенко В.М., Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 55. <https://doi.org/10.7868/S004445371801020X>

39. Korobeinichev O.P., Rybitskaya I.V., Shmakov A.G., Chernov A.A., Bolshova T.A., Shvartsberg V.M. // Proceedings of the Combustion Institute. 2009. V. 32. P. 2591.
40. Азатян В.В., Вартамян А.А., Калканов В.А., Шавард А.А. // Химическая физика. 1989. Т. 8. № 11. С. 1290.
41. Большая Российская энциклопедия. Т. 5. Статья "Взрыв". Москва: Большая Российская энциклопедия. 2006. С. 242.
42. Азатян В.В., Набоко И.М., Петухов В.А., Гусев П.А.П., Фортон В.Г., Солнцев О.В. // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 1. С. 61.
43. Lewis B., Friauf J.B. // J. Am. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 3905.
44. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Ленинград: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
45. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 524.
46. Зельдович Я.Б. Избранные труды. Москва: Наука, 1984. 374 с.
47. Von Neumann J. // OSRD. 1942. Rept. № 549.
48. Doring W. // Ann. Physik. 1943. V. 43. P. 421.
49. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. Москва: Изд-во АН СССР, 1960. 428 с.
50. Aldushin A.P. // Progress in Astronautics and Aeronautics. 1997. V. 173. P. 95.
51. Нетлемон М. Детонация в газах. Москва: Мир, 1989. 278 с.
52. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 199 с.
53. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К., Смирнов Н.Н. // Докл. РАН. 2017. Т. 472. № 3. С. 295.
54. Гельфанд Б.Е. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 101.
55. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 512.
56. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г., Логутов Ю.П., Мержанов А.Г., Шербак Н.Б. // Докл. РАН. 2001. Т. 376. № 1. С. 55.
57. Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М., Ратников В.И., Туник Ю.В. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 553.
58. Зельдович Я.Б., Компанеев А.С. Теория детонации. Москва: Гостехиздат, 1955. 268 с.
59. Азатян В.В., Алымов М.И., Прокопенко В.М., Абрамов С.К., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 4. С. 484.

Mechanism and Kinetic Laws of Reactions Determining Flame Propagation, Gas Explosion and Detonation. Review

V. V. Azatyan*

*Federal Scientific Center Scientific Research Institute for System Analysis RAS,
Nakhimovsky Prosp., 36, build. 1, Moscow, 117218 Russia*

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

It has been established that, contrary to previous ideas chemical processes in the propagation of flame, explosion and detonation of gases, are chain reactions proceeding according to previously unknown laws of non-isothermal chain processes. The characteristic reaction times in deflagration and detonation in the combustion zone are less than a ten-thousandth and a millionth of a second, respectively. The features of the mechanisms and laws that determine such high rates and accelerations of reactions, their extremely strong temperature dependence is revealed. Using kinetic and spectroscopic methods, the decisive role of atoms and radicals, which are formed in concentrations reaching tens of percent of the concentrations of the initial reagents, is shown. Efficient chemical methods for controlling all combustion modes have been developed.

Keywords: free atoms, radicals, chain reactions, combustion, explosion, detonation, activation energy, inhibition, flame propagation, chain avalanche

УДК 541.124.7:547.211:542:943

О ПРИРОДЕ НЕМОНОТОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПО ДАВЛЕНИЮ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕСЕЙ $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$

© 2023 г. А. А. Карнаух^а, *, А. Н. Иванова^а

^аФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: karnau@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.08.2022 г.

После доработки 23.01.2023 г.

Принята к публикации 24.01.2023 г.

В настоящей работе впервые для стехиометрических смесей метан–кислород двумя численными кинетическими методами воспроизведена немонотонная граница области “3-х пределов по давлению”, полученная сотрудниками Н.Н. Семенова экспериментально в широкой интервале давлений ~20–600 Торр. В области параметров проведено моделирование задержек самовоспламенения, где по задержкам также были экспериментально найдены 3 предела по давлению. В данном случае для расчетов задержек воспламенения применена нелинейная схема окисления метана (150 реакций). По линейной части этой же схемы (~20 реакций метил-пероксидного цикла) впервые получены формулы соответствующего ей детерминанта матрицы Якоби и для каждой заданной температуры из уравнения, определяющего его нуль, найдены три корня по давлению, по которым построена немонотонная пограничная линия области самовоспламенения. Показана удовлетворительная сходимость экспериментальных и расчетных данных как по временам задержек, так и по положению пределов в P – T -пространстве.

Ключевые слова: метан, кислород, стехиометрические смеси, эксперименты школы Семенова, три предела по давлению, моделирование

DOI: 10.31857/S0453881123030048, **EDN:** FXSLOF

ВВЕДЕНИЕ

В значительном числе работ Н.Н. Семенова с сотрудниками и их зарубежных коллег (в начале 30-х гг. XX-го в.) проводились экспериментальные наблюдения и разработка теоретических подходов к объяснению кинетической природы самовоспламенения (СВ) множества газовых горючих смесей [1, 2]. Особые проблемы возникали при трактовке немонотонного влияния на кинетику процесса начальных параметров – давления, состава смесей, температуры, гетерогенных факторов.

В экспериментах группы сотрудников Семенова определяли задержки самовоспламенения (ЗС) в стехиометрических смесях метана [3–5] и этана [6] с кислородом, а по ним – немонотонные по давлению границы области воспламенения (ОВ), связанные с существованием низкотемпературного “полуострова воспламенения”. Также в работе [5] был выявлен эффект сокращения раз-

меров “полуострова” по мере обогащения или обеднения смесей метана с кислородом относительно стехиометрии. Причем в первом случае он уменьшался вплоть до пропадания. В 50-е гг. Vanpree M.C.R. [7] тоже провел эксперименты с богатыми смесями $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$, близкие по условиям к таковым в опытах группы Семенова [5]. В этих случаях он обратил внимание не на сокращение размеров низкотемпературного “полуострова”, а на полное его исчезновение. Вместо этого он нашел замкнутую область “холодных пламён”, причем значительно выше по давлению, чем на 2-м пределе. Оказалось, что эта область имеет *немонотонную по температуре нижнюю границу*, а роль верхней была приписана уже известной тогда границе 3-го предела по давлению для стехиометрических смесей метана с кислородом.

В последние годы авторы [8, 9], возможно, не знавшие подробно работ [5, 7], активно рассматривали возможность численного моделирования явления *трех пределов по давлению* в кислородных смесях с существенно обогащенным топливом, таким как водород + метан или метан + пропан и т.д. В численных кинетических расчетах с помо-

Сокращения и обозначения: МПМ – метил-пероксидный механизм; СВ – самовоспламенение; ЛС – линейная схема; ЗС – задержка самовоспламенения; ОВ – область воспламенения; ДМЯ – детерминант матрицы Якоби для ЛС.

щью обширных стандартных схем они установили существование указанного эффекта в таких смесях с участием H_2 , если его содержание было не менее 5%. Кроме того, как уже упоминалось выше в связи с экспериментами [5, 7], даже в умеренно богатых смесях чистого метана с кислородом немоноктонность по давлению маловероятна. Выполненные авторами [8, 9] расчеты в подобном случае с пропаном показали немоноктонность пределов воспламенения, но только по температуре, а по давлению при каждой температуре имелся лишь один предел.

Заметим, что сотрудники Семенова, проводившие тонкие кинетические измерения в работах [3–6], уже использовали логику его идей [1, 10] для кинетического толкования полученных результатов в терминах ролей отдельных элементарных стадий в разветвленно-цепном процессе вдоль немоноктонной границы ОВ. Однако задача кинетического описания указанных явлений, возникшая более 90 лет назад, до сих пор остается актуальной.

С учетом данных экспериментов [3, 5, 7] о различиях в поведении смесей метана с кислородом разного состава в настоящей работе поставлена задача численного кинетического исследования именно стехиометрических смесей кислород–метан, для которых немоноктонность границ воспламенения по давлению наиболее ярко выражена. Для этого применено два подхода к описанию пределов воспламенения – прямой расчет кинетики задержек в условиях экспериментов и получение “области 3-х пределов воспламенения” путем определения корней уравнения нуля детерминанта Якобиана кинетической системы.

Первый подход предназначен для расчета времен ЗС в условиях работ [3–5] и сравнения их величин с найденными экспериментально. Как основа механизма для этих расчетов нами в [11, 12] была предложена нелинейная по радикалам схема “медленного окисления метана” (достигшая в [12] ~150 реакций). В ней также содержатся ~20 реакций линейного механизма с участием радикалов CH_3O_2 , которые могут быть ответственны не только за замедленный ход реакции (и существование задержки горения), но и за начальное разветвленно-цепное развитие процесса вдоль линии “3-х пределов воспламенения”. На этом основано применение другого подхода, также использованного нами ранее, например, в [11–13], который заключается в нахождении критического значения параметра (в данном случае давления), соответствующего переходу через нуль максимального собственного значения λ матрицы Якоби (J) кинетической системы, линеаризованной на ее начальном состоянии. Это значение находится из уравнения $\text{Det}(J(P, T)) = 0$. Заметим, что в кинетических расчетах по “большому” механизму также возможно определение текущей

величины λ , положительной вплоть до окончания процесса. Но именно для начальной стадии характерно значение λ , иногда во много раз большее, чем при следующем за ней медленном режиме задержки.

Очевидно, что для определения предела из уравнения $\text{Det}(J(P, T)) = 0$ нет необходимости использовать матрицу Якоби всей кинетической системы [12], и достаточно выделить из схемы ее часть, описывающую начальную стадию процесса, линейного по радикалам и промежуточным реагентам. В настоящей работе этой схеме содержится 13 реакций с участием радикалов O , HO_2 , CH_3 , CH_3O , H , HCO , OH , CH_3O_2 и молекул $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, CH_2O (см. схему в табл. 1) плюс несколько реакций гибели активных частиц, которые в таблице не приведены. Факт появления при некотором значении параметра положительного собственного значения матрицы Якоби именно для данной схемы означает, что это значение критическое.

Получение аналитических формул детерминанта матрицы Якоби кинетической системы, линеаризованной на ее начальном состоянии, при большом числе реагентов (уже >5) – это достаточно громоздкая процедура. Для ее упрощения, например, в работе [13], Б.Л. Тарнопольским была создана специальная программа аналитических выкладок, которая по заданной схеме реакций вычисляет вклады в детерминант матрицы Якоби – отдельно положительные A (от разветвленных циклов) и отрицательные B (от всех остальных). Для нормировки оба выражения делятся на один и тот же положительный множитель, после чего вопрос сводится к решению уравнения $A - B = 0$ относительно того параметра, критическое значение которого ищется при всех остальных фиксированных значениях параметров, соответствующих начальному состоянию системы.

1. ЗАДЕРЖКИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, ИЗМЕРЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО И РАССЧИТАННЫЕ КИНЕТИЧЕСКИ ДЛЯ ДВУХ ТЕМПЕРАТУР ВНУТРИ “ПОЛУОСТРОВА”

На рис. 1а и 1б, соответствующих температурам 918 и 943 К, представлены для сравнения экспериментальные и расчетные зависимости ЗС смесей $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ от давления в статическом реакторе ($d = 3$ см). При обеих температурах серии расчетов величины задержек ведут себя одинаково – уменьшаются при удалении от нижней границы в сторону к верхней. Но при $T = 943$ К разница между максимальными задержками обоего типа (180 с в эксперименте и 118 с в расчете) совсем невелика (при $P \geq 37$ Торр), тогда как при $T = 918$ К максимальная экспериментально изме-

Таблица 1.

№ п/п	Реакция	k_0	E_0	n_0	k_∞	E_∞	n_∞
I	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$	5.6×10^{25}	0.0	-3.3	3.88×10^{12}	6.4×10^2	0
II	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3$	1.8×10^{12}	1.85×10^4	—	—	—	—
III	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH} + \text{M}$	3.9×10^{42}	4.7×10^4	-7.5	4.05×10^{19}	4.4×10^4	-1.15
IV	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	7.95×10^6	2.7×10^3	1.92	—	—	—
V	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.8×10^{12}	1.9×10^4	0.0	—	—	—
VI	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	1.6×10^{11}	1.08×10^4	0.0	—	—	—
VII	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_2$	6×10^{10}	2.61×10^3	0.0	—	—	—
VIII	$\text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCO}$	2×10^{13}	3.8×10^4	0.0	—	—	—
IX	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	3.3×10^{13}	0.0	-0.4	—	—	—
X	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	0.25×10^{15}	1.69×10^4	0.0	5.0×10^{10}	1.4×10^4	0
XI	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	2×10^{14}	1.68×10^4	0.0	—	—	—
XII	$\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$	1.2×10^7	7.42×10^3	1.55	—	—	—
XIII	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M}$	6.74×10^{48}	3.32×10^4	-10	$(0.45 \times 10^{14}) - (1 \times 10^{11})$	$(3.32 \times 10^4) - (3.14 \times 10^4)$	0

Примечание. Размерности констант скорости реакций стандартные (СИ), с учетом мольного порядка реакции (0, 1, 2) на единицы объема реактора и времени — с^{-1} , $\text{моль см}^{-3} \text{с}^{-1}$ и $(\text{моль см}^{-3})^2 \text{с}^{-1}$ соответственно. Параметры констант, зависящих от давления (через полную концентрацию M), вычисляются по формуле: $k(M) = k_0 k_\infty M / (k_0 M + k_\infty)$ с известными константами k_0 и k_∞ .

ренная задержка (1088 с при $P \leq 44$ Торр) превышает максимальную расчетную величину в 3 раза (300 с при $P = 37$ Торр). Все же видно, что при $T = 918$ К расчетные точки намного ниже экспоненты экспериментальной кривой задержек. То есть можно полагать, что реальная максимальная задержка еще больше, чем 1080 с!?

Для проверки данной гипотезы при начальных условиях $T = 918$ К и $P = 37$ Торр нами проведен дополнительный расчет задержки воспламенения с учетом в схеме реакции гибели на стенке активных молекул CH_2O . Основанием для этого служат результаты экспериментов с добавками инертного газа (аргона), полученные в работе [5]. Было показано, что на 1-м пределе на стенке может происходить как разветвление, так и гибель с участием таких молекул. Решение (черная звездочка на рис. 1а) в этом случае дает задержку (≥ 1700 с) большую, чем 1400 с — предел наблюдений, установленный в [3–5] за “видимым глазом излучением ОН радикалов, появляющемся внезапно”. Но, “сливаясь” с условно продолженной кривой экспериментальных задержек (при давлении $P = 37$ Торр, где эксперимент не проводился), эта расчетная точка определенно указывает на торшение процесса гибели CH_2O вблизи нижнего предела. На пересечении линий обеих температур с нижней и верхней (1-ой и 2-ой) границами “полуострова” точки соответственно наименьшего и наибольшего давлений диапазона

можно оценить как *пары предельных*. В экспериментах это 44 (37 согласно нашим расчетам) и 75 Торр для $T = 918$ К и 37 и ~125 Торр для $T = 943$, кривую “exp” с реальными точками линии 3-х пределов по давлению из [5] см. на рис. 2.

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ПО АНАЛИТИЧЕСКИ ПРЕДСТАВЛЕННОМУ УРАВНЕНИЮ $\text{Det}(J(P, T)) = 0$ ДЛЯ МАТРИЦЫ ЯКОБИ J , СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ СХЕМЕ

В СХЕМЕ (табл. 1) все реакции являются линейными по концентрациям радикалов и активных промежуточных частиц, ведущих цепи. Они конкурируют с отсутствующими здесь реакциями гибели на стенке радикалов О, HO_2 , CH_3 , HCO , OH , а в специальном случае — CH_2O . Константы их гибели на стенке (k_g) вычисляли по формулам, принятым в [14]:

$$k_g = k_{gd} k_{gk} / (k_{gd} + k_{gk}),$$

$$k_{gd} = 2/r D_0 / r^2 (T/273)^{1.5} \times 760/P,$$

$$k_{gk} = 2/r (8RT/\pi\mu)^{0.5}, \quad r = d/2,$$

где k_{gd} и k_{gk} — диффузионная и кинетическая составляющие константы k_g ; D_0 — коэффициент диффузии активных частиц; R — газовая постоянная; μ — массовая характеристика; d — диаметр сосуда.

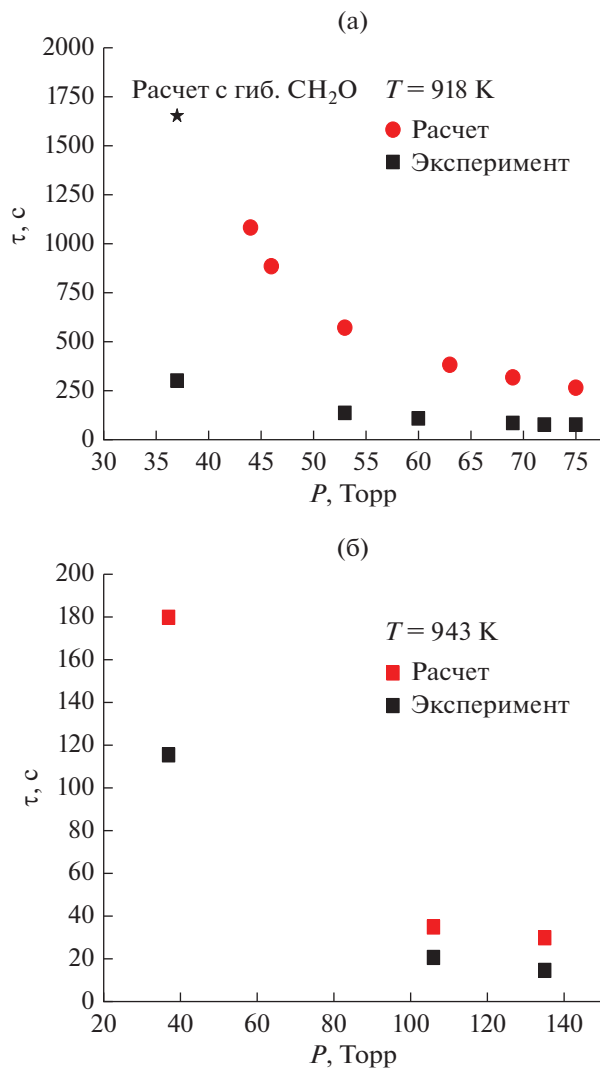


Рис. 1. Расчет ЗС вдоль линий температур 918 (а) и 943 К (б) внутри P - T -«полуострова» самовоспламенения, найденного в экспериментах [3–5] для стехиометрических смесей метан–кислород. Звездочкой обозначен результат расчета задержки воспламенения с учетом в схеме реакции гибели на стенке активных молекул CH_2O .

Критическое условие: $A - B = 0$.

Введем обозначения для соотношений констант скоростей реакций, определяемых схемой в табл. 1.

$$\begin{aligned} R0 &= \frac{k_{13}(\text{M})}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} \times \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_g(\text{O})}; \\ R1 &= 1 + \frac{k_{10}(\text{M}) + k_g(\text{HCO})}{k_9[\text{O}_2]}; \\ R2 &= 1 + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_{11}[\text{O}_2]} + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_g(\text{O})}; \\ R3 &= 1 + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_{11}[\text{O}_2]}; \end{aligned}$$

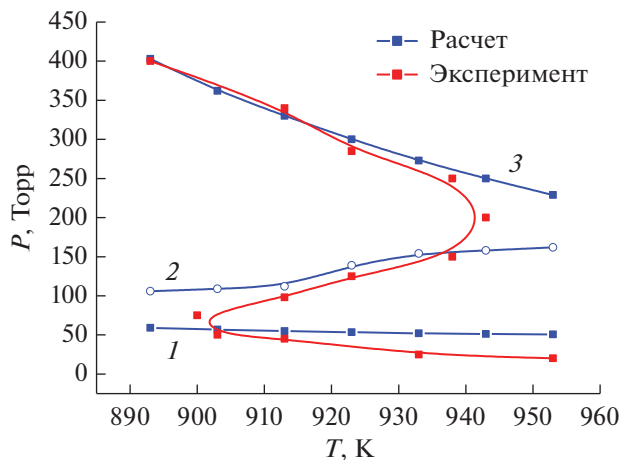


Рис. 2. Три корня уравнения $\det(J(P, T)) = 0$. Линии пределов по давлению (1, 2, 3) вычислены при фиксированных температурах T по схеме в табл. 1. Кривая «exp» получена по экспериментальным измерениям ЗС в работах [3–5].

$$R4 = \left(1 + \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]}\right) \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]}\right);$$

$$R5 = \left(1 + \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]}\right) \left(1 + \frac{k_2[\text{CH}_4]}{k_g(\text{O})}\right);$$

$$R6 = \left(\frac{k_7[\text{O}_2]}{k_6[\text{CH}_4]}\right);$$

$$R7 = \left(R1 + \frac{k_{10}(\text{M})}{k_9[\text{O}_2]} \frac{k_7[\text{O}_2]}{k_6[\text{CH}_4]}\right);$$

$$R8 = \left(1 + \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]}\right) \left(1 + \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]}\right);$$

$$A = \frac{k_2[\text{CH}_4]}{k_g(\text{O})} \times$$

$$\begin{aligned} & \left(\left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]}\right) \left(2R1 \times R2 + \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]}\right) + \right. \\ & + \left(R6(2R2 + R3) R1 + \frac{k_{10}(\text{M})}{k_9[\text{O}_2]} \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_3[\text{CH}_4]}\right) \right) + \\ & + \frac{k_{12}}{k_6} R1 + \frac{k_{12}}{k_5[\text{CH}_4]} \left(R1(2 + R6) + 3 \frac{k_{10}(\text{M})}{k_9[\text{O}_2]} R6 \right) + \\ & + \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]} \left(R6(R2 + 2R3) + \frac{k_{12}}{k_5} R7 \right) + \\ & + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_9[\text{O}_2]} \left((2 + R6) \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]}\right) + \right. \\ & \left. \left. + 2R6 + \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]} \left(2R6 + 1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]}\right) \right) \right) \\ & B = B1 + B2 + B3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B1 &= R1 \times \\
 &\times \left((1 + R6) R4 \left(R2R5 + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_3(\text{M})} \left(1 + \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_g(\text{O})} \right) \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{k_{12}}{k_6} R4 \left(1 + \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} \times \right. \right. \\
 &\quad \times \left((1 + R6) \left(\frac{k_{12}}{k_5} R8 + \frac{k_{12}}{k_4} \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]} \right) R5 \right) \right) + \\
 &\quad \left. + R4(1 + R6) \left(\frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_g(\text{O})} \times \right. \right. \\
 &\quad \times \left(1 + \frac{k_2[\text{CH}_4]}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} + \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} \right) + \\
 &\quad \left. \left. + \left(\frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_9[\text{O}_2]} R5 \right) \right) \right); \\
 B2 &= R0 \times \\
 &\times \left(R1R2(R4 \times R6) + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_9[\text{O}_2]} R6 \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]} \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{k_{12}}{k_6} R1 \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]} \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{k_{12}}{k_4} + \frac{k_{12}}{k_5} \right) R6 + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_3(\text{M})} \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]} R6 \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]} \right) \\
 B3 &= \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} \left(1 + \frac{k_{13}(\text{M}) + k_2[\text{CH}_4]}{k_g(\text{O})} \right) R1R4R6;
 \end{aligned}$$

В квадратных скобках приведены концентрации веществ, реагирующих с приписанной им константой скорости; в круглых скобках — символы активных центров в выражениях констант их гибели.

Концентрации исходных реагентов, входящие в формулы, выражаются через их доли в смеси, умноженные на общее число молей, однозначно связанное с давлением. На основании этих формул были найдены корни нелинейного уравнения $A - B = 0$ относительно давления (Торр) $P = M \times T \times 82.073 \times 760$, на трех ветвях зависимости $P(T)$ в области температур, где были измерены задержки воспламенения [5].

РАСЧЕТЫ ПРЕДЕЛОВ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ. ЗАДЕРЖКИ И ПРЕДЕЛЫ

Результаты расчетов 3-х (разрывных) линий пределов (1, 2, 3) приведены на рис. 2 в сравнении с данными экспериментов (сплошная красная граница области 3-х пределов по давлению (exp), полученная по ЗС в работах [3–5]). Из рисунка видно, что активность механизма несколько за-

вышена: в “холодной” зоне “полуострова” наблюдается расширение “полуострова”, а в высокотемпературной зоне — сужение. С большой вероятностью можно полагать, что линейные и нелинейные реакции некоторых компонентов, учтенных в СХЕМЕ (табл. 1), но не вошедших в формулу критерия (из-за отсутствия для них спарринг-реакций), могли бы “исправить” форму границ в этой части ОВ в сторону большего соответствия с экспериментом. Их наилучшая сходимость наблюдается на 3-м пределе. При расчете пределов на ветви 3-го предела в формулах гибели активных центров на стенке учитывали кинетическую гибель, которая, как и диффузионная, соответствует данным работы [14]. Реакция (III) — зависящий от давления распад CH_3OON на активные радикалы CH_3O и OH — выступает как фактор ускорения процесса, ответственный за расширение границ 3-го предела. Для нижней ветви (1-й предел) учитывали только диффузионную гибель, также в этом случае была удалена реакция (XIII) распада радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M}$, что вполне мотивировано значением давления в этих условиях — низким как для образования, так и (обратного) распада CH_3O_2 . Но на 2-ом пределе для той же константы $k_{13\infty}$ ее параметры варьировались в пределах, указанных в табл. 1. Улучшение сходимости расчетной задержки с экспериментальным значением также установлено на 1-м пределе — при учете гибели на стенке активных молекул CH_2O (см. комментарий к рис. 1).

Точное математическое (теоретическое) определение предела воспламенения как значения параметра, при котором максимальное собственное значение матрицы Якоби кинетической системы переходит через ноль (в сторону положительных величин), свободно от условности понятия “задержка”, связанного с мерой (не)определенности времени ее окончания. Результат расчета предела воспламенения в этом случае зависит только от выбранной кинетической схемы, констант реакций, заданной температуры и состава смеси при поиске критического давления или, при заданном давлении и составе смеси, — при поиске температуры воспламенения. По данным же работы [15] при неизменности заданных выше параметров также необходимо учитывать определенное уменьшение констант гибели активных центров на стенке реактора спустя некий период времени его работы с соответствующим этому расширением мыса “полуострова” ОВ в сторону низких температур. Поэтому при экспериментальном определении пределов начальное значение искомого параметра подбирается в серии измерений. Оно всегда лежит в области воспламенения, и величина измеренной задержки зависит от того, насколько близко от предела находится начальное состояние. Критическое значение параметра выбирается из сравнения результатов откликов этой

серии. Выбранное значение предела зависит и от критерия сравнения экспериментатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе, как и в экспериментах [3–5], явление 3-х пределов по давлению исследовано в основном на примере стехиометрических смесей метана с кислородом ($O_2/CH_4 = 2$). По экспериментальным данным [5] это явление сохраняется и для отношений O_2/CH_4 несколько ниже 2, но более ярко оно выражено для стехиометрических смесей — как метана, так и смесей с кислородом ряда других газов, включая водород, оксид углерода, сероуглерод, этан и прочих. В работах [8, 9] кривые 3-х пределов по давлению $P(T)$ для смесей метана с кислородом пытались получить численным счетом с помощью близких по кинетическим схемам пакетов (Gri3.0, Aramco, Hashemi) на основе составных смесей $(H_2 + CH_4) + O_2$, последовательно заменяя часть водорода таким же количеством метана и оставляя неизменным количество O_2 до получения смеси чистого метана с кислородом. При расчете по всем схемам область температур второго предела по давлению сокращалась при уменьшении доли водорода, и при содержании $<5\%$ H_2 ни в одном из расчетов не проявилась немонотонная зависимость пределов по давлению. Однако смоделированная вышеуказанным образом смесь чистого метана с кислородом в [9] была довольно богатая, хотя и не в такой мере, как рассмотренная в [8] для пропана, где была обнаружена немонотонность пределов только по температуре! В наших расчетах пределов воспламенения богатой смеси $2CH_4 + O_2$ [11] также была получена немонотонность пределов только по температуре, что подтвердило результаты экспериментов Vanpee M.C.R. [7]. Таким образом, представление о том, что механизм, выбранный для описания трех пределов по давлению (или по температуре) не верен, необходимо уточнить. На самом деле речь идет об одном и том же механизме начальной стадии типа метил-пероксидного механизма (МПМ) [11, 12]. Но в стехиометрических смесях он приводит к полной (горячей) вспышке, а в недостатке кислорода — к процессу неполного горения, который даже при повышении начальной температуры ведет к слабым (холодным) вспышкам. При этом в продуктах преобладают ассоциаты радикалов, которые образуются при взаимодействии как между собой, так и с избыточным реагентом, в данном случае — с углеводородом.

Наличие в критическом условии аналитических зависимостей вкладов от конкретных реак-

ций определяет критическое значение параметров, помогая понять их влияние на результат расчета. Поэтому нахождение пределов по их математическому определению отражает суть явления предела как зависящего от ограниченного числа реакций начальной стадии, а не от сотен реакций кинетической схемы, необходимых для описания дальнейшего развития процесса горения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по госзаданию, номер регистрации ЦИТИС АААА-А19 119022690098-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenoff N.* // ZS. f. phys. Ch. (B). 1931. V. 11. P. 464.
2. *Hinshelwood C.N., Dalton R.H.* // Proc. Roy. Soc. A. 1929. V. 125. P. 294.
3. *Neiman M.B., Serbinov A.I.* // Nature. 1931. Dec.19. V. 128. No. 3242. P. 1041.
4. *Нейман М.Б., Сербинов А.И.* // ЖФХ. 1932. Т. 3. № 1. С. 75.
5. *Нейман М.Б., Сербинов А.И.* // ЖФХ. 1933. Т. 4. № 1. С. 41.
6. *Ковальский А., Садовников П.* // ЖФХ. 1932. Т. 3. № 4. С. 17.
7. *Vanpee M.C.R.* // Acad. Sci. Paris. 1956. V. 243. P. 8041.
8. *Liu J., Yu R., Ma B., Tang C.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 19268.
9. *Liang W., Liu Z., Law C.K.* // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. P. 493.
10. *Semenoff N.N.* // Trans. Faraday Soc. 1932. P. 818.
11. *Карнаух А.А., Иванова А.Н.* // Кинетика и Катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 14.
12. *Карнаух А.А., Иванова А.Н.* // Кинетика и Катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 489.
13. *Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л., Карнаух А.А.* // Кинетика и Катализ. 1997. Т. 38. С. 485.
14. *Налбандян А.Б., Воеводский В.В.* Механизм окисления и горения. Москва—Ленинград: Изд-во АН СССР, 1949.
15. *Азатян В.В.* Цепные реакции горения, взрыва и детонации в газах. Химические методы управления. Монография, глава VI, п. 2. Москва: РАН, 2020. 360 с. ISBN 978-5-907036-72-2.

On the Nature of the Nonmonotonic Dependence of the Pressure Flame Limits on Temperature $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ Mixtures

A. A. Karnaukh^{1, *} and A. N. Ivanova¹

¹*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS,
prosp. Acad. Semenova, 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia*

**e-mail: karnau@icp.ac.ru*

In the present work, for the first time for stoichiometric methane–oxygen mixtures, two numerical kinetic methods reproduce the nonmonotonic boundary of the “three pressure limits” region obtained by N.N. Semenov’s coworkers experimentally in a wide pressure range ~20–600 Torr. In where take place the low pressure ignition peninsula, range of parameters, the simulation of self-ignition delays was carried out. In this case, a nonlinear scheme of methane oxidation (150 reactions) was used to calculate ignition delays. According to the linear part of the same scheme (~20 reactions of the methyl peroxide cycle), formulas for the corresponding Jacobi matrix determinant were obtained for the first time, and for each given temperature, from the equation that determines its zero, three pressure roots were found, from which the boundary line of the region, nonmonotonic in pressure, was constructed self-ignition. Satisfactory convergence of the experimental and calculated data is shown both in terms of delay times and in terms of the position of the limits in the P – T space.

Keywords: methane, oxygen, stoichiometric mixtures, experiments of the Semenov school, three pressure limits, modeling

УДК 541.145

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ РОДАМИНА Б НА МИКРОСФЕРАХ MoS_2 , ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ С УЧАСТИЕМ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТА НАТРИЯ

© 2023 г. Yu-II Ri^a, *, Jong-Min Kim^a, Kyong-II Kim^a

^a*Institute of Nano Technology, High Tech Research Center, KimIlSung University, Pyongyang, DPRK*

**e-mail: yi.ri0101@ryongnamsan.edu.kp*

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Микросферы MoS_2 были синтезированы простым гидротермальным методом с использованием $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и диалкилддитиофосфата натрия (NaDDP) в качестве реагентов. В отличие от других источников серы, NaDDP играет здесь роль поверхностно-активного вещества для образования микросфер MoS_2 . Морфологию и кристаллическую структуру микросфер MoS_2 определяли с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Приготовленные микросферы MoS_2 использовали в качестве катализатора фотокаталитической деградации родамина Б. Исследовано влияние размера микросфер MoS_2 на фотокаталитическую активность. Для сравнения в синтезе MoS_2 вместо NaDDP использовали тиомочевину, тиацетамид и L-цистеин. Найдено, что микросферы MoS_2 имеют сферическую форму, и их диаметр уменьшается с увеличением концентрации щавелевой кислоты в смеси реагентов. Микросферы MoS_2 имеют гексагональную структуру 2H- MoS_2 и преимущественно растут вдоль плоскости (002). Кроме того, установлено, что при концентрации щавелевой кислоты 0.075 моль/л наилучшая фотокаталитическая эффективность составляет 91.3% при времени облучения 120 мин, а константа скорости реакции равна 0.163 мин^{-1} . Фотокаталитическая активность MoS_2 , синтезированного из четырех источников серы, уменьшается в следующем ряду: NaDDP > тиацетамид > L-цистеин > тиомочевина.

Ключевые слова: гидротермальный метод, микросферы MoS_2 , фотокатализ, NaDDP

DOI: 10.31857/S0453881123030097, **EDN:** FYENFR

¹ Полная версия статьи опубликована в “Kinetics and Catalysis” в № 3-2023 г.

Photocatalytic Degradation of Rhodamine B on MoS₂ Microspheres Prepared by Sodium Dialkyldithiophosphate-Assisted Hydrothermal Synthesis

Yu-II Ri¹, *, Jong-Min Kim¹, and Kyong-II Kim¹

¹*Institute of Nano Technology, High Tech Research Center, KimIlSung University, Pyongyang, DPRK*

**e-mail: yi.ri0101@ryongnamsan.edu.kp*

Abstract—MoS₂ microspheres were synthesized via a facile hydrothermal method using (NH₄)₂MoO₄, H₂C₂O₄·2H₂O, and sodium dialkyldithiophosphate (NaDDP) as reactants. Herein, NaDDP plays a role of surfactant for the formation of the MoS₂ microspheres, unlike other different sulfur sources. The morphology and crystal structure of the MoS₂ microspheres were characterized using scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The prepared MoS₂ microspheres were used as a catalyst for photocatalytic degradation of rhodamine B. The effect of the size of the MoS₂ microspheres on photocatalytic activity was investigated. For comparison, NaDDP was replaced by thiourea, thioacetamide and L-cysteine. The results indicate that the MoS₂ microspheres are spherical, and the diameter of the MoS₂ microsphere decreases with increasing concentration of oxalic acid in the reactants. The MoS₂ microspheres have hexagonal 2H-MoS₂ structure and preferentially grow along the (002) plane. In addition, it is found that when the concentration of oxalic acid is 0.075 mol/L, the best photocatalytic efficiency is 91.3% within irradiation time of 120 min and the reaction rate constant is 0.163 min⁻¹. The photocatalytic activity of MoS₂ synthesized from four sulfur sources can be arranged in the following order: NaDDP > thioacetamide > L-cysteine > thiourea.

Keywords: hydrothermal method, MoS₂ microspheres, photocatalysis, NaDDP

УДК 541.145

НОВЫЙ ДВУХСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА УГЛЕРОДА, ДОПИРОВАННОГО ХЛОРОМ, ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ГЕНЕРИРОВАНИЯ ФОТОТОКА

© 2023 г. А. В. Журенко^а, Д. В. Марковская^{а, *}, К. О. Потапенко^а, Н. Д. Сидоренко^а, С. В. Черепанова^а, А. А. Сараев^а, Е. Ю. Герасимов^а, Е. А. Козлова^а

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

*e-mail: madiva@catalysis.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 25.01.2023 г.

Принята к публикации 26.01.2023 г.

В ходе работы впервые синтезирован графитоподобный нитрид углерода, допированный хлором, по двухстадийному методу. На первой стадии проводили гидротермальную обработку меламина глюкозой, на второй предшественник прокаливали в смеси с хлоридом аммония. Полученные образцы изучены комплексом физико-химических методов, таких как рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия диффузного отражения, фотоэлектрохимические методы. Все синтезированные фотокатализаторы исследованы в реакции фотокаталитического выделения водорода из водно-щелочного раствора триэтанол-амина. Наибольшие значения скорости выделения водорода и плотности тока короткого замыкания зафиксированы для фотокатализатора, приготовленного путем прокаливании смеси, состоящей из 30% хлорида аммония и 70% меламина. Каталитическая активность этого образца составила $1332 \text{ мкмоль ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$ и превысила аналогичную величину для нитрида углерода, полученного прокаливанием меламина без предварительной обработки, в 22 раза.

Ключевые слова: нитрид углерода, допирование хлором, выделение водорода, фотокатализ, фототок, видимое излучение

DOI: 10.31857/S0453881123030139, EDN: FYKGLV

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач, стоящих перед современным обществом, является широкое развитие альтернативной энергетики и процессов получения энергии наиболее безопасными для окружающей среды методами [1]. С этой точки зрения целесообразно рассматривать водород в качестве топлива. Водород обладает наибольшей удельной теплотой сгорания, при этом выделяется вода, не оказывающая вредного воздействия на окружающую среду. Кроме этого, водород – один из самых распространенных элементов на Земле, вследствие чего для его получения можно использовать соединения различной природы, начиная

от простейших углеводородов и воды и заканчивая сложными по составу смесями по типу биомассы [2]. Следует отметить, что инфраструктура для транспорта водорода до места потребления довольно схожа с инфраструктурой, используемой при транспортировке газа [1]. Таким образом, перед исследователями стоят вопросы о синтезе и хранении водорода. Особое внимание стоит уделить методам, позволяющим получать водород не только в промышленных, но и в менее крупных масштабах – для локального потребления или в удаленных местах.

С этой точки зрения одним из перспективных методов является фотокаталитическое разложение воды и водных растворов органических и неорганических веществ. Механизмы фотокатализа позволяют совмещать синтез водорода и разложение примесей, что способствует дополнительной очистке воды [1, 3, 4]. В качестве фотокатализаторов чаще всего выступают полупроводнико-

Сокращения и обозначения: РФА – рентгенофазовый анализ; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ОКР – область когерентного рассеяния; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

вые материалы, активные к действию видимого света, составляющего большую часть солнечного спектра [5–10]. В настоящее время исследователи активно изучают углеродсодержащие материалы, такие как графитоподобный нитрид углерода [11, 12]. Нитрид углерода обладает высокой электронной проводимостью, устойчив к действию кислот и щелочей, стабилен в широком интервале температур [11, 12]. Однако данный фотокатализатор имеет два принципиальных недостатка, которые серьезно ограничивают его практическое применение, — низкую удельную поверхность и высокую скорость рекомбинации электрон-дырочных пар [13–21]. Удельную площадь поверхности можно повысить, проводя синтез в присутствии темплатов [13, 14]. При сгорании таких соединений происходит формирование упорядоченной и развитой текстуры катализатора, что отражается в больших значениях площади поверхности и объема пор материалов. Скорость рекомбинации электрон-дырочных пар можно уменьшить путем изменения электронной структуры проводника. Для этого используются способы, ранее доказавшие свою эффективность по отношению к другим полупроводниковым катализаторам, простейшим из которых является допирование нитрида углерода посторонними ионами металлов и неметаллов [15, 16]. Существенным недостатком применения металлов является низкая стабильность полученных фотокатализаторов и возможность изменения степени окисления металлов под воздействием температуры в процессе приготовления и функционирования фотокатализаторов [17]. Вследствие этого допирование неметаллами используется более широко. Наибольшее количество работ посвящено внедрению в структуру нитрида углерода бора, фосфора и фтора [18–21]. Допирование другими галогенами, например, хлором, исследовано в гораздо меньшей степени. Однако для хлора характерно высокое значение электроотрицательности, что приводит при допировании к наиболее сильным изменениям электронной структуры полупроводников. Поэтому фотокатализаторы на основе нитрида углерода, допированные атомами хлора, представляют собой интересные объекты для изучения. Следует отметить, что в настоящее время исследователи редко совмещают в одном синтезе оба подхода для улучшения характеристик нитрида углерода [22]. В связи с этим целью представленной работы является изучение фотокатализаторов на основе нитрида углерода, допированного хлором, получаемых по методике двухстадийного синтеза, позволяющего одновременно улучшить текстуру катализатора и его электронные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление фотокатализаторов

Фотокатализаторы синтезировали методом термической полимеризации меламина, предварительно подвергнутого гидротермальной обработке. На первом этапе смесь, состоящую из 15 г меламина, 104 мг D-глюкозы и воды обрабатывали в ультразвуковой ванне, после чего помещали в автоклав на 12 ч при температуре 180°C (фактор заполнения автоклава — 60%) [23]. Образовавшийся осадок промывали несколько раз водой, этанолом и высушивали в течение 4 ч в токе воздуха при 60°C. На втором этапе смесь общей массой 2 г, состоящую из меламина и хлорида аммония, прокаливали при 550°C в течение 2 ч [24]. Полученные образцы промывали и высушивали аналогично первому этапу синтеза. Приготовленные по такой методике фотокатализаторы далее в тексте статьи обозначены как $y\%$ NH_4Cl , где y — массовое содержание хлорида аммония в смеси перед прокаливанием.

Для проведения фотокаталитических испытаний на поверхность образцов наносили 1 мас. % платины методом химического восстановления платинохлороводородной кислоты боргидридом натрия [24].

Изучение физико-химических свойств образцов

Съемку рентгенограмм проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (“Bruker”, Германия), медное излучение CuK_α , длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Спектры записывали в интервале углов $2\theta = 15^\circ\text{--}65^\circ$ методом сканирования по точкам с шагом сканирования 0.05° , время накопления в точке — 10 с. Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре UV-250 (“Shimadzu”, Япония), оборудованном приставкой диффузного отражения ISR-240A. Измерения осуществляли в диапазоне длин волн от 250 до 800 нм, в качестве образца сравнения применяли сульфат бария. Текстульные характеристики фотокатализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-6B (“Quantachrome”, США). Исследование химического состава образцов выполняли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре фирмы SPECS SurfaceNanoAnalysis GmbH (Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHIIBOS-150-MCD-9, источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg-анодом. Для записи спектров использовали монохроматизированное излучение AlK_α ($h\nu = 1486.61 \text{ эВ}$). Обработку данных производили с помощью пакета программ CasaXPS. Форму пиков аппроксимировали симметричной функцией, полученной сум-

мированием функций Гаусса и Лоренца. Микро-структуру фотокатализаторов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе ThemisZ (“Thermo Fisher Scientific”, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Микрофотографии были сделаны с помощью сенсора Ceta 16 CCD (“Thermo Fisher Scientific”, США).

Фотоэлектрохимические свойства образцов исследовали в двухэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода применяли токопроводящее стекло FTO, на поверхность которого методом нанесения из капель закрепляли 30 мг фотокатализатора. Противоеlectродом была латунь с нанесенным слоем сульфида меди (I). Измерения проводили на потенциостате-гальваностате Р-45Х (Россия) с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М в растворе электролита, приготовленного путем добавления к 1 М раствору сульфида натрия эквимольного количества серы и хлорида натрия (0.1 М). Для улучшения контактов электроды сжимали. Фотоэлектрохимическую ячейку освещали 425-LED (мощность излучения 20 мВт/см²). Все образцы были изучены методом циклической вольтамперометрии (скорость развертки потенциала — 0.02 В/с, диапазон изменения потенциала от –0.8 до 0.8 В), методом спектроскопии импеданса (диапазон изменения частот — 0.8–10⁵ Гц, амплитуда — 10 мВ, потенциал — 200 мВ) и методом Мотт–Шоттки (диапазон потенциалов от –0.6 до 0.6 В, амплитуда — 10 мВ, частота — 1000 Гц).

Измерение каталитической активности

Фотокаталитические свойства синтезированных образцов исследовали в реакции выделения водорода из водно-щелочных растворов триэаноламина. Реакционную смесь, состоящую из 10 об. % триэаноламина, 0.1 М гидроксида натрия и 50 мг фотокатализатора, продували аргоном до полного удаления кислорода, после чего освещали 2 ч светодиодом с длиной волны 425 нм и мощностью излучения 20 мВт/см². Количество выделяемого водорода определяли методом газовой хроматографии (“Хромос”, Россия), пробы отбирали каждые 15 мин. По величине тангенса угла наклона линейной части кинетической кривой судили о значении каталитической активности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства приготовленных катализаторов

Приготовленные фотокатализаторы изучали комплексом физико-химических методов, основные характеристики образцов приведены в табл. 1. Фазовый состав фотокатализаторов исследовали методом РФА. Полученные рентгенограммы

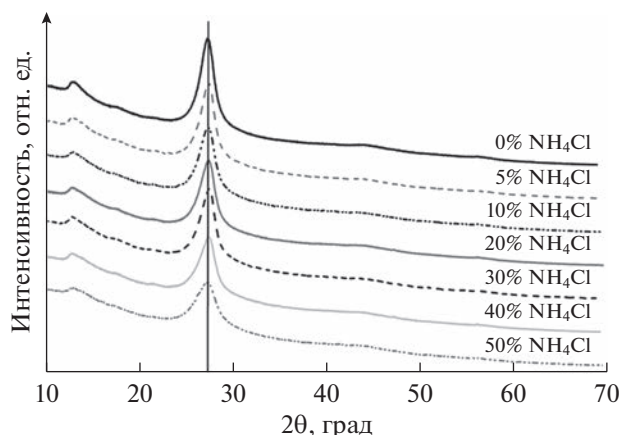


Рис. 1. Рентгенограммы фотокатализаторов, полученные прокаливанием смеси с различным массовым содержанием хлорида аммония у% NH₄Cl.

представлены на рис. 1. На рентгенограммах образцов присутствуют два пика в районе 13° (плоскость (100)) и 27° (плоскость (002)), характерные для фазы графитоподобного нитрида углерода. Положение пика в районе 27° (кристаллографическая плоскость (002), табл. 1) смещается в зависимости от содержания хлорида аммония, добавленного на стадии приготовления реакционной смеси, что может свидетельствовать о внедрении атомов хлора в структуру нитрида углерода. Дополнительно были рассчитаны характерные размеры слоистого материала в двух направлениях: L_a — расстояние между три-с-триазиновыми единицами полимера — и L_c — расстояние между слоями полимера в плоскости, перпендикулярной слою, в котором расположены три-с-триазиновые единицы [24], результаты приведены в табл. 1. С увеличением количества хлорида аммония, внедряемого в структуру, в целом, наблюдаются тенденции к уменьшению характерных расстояний L_a и L_c . Особенно ярко это проявляется для образцов, в состав смеси для прокаливания которых входит до 20% хлорида аммония. Для образцов, в которых содержание хлорида аммония варьируется от 30 до 50%, параметр L_a принимает примерно постоянное значение 4.2–4.6 нм. Это может быть связано либо с количеством хлора, внедренного в структуру, либо с формированием пористой структуры при выгорании хлорида аммония как темплата.

Оптические свойства фотокатализаторов изучали методом спектроскопии диффузного отражения. Соответствующие спектры приведены на рис. 2. Все образцы поглощают свет в видимой области и являются потенциально активными фотокатализаторами и электродами. Из данных спектроскопии диффузного отражения рассчитали край поглощения и ширину запрещенной зо-

Таблица 1. Основные физико-химические свойства приготовленных фотокатализаторов

$w(\text{NH}_4\text{Cl})$, %	L_a , нм	L_c , нм	E_g , эВ	λ , нм	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г
0	5.9	5.3	2.7 ± 0.1	457 ± 20	11.2	0.05
5	5.9	5.3	2.75 ± 0.07	451 ± 11	21.9	0.09
10	4.4	4.7	2.8 ± 0.2	451 ± 24	20.1	0.10
20	4.2	4.8	2.8 ± 0.1	448 ± 16	20.7	0.14
30	4.4	4.9	2.77 ± 0.08	448 ± 13	25.7	0.16
40	4.6	4.5	2.78 ± 0.09	446 ± 15	30.2	0.19
50	4.2	3.6	2.8 ± 0.1	446 ± 18	32.3	0.22

Примечание. $w(\text{NH}_4\text{Cl})$ – процентное содержание хлорида аммония в смеси для прокаливания; L_a – ОКР в плоскости слоя; L_c – ОКР в плоскости, перпендикулярной плоскости слоя; E_g – ширина запрещенной зоны; λ – край поглощения; $S_{\text{БЭТ}}$ – площадь поверхности; $V_{\text{пор}}$ – объем пор.

ны фотокатализаторов (табл. 1). Следует отметить, что ширина запрещенной зоны находится в диапазоне 2.7–2.8 эВ для всей серии образцов. Край поглощения нитрида углерода составляет 457 нм, полученная величина согласуется с представленными в литературе данными [25–28]. Добавление хлорида аммония к меламину на этапе приготовления катализаторов не приводит к изменению края поглощения или ширины запрещенной зоны фотокатализаторов. Вероятно, это связано с небольшим массовым содержанием хлора в образцах, не оказывающим влияния на их оптические свойства.

Текстурные свойства образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельная площадь поверхности нитрида углерода, полученного прокаливанием меламину после гидротермальной обработки, довольно низкая и составляет 11.2 м²/г (табл. 1). Добавление к меламину пяти массовых процента хлорида аммония позволяет повысить этот показатель в два раза. В случае образцов, приготовленных прокалива-

нием смеси, содержащей до 20% хлорида аммония, площадь поверхности материала сохраняется постоянной. Однако дальнейшее увеличение количества вводимой добавки приводит к линейному росту площади поверхности нитрида углерода. Подобное влияние хлорида аммония на площадь поверхности обусловлено тем, что в данных условиях соль аммония выступает в качестве темплата. Термическое разложение NH_4Cl протекает при более низких температурах, чем меламин, что позволяет получать материал упорядоченной текстуры с более высокими целевыми характеристиками. Косвенно об этом свидетельствуют данные по изменению объема пор нитрида углерода, приведенные в табл. 1: с увеличением количества добавляемого хлорида аммония к меламину объем пор нитрида углерода возрастает. Отметим, что более высокие значения площади поверхности и объема пор благоприятствуют протеканию фотокаталитических реакций.

Фотокатализаторы, приготовленные из смесей, содержащих 0–50% хлорида аммония, были дополнительно изучены методом РФЭС. Полученные спектры показаны на рис. 3а–3в. Спектр C1s (рис. 3а) хорошо описывается двумя пиками: первый с энергией связи ($E_{\text{св}}$) в районе 284.8–285.2 эВ соответствует атому углерода в состоянии sp^2 -гибридизации и показывает наличие двойной связи $\text{C}=\text{C}$ [29–32], второй с $E_{\text{св}} = 288.1$ эВ свидетельствует о присутствии связей с атомами азота в форме $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ [29–32]. В спектре N1s , как показано на рис. 3б, наблюдаются четыре пика с энергиями связи в районе 398.6, 400.0, 401.0 и 404.4 эВ. Согласно литературным данным, первый пик относится к атомам азота, образующим связь $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ в три-с-триазиновом кольце [29–32], второй – к атому N, связанному с тремя атомами углерода $\text{N}-(\text{C})_3$ [29, 30, 32], третий – к терминальным группам $\text{N}-\text{H}$ [29–32]. Четвертый пик соответствует возбужденной π -связи [33]. Из результатов количественного анализа (табл. 2) следует, что отношение концентраций атомов

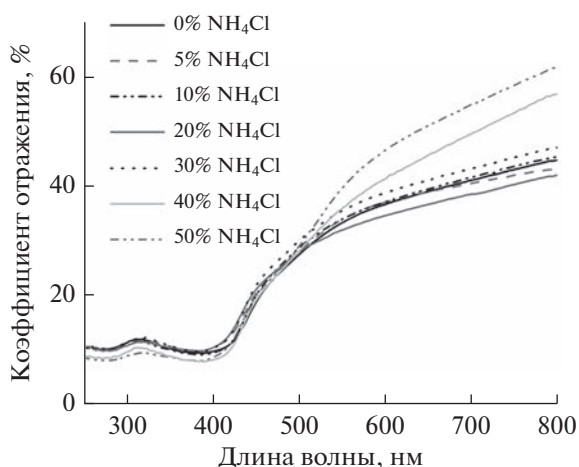


Рис. 2. Спектры диффузного отражения фотокатализаторов у% NH_4Cl .

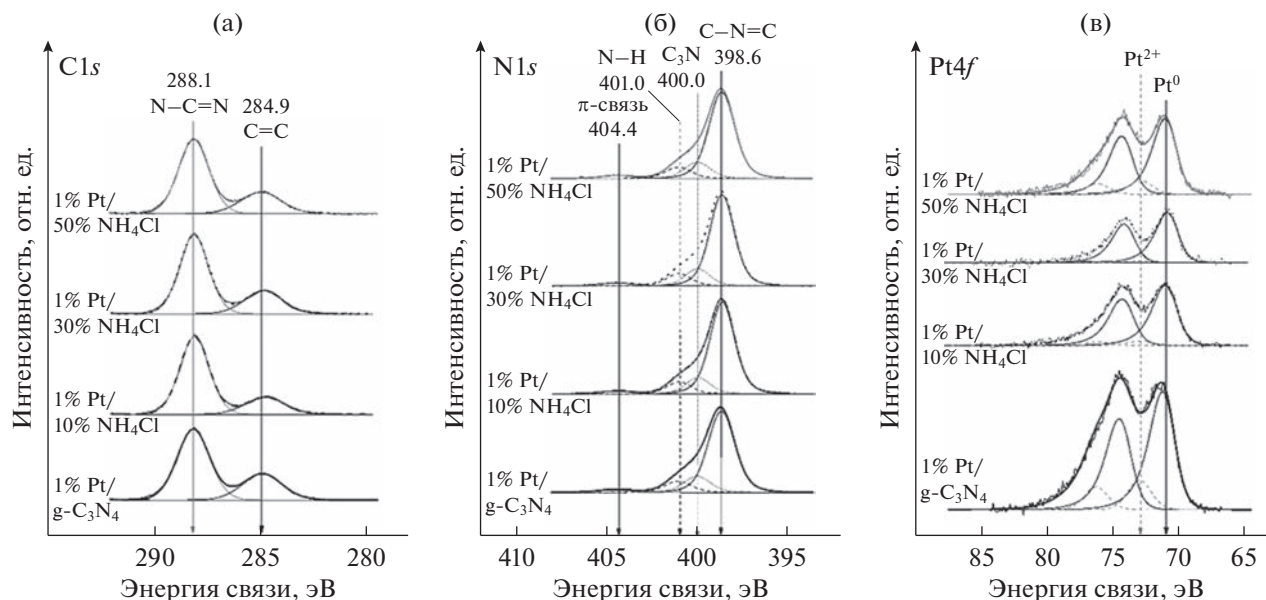


Рис. 3. РФЭ-спектры фотокатализаторов 1% Pt/g-C₃N₄, 1% Pt/10% NH₄Cl, 1% Pt/30% NH₄Cl и 1% Pt/50% NH₄Cl: линии C1s (а), N1s (б), Pt4f (в).

азота и углерода на поверхности близко к стехиометрическому. На рис. 3в приведены спектры платины для исследуемых фотокатализаторов. Все они являются суперпозицией двух пиков — платины в металлическом состоянии с энергией связи 70.7–71.0 эВ [34, 35] и платины в окисленном состоянии Pt²⁺ ($E_{\text{св}} = 72.9$ эВ) [36–39]. Как показано в табл. 2, доля металлической платины в исследуемых катализаторах составляет не менее 82%. Ранее было обнаружено, что платина в металлической форме повышает скорость фотокаталитического выделения водорода [40].

Следует отметить, что в спектрах всех образцов не было обнаружено пиков, соответствующих атомам хлора. Это может быть связано с его содержанием на поверхности ниже предела обнаружения, что связано с внедрением хлора в объемную структуру полупроводника. Полученный факт косвенно свидетельствует о том, что в данном методе синтеза хлорид аммония выступает в качестве темплата и не оказывает воздействия на химическую природу образцов.

Для подтверждения качественного состава приготовленных фотокатализаторов образцы 1% Pt/g-C₃N₄ и 1% Pt/30% NH₄Cl изучили методом просвечивающей микроскопии. Как видно из рис. 4а–4б, исследованные образцы представляют собой сплюснутые цилиндрические трубки толщиной 10–30 нм, на поверхность которых нанесены сферические частицы диаметром менее 10 нм с межплоскостными расстояниями 0.23 и 0.20 нм, соответствующими рефлексам (111) и (200) металлической платины (PDF #000-04-082).

Для наглядности частицы платины на рис. 4а–4б обведены белым. На рис. 4в показан фрагмент цилиндрической трубки образца 1% Pt/30% NH₄Cl с межплоскостными расстояниями 0.33 и 0.52 нм, соответствующими рефлексам (110) и (100) графитоподобного нитрида углерода (PDF #000-50-1512). Величины межплоскостных расстояний отличаются от табличных значений в пределах экспериментальной погрешности, также не наблюдается увеличения характерного расстояния, которого можно было бы ожидать в случае внедрения атомов хлора в структуру нитрида углерода.

Фотокатализатор 1% Pt/30% NH₄Cl дополнительно изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Из рис. 5а видно, что образец состоит из агломератов цилиндрической формы и пластинок. Для идентификации качественного состава анализируемого участка применяли метод элементного картирования. На рис. 5б приведена карта распределения основных идентифицированных элементов — углерода, азо-

Таблица 2. Количественные соотношения элементов, входящих в состав фотокатализаторов, измеренные методом РФЭС

w(NH ₄ Cl), %	[N]/[C]	[Pt]/[C]	Pt ⁰ , %	Pt ²⁺ , %
0	1.40	0.016	82	18
10	1.43	0.007	94	6
30	1.42	0.005	96	4
50	1.41	0.009	86	14

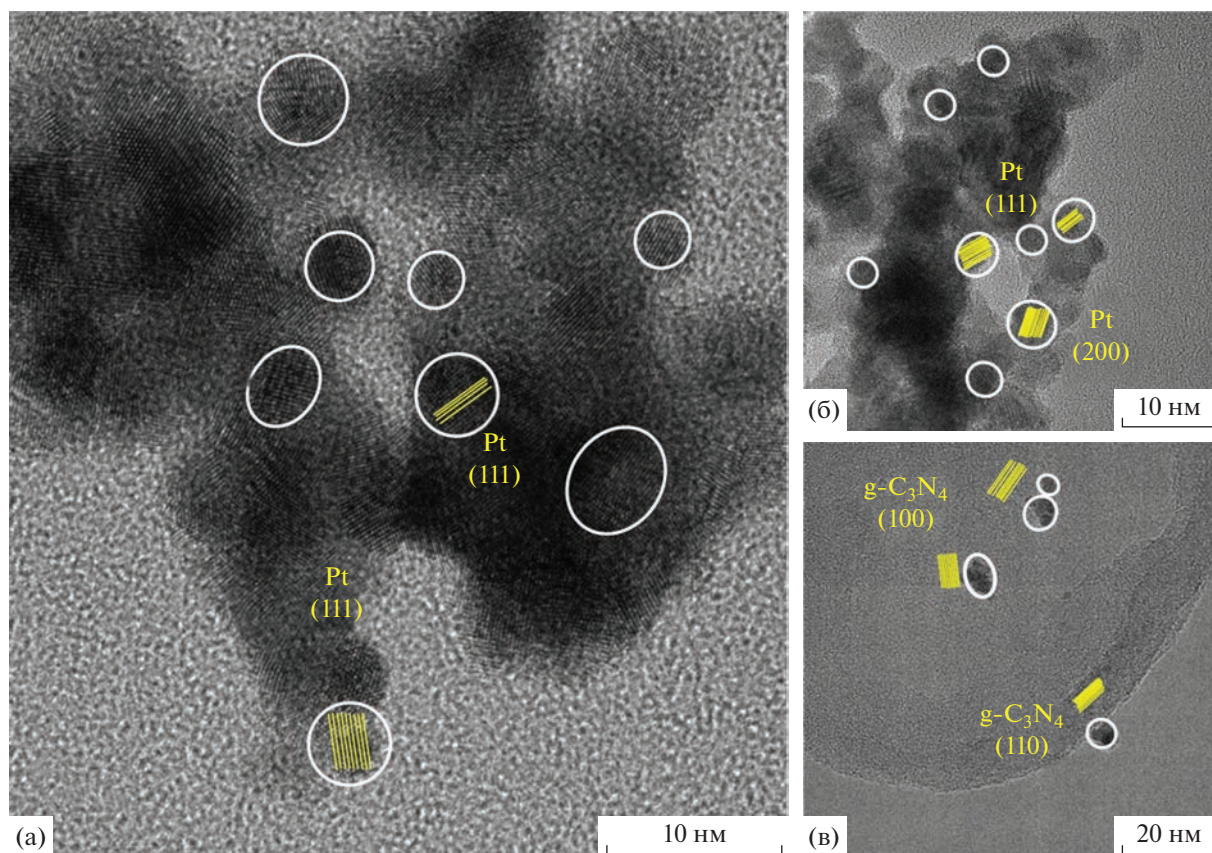


Рис. 4. Изображения ПЭМ высокого разрешения фотокатализаторов 1% Pt/g-C₃N₄ (а) и 1% Pt/30% NH₄Cl (б, в).

та, хлора и платины. Как следует из рис. 5в и 5г, углерод и азот локализованы в образце в одних и тех же местах, это справедливо для агломератов обеих форм. Таким образом, данные, полученные методами ПЭМ и СЭМ, согласуются между собой. На рис. 5д показана карта распределения хлора. Видно, что хлор распределен по поверхности равномерно, аналогичный вывод справедлив и для платины, наносимой на частицы нитрида углерода. Участок, отмеченный на рис. 5а, дополнительно изучили методом энерго-дисперсионной спектроскопии, количественные данные представлены в табл. 3. Как следует из табл. 3,

анализируемый участок фотокатализатора образован в основном атомами углерода и азота. На поверхности присутствуют также кислород, хлор и платина. Кислород может находиться в форме адсорбированного на поверхности фотокатализатора углекислого газа или подкислять часть поверхности при прокаливании, которое проводили в токе воздуха. Хлор и платина в образце содержатся в небольших количествах, 0.1 и 0.3% соответственно. Таким образом, методами сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектроскопии подтверждается наличие хлора в фотокатализаторе.

Таблица 3. Относительные массовые доли элементов, входящих в состав фотокатализатора 1% Pt/30% NH₄Cl, определенные методом энерго-дисперсионной спектроскопии

Элемент	Массовая доля, %
Углерод	50.3
Азот	37.6
Кислород	11.7
Хлор	0.1
Платина	0.3

Фотокаталитические свойства синтезированных образцов

Фотокаталитическую активность всех приготовленных образцов изучали в реакции выделения водорода из водно-щелочных растворов триэтанолamina под действием видимого излучения, полученные данные представлены на рис. 6а. В отсутствие хлорида аммония скорость выделения водорода W составляет 276 мкмоль ч⁻¹ г⁻¹. Добавление пяти весовых процентов хлорида аммония приводит к увеличению скорости реакции

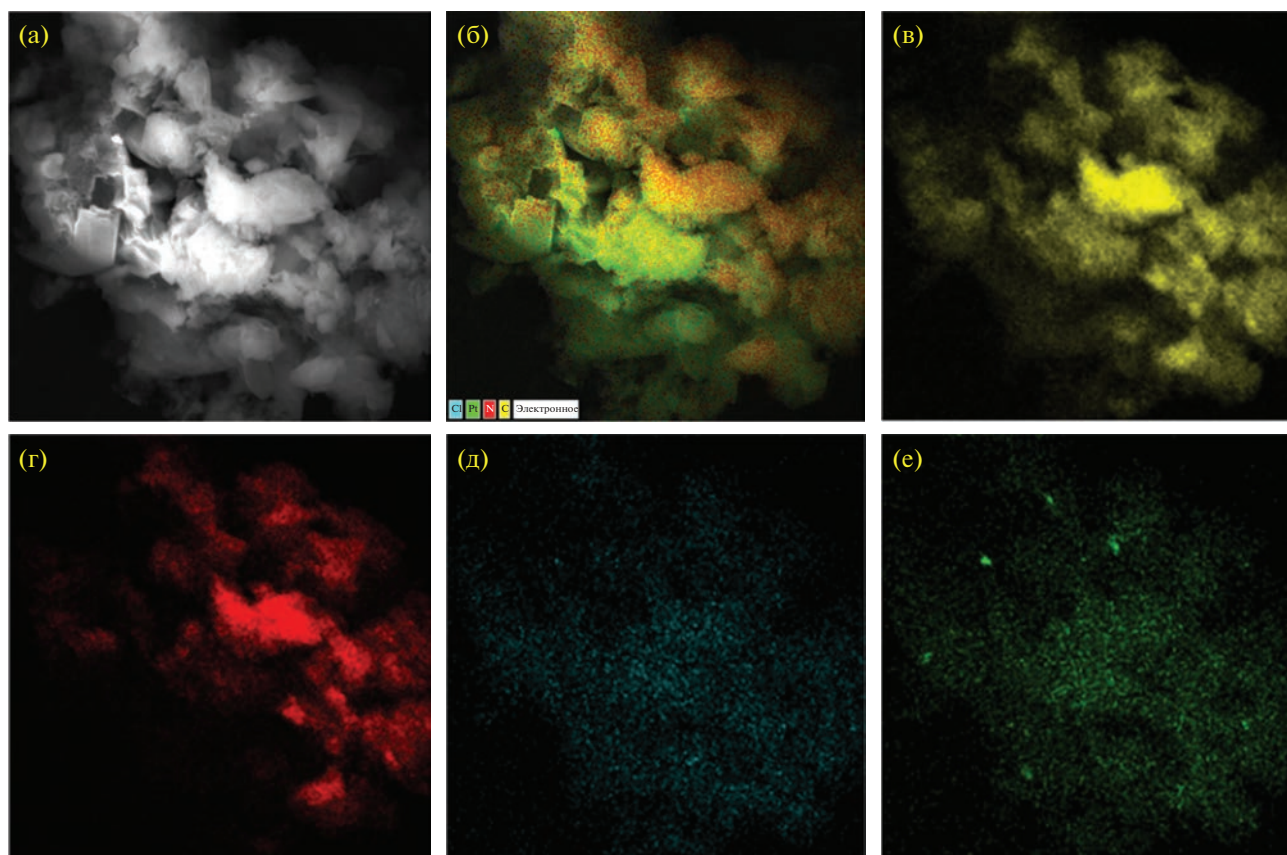


Рис. 5. Изображение сканирующей электронной микроскопии образца 1% Pt/30% NH_4Cl (a); элементное картирование СЭМ-изображения (б–е): карты распределения углерода, азота, хлора, платины (б); углерода (в); азота (г); хлора (д); платины (е).

практически в два раза. Последующее повышение содержания хлорида аммония в смеси для прокаливания до 30% сопровождается возрастанием каталитической активности до $1332 \text{ мкмоль ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$. Скорее всего, такое поведение катализатора связано с ростом площади поверхности при увеличении содержания хлорида аммония, что позволяет повысить адсорбцию реагентов, за счет чего скорость гетерогенной каталитической реакции возрастает. Однако дальнейшее увеличение массовой доли хлорида аммония в смеси для приготовления катализаторов с 30 до 50% приводит к понижению скорости фотокаталитического выделения водорода несмотря на рост площади поверхности катализатора. Логично предположить, что подобные изменения в каталитической активности связаны с влиянием химической природы полученных фотокатализаторов. Для детального рассмотрения воздействия этого фактора была построена зависимость каталитической активности, нормированной на площадь катализатора (рис. 6б), от массовой доли NH_4Cl в реакционной смеси на этапе термической обработки фотокатализатора. Из рис. 6б видно, что зависимость имеет куполообразный вид, типичный для образцов,

допированных различными ионами, например, хлором, наличие которого в катализаторах подтверждено методом картирования изображений сканирующей электронной микроскопии. Допирование нитрида углерода ионами хлора сопровождается изменением энергетической структуры полупроводника: в этом случае $3p$ -орбитали галогена образуют примесный энергетический уровень в запрещенной зоне C_3N_4 подобно тому, как это происходит при допировании сульфидных фотокатализаторов катионами переходных металлов [41]. Возникновение такого уровня способствует захвату фотогенерированных зарядов и повышению степени пространственного разделения электрон-дырочных пар, что приводит к росту каталитической активности [41]. Однако увеличение количества внедряемого иона способствует возникновению в структуре нитрида углерода дефектов, которые при высоких концентрациях могут выступать в качестве центров рекомбинации, что снижает скорость выделения водорода [41]. Максимальная каталитическая активность зафиксирована при тестировании образца, для синтеза которого прокаливали смесь, состоящую из 70% меламина и 30% хлорида ам-

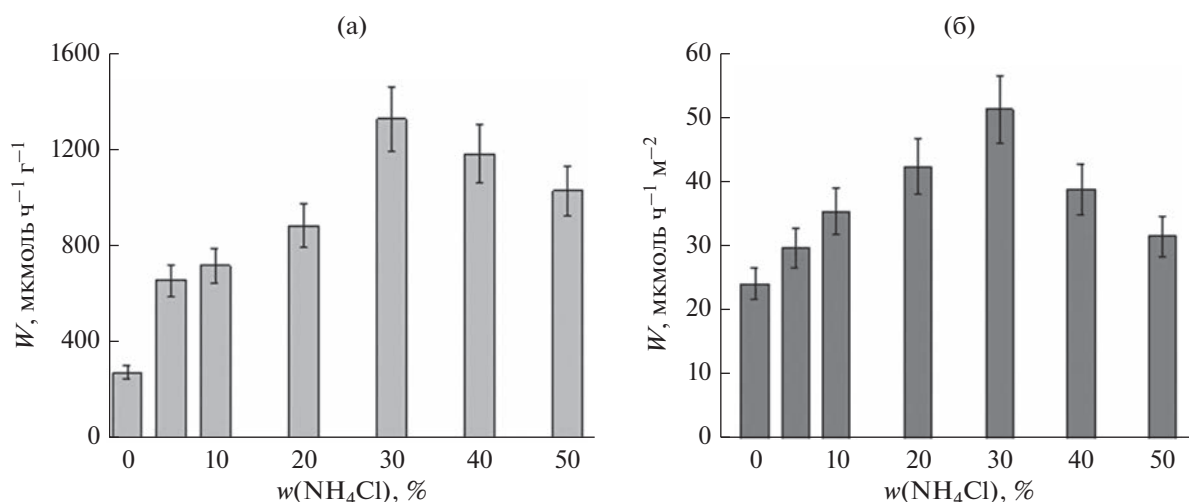


Рис. 6. Зависимости каталитической активности, нормированной на массу катализатора (а) и площадь поверхности катализатора (б) от массовой доли хлорида аммония, добавленного при приготовлении катализаторов.

мения. Полученная величина в 22 раза превышает активность платинированного нитрида углерода, приготовленного прокаливанием меламина без дополнительной обработки. Таким образом, сочетание одновременной предварительной гидротермальной обработки глюкозой и прокаливание меламина с темплатом, способным внедрять в структуру небольшие количества галогена, является успешным методом повышения каталитической активности графитоподобного нитрида углерода за счет структурирования текстуры фотокатализатора и изменения его электронной структуры.

Фотоэлектрохимические свойства приготовленных фотокатализаторов

Все синтезированные фотокатализаторы наносили на токопроводящее стекло и методом вольтамперометрии изучали фотогальванические свойства полученных электродов в двухэлектродной ячейке. Для сопоставления фотогальванических свойств различных образцов были выбраны значения плотности тока короткого замыкания (плотность тока в отсутствие потенциала), их величины приведены в табл. 4. Видно, что увеличение количества хлорида аммония в реакционной смеси на этапе приготовления катализаторов приводит к росту плотности тока короткого замыкания, максимальное значение этой величины наблюдается при 30%-ном содержании хлорида аммония в реакционной смеси. Последующее повышение массовой доли хлорида аммония сопровождается резким падением плотности тока короткого замыкания. Аналогичный характер изменения целевых свойств фотокатализаторов в зависимости от количества хлорида аммония на-

блюдали ранее для каталитической активности, нормированной на единицу площади. Вероятно, причины этого явления одни и те же.

Для проверки предложенной гипотезы фотоэлектроды изучили методом спектроскопии импеданса. Полученные данные в координатах Найквиста приведены на рис. 7. Видно, что радиусы соответствующих годографов уменьшаются в том же порядке, в котором возрастают величины тока короткого замыкания. Таким образом, результаты вольтамперометрии и спектроскопии импеданса согласуются между собой. Дополнительно из данных импеданса были рассчитаны времена жизни фотогенерированных электронов, табл. 4. Зависимость времени жизни фотогенерированных электронов от содержания хлорида аммония в реакционной смеси, как и плотности короткого замыкания и скорости выделения водорода, имеет куполообразный вид. Причины такого поведения системы будут обсуждены ниже.

Дополнительно из данных, полученных методом Мотт–Шоттки, было оценено произведение количества фотогенерированных электронов в системе на диэлектрическую проницаемость катализатора (табл. 4). Поскольку все катализаторы имеют одинаковую химическую природу, то величина диэлектрической проницаемости для всех фотокатализаторов одна и та же. Соответственно, об изменении количества фотогенерированных электронов в системе можно достоверно судить по изменению произведения $N \times \epsilon$, где N — концентрация электронов, перемещающихся между электродами фотоэлектрохимической ячейки; ϵ — диэлектрическая проницаемость фотокатализатора. Из данных табл. 4 видно, что добавление к меламину небольшого количества хлорида аммония приводит к росту концентрации электронов в

Таблица 4. Фотогальванические свойства и результаты измерений методом спектроскопии импеданса приготовленных образцов

$w(\text{NH}_4\text{Cl}), \%$	Плотность тока короткого замыкания, mA/cm^2	Время жизни электронов, мс	$N \times \epsilon, \text{m}^{-3}$
0	0.395	0.79	7.9×10^{18}
5	0.461	1.04	9.5×10^{19}
10	0.677	1.19	1.0×10^{20}
20	0.777	1.21	1.1×10^{20}
30	3.332	2.10	1.3×10^{20}
40	2.398	1.24	2.1×10^{19}
50	1.173	0.98	4.7×10^{17}

Примечание. N – концентрация электронов, перемещающихся между электродами фотоэлектрохимической ячейки; ϵ – диэлектрическая проницаемость фотокатализатора.

12 раз. Последующее повышение содержания хлорида аммония в реакционной смеси до 30 мас. % практически не влияет на количество фотогенерированных электронов: разница между параметром $N \times \epsilon$ для фотокатализаторов, полученных прокаливанием смеси с содержанием NH_4Cl 10 и 30%, не превышает экспериментальной ошибки. Однако дальнейший рост доли хлорида аммония от 30 до 50 мас. % сопровождается резким падением значения этого параметра (практически на три порядка).

Принимая во внимание, что введение небольшого количества хлора (согласно данным энергодисперсионной спектроскопии, оно составляет 0.1% для самого активного фотокатализатора 30% NH_4Cl) в структуре полупроводника сопровождается образованием нового уровня энергии. Суммируя данные, полученные методом импеданса, можно сделать следующие выводы. Допирование хлором нитрида углерода при добавлении пяти процентов хлорида аммония приводит к появлению нового уровня энергии, перемещение носителей заряда на который позволяет увеличить их время жизни. По этой же причине возрастает их концентрация. Последующий рост содержания хлорида аммония в смеси ведет к небольшому изменению положения этого уровня энергии в соответствии с уравнением Нернста, количество электронов и темпы роста времени их жизни невелики. Достижение оптимального положения уровня энергии и концентрации дефектов, неизбежно возникающих внутри полупроводника при допировании, сопровождается наибольшими значениями времени жизни электронов и их количества. На кривых изменения целевых характеристик (скорости выделения водорода и плотности тока короткого замыкания) от количества добавляемого хлорида аммония этот момент проявляется в виде максимальных значений измеряемых величин. Дальнейшее повышение со-

держания хлорида аммония в смеси для прокаливания приводит к увеличению количества внедряемого хлора и дефектов, сопровождающих это превращение. Однако в этом случае дефекты становятся центрами рекомбинации: снижаются и время жизни электронов, и концентрация электронов. Одновременно уменьшаются скорость реакции и плотность тока короткого замыкания. Тем не менее, предложенная методика синтеза позволяет добиться неплохих результатов в улучшении целевых характеристик нитрида углерода: так, образец сравнения, полученный прокаливанием меламина без дополнительных обработок, проявлял каталитическую активность, равную $60 \text{ мкмоль ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$, плотность тока короткого замыкания составила $0.082 \text{ mA}/\text{cm}^2$, а целевые характеристики наиболее активного фотокатализа-

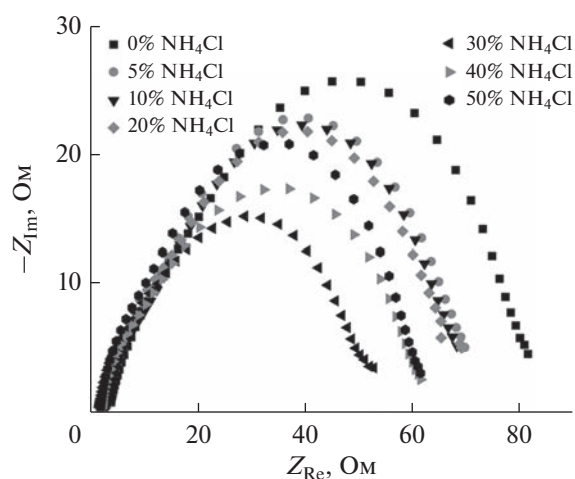


Рис. 7. Нодографы импеданса в координатах Найквиста, полученные для изучаемых фотоэлектродов. Условия съемки импеданса: потенциал – 0.2 В, амплитуда потенциала – 10 мВ, диапазон частот – от 0.8 до 10^5 Гц.

тора — 1332 мкмоль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$ и 3.332 мА/см² соответственно. Таким образом, предварительная обработка глюкозой меламина и его прокаливании в присутствии хлорида аммония позволили улучшить каталитическую активность в 22 раза, а плотность тока короткого замыкания — в 41 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящей работы был синтезирован нитрид углерода, допированный хлором, по двухстадийной методике, заключающейся в прокаливании смеси хлорида аммония и меламина, предварительно подвергнутого гидротермальной обработке в присутствии глюкозы. Анализ с использованием комплекса физико-химических методов показал, что предложенный способ позволяет получить образцы нитрида углерода, допированного хлором, с площадью поверхности до 30 м²/г. Зависимости скорости фотокаталитического выделения водорода и плотности тока короткого замыкания от процентного содержания хлорида аммония в смеси для прокаливании носят куполообразный характер. Максимальные значения каталитической активности и плотности тока короткого замыкания продемонстрировал образец, приготовленный прокаливанием смеси, состоящей из 70% меламина и 30% хлорида аммония (1332 мкмоль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$, 3.332 мА/см²). Предварительная обработка глюкозой меламина и его прокаливании в присутствии хлорида аммония позволили улучшить каталитическую активность в 22 раза, а плотность тока короткого замыкания — в 41 раз. Таким образом, предложенный метод синтеза является успешным примером повышения целевых характеристик графитоподобного нитрида углерода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи благодарят к.х.н. Мельгунову Е.А. за анализ образцов методом низкотемпературной адсорбции азота.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (соглашение № 075-15-2022-435 (МК-2133.2022.1.3)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hosseini S.E., Wahid M.A., Jamil M.M., Azli A.A., Misbah M.F. // *Int. J. Energy Res.* 2015. V. 39. P. 1597.
2. Abuadala A., Dincer I. // *Int. J. Energy Res.* 2012. V. 36. P. 415.
3. Arachchige S.M., Brewer K.J. / *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. Wiley, 2011. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119951438.eibc0458>
4. Heterogeneous Catalysis at Nanoscale for Energy Applications. Eds. Tao F., Schneider W.F., Kamat P.V., Wiley, 2014. 326 p.
5. Acar C., Dincer I., Zamfirescu C. // *Int. J. Energy Res.* 2014. V. 38. P. 1903.
6. Журенок А.В., Марковская Д.В., Попапенко К.О., Черепанова С.В., Сараев А.А., Герасимов Е.Ю., Козлова Е.А. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 3. С. 294.
7. Марковская Д.В., Люлюкин М.Н., Журенок А.В., Козлова Е.А. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 4. С. 437.
8. An C.W., Liu T., Zhang D.F., Yan J.S. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 6. С. 818.
9. Jain A., Ameta C. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 2. С. 246.
10. Краснякова Т.В., Юрчило С.А., Моренко В.В., Носов И.К., Глазунова Е.В., Хасбулатов С.В., Вербенко И.А., Митченко С.А. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 3. С. 359.
11. Salman M., Guorui N., Ayub Y., Wang S., Wang L., Wang X., Yan W., Peng S., Ramakrishna S. // *Appl. Catal. B: Env.* 2019. V. 257. P. 117855.
12. Koutsouroubi E.D., Vamvakakis I., Papadas I.T., Drivas C., Choulis S., Kennou S., Armatas G. // *ChemPlusChem*. 2020. V. 85. P. 1379.
13. Azharal U., Bashir, M.S., Babar M., Arif M., Hassan A., Riaz M., Mujahid R., Sagir M., Suri S.U.K., Show P.L., Chang J.-S., Khoo K.S., Mubashir M. // *Chemosphere*. 2022. P. 134792.
14. Shcherban N.D., Shvalagin V.V., Korzhak G.V., Yaremov P.S., Skoryk M.A., Sergiienko S.A., Kuchmiy S.Ya. // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1250. P. 131741.
15. Patel S.B., Tripathi A., Vyas A.P. // *Environ. Nanotechnol. Monitor. Manag.* 2021. V. 16. P. 100589.
16. Lu S., Shen L., Li X., Yu B., Ding J., Gao P., Zhang H. // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 378. P. 134589.
17. Zhang Y., Yuan J., Ding Y., Liu B., Zhao L., Zhang S. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 31005.
18. Phuc N.V., An D.T., Tri N.N., Tran H.H., Tran T.T.H., Nguyen P.H., Vien V.O. // *Appl. Mech. Mater.* 2019. V. 889. P. 24.
19. Zhou Y., Zhang L., Liu J., Fan X., Wang B., Wang M., Ren W., Wang J., Li M., Shi J. // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. P. 3862.
20. Nguyen M.D., Nguyen T.B., Thamilselvan A., Nguyen T.G., Kuncoro E.P., Doong R.-a. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. P. 106905.
21. Thorat N., Yadav A., Yadav M., Gupta S., Varma R., Pillai S., Fernandes R., Patel M., Patel N. // *J. Environ. Manage.* 2019. V. 247. P. 57.

22. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Kovtunova L., Tkachev S., Kozlova E. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. P. 11326.
23. Sun S., Li J., Song P., Cui J., Yang Q., Zheng X., Yang Z., Liang S. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 500. P. 143985.
24. Zhurenok A.V., Larina T.V., Markovskaya D.V., Cherepanova S.V., Mel'gunova E.A., Kozlova E.A. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 157.
25. Lu Y., Wang W., Cheng H., Qiu H., Sun W., Fang X., Zhu J., Zheng Y. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. P. 3733.
26. Škuta R., Matějka V., Foniok K., Smýkalová A., Cvejn D., Gabor R., Kormunda M., Smetana B., Novák V., Praus P. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 552. P. 149490.
27. Kesavan G., Vinothkumar V., Chen S.-M., Thangadurai T.D. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 556. P. 149814.
28. Zhang Z., Cui L., Zhang Y., Klausen L.H., Chen M., Sun D., Xu S., Kang S., Shi J. // *App. Catal. B: Env.* 2021. V. 297. P. 120441.
29. Dong F., Zhao Z., Xiong T., Ni Z., Zhang W., Sun Y., Ho W.K. // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2013. V. 5. P. 11392.
30. Liu H., Chen D., Wang Z., Jing H., Zhang R. // *Appl. Catal. B: Env.* 2017. V. 203. P. 300.
31. Shvalagin V., Kuchmiy S., Skoryk M., Bondarenko M., Khyzhun O. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2021. V. 271. P. 115304.
32. Wang Z., Wang Y., Xu S., Jin Y., Tang Z., Xiao G., Su H. // *Polym. Degrad. Stabil.* 2021. V. 190. P. 109638.
33. Ren X., Zhang Y., Yang L., Chen Z. // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. V. 133. P. 108863.
34. Zhurenok A.V., Markovskaya D.V., Gerasimov E.Yu., Cherepanova S.V., Bukhtiyarov A.V., Kozlova E.A. // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 37966.
35. Zhurenok A.V., Markovskaya D.V., Gerasimov E.Yu., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Bukhtiyarov A.V., Kozlova E.A. // *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 1340.
36. Barr T.L. // *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. P. 1801.
37. Bernsmeier D., Sachse R., Bernicke M., Schmack R., Kettemann F., Polte J., Kraehnert R. // *J. Catal.* 2019. V. 369. P. 181.
38. Gołabiewska A., Lisowski W., Jarek M., Nowaczyk G., Zielińska-Jurek A., Zaleska A. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 317. P. 1131.
39. Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Нартова А.В., Калинин А.В., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 5. С. 631.
40. Kozlova E.A., Markovskaya D.V., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Gerasimov E.Y., Perevalov T.V., Kaichev V.V., Parmon V.N. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 18758.
41. Markovskaya D.V., Kozlova E.A., Cherepanova S.V., Klinko P.A., Gerasimov E.Y., Parmon V.N. // *ChemPhotoChem*. 2017. V. 1. P. 575.

Novel Two-Stage Method of Preparing Graphitic Carbon Nitride Doped by Chlorine for Photocatalytic Hydrogen Evolution and Photocurrent Generation

A. V. Zhurenok¹, D. V. Markovskaya¹ *, K. O. Potapenko¹, N. D. Sidorenko¹, S. V. Cherepanova¹, A. A. Saraev¹, E. Y. Gerasimov¹, and E. A. Kozlova¹

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

*e-mail: madiva@catalysis.ru

In this work graphitic carbon nitride doped by chlorine was prepared by a two-stage technique at first. At the first stage melamine was hydrothermally treated with glucose, at the second stage the mixture of as-prepared melamine with ammonium chloride was calcined. The obtained samples were investigated by the set of methods: X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), diffuse reflectance spectroscopy, photoelectrochemical methods. All prepared photocatalysts was tested in the reaction of photocatalytic hydrogen production from basic solutions of triethanolamine. It was shown that the highest values of the catalytic activity and short-circuit current density were obtained over the photocatalyst preparing by calcination of the mixture containing 30% ammonium chloride and 70% melamine. The highest value of the catalytic activity was $1332 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ and was more than the catalytic activity of carbon nitride preparing by the melamine calcination without another treatment in 22 times.

Keywords: carbon nitride, doped by chlorine, hydrogen production, photocatalysis, photocurrent, visible light

УДК 66.099.5

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ ГЛИНЫ И ШИННОЙ КРОШКИ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

© 2023 г. М. М. Фидченко^а, *, М. Б. Алехина^а, А. Н. Безносюк^а,
А. Д. Варнавская^а, Е. В. Мищенко^а

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

*e-mail: fidchenkomm@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 24.01.2023 г.

Разработаны и исследованы образцы углеродно-минерального катализатора на основе природной глины и шинной крошки для реакции окислительного разложения неионогенных поверхностно активных веществ пероксидом водорода в сточных водах. Содержание железа в образцах варьировало в диапазоне 2.3–3.9 мас. %. Изучено влияние температуры пиролиза образцов в интервале 350–800°C на изменение текстурных характеристик, количество и тип кислотных центров на поверхности, а также ζ (дзета)-потенциала коллоидных систем на основе приготовленных образцов. При использовании модельных растворов в статических и динамических условиях исследовано влияние температуры пиролиза образцов на каталитические свойства в реакции окислительного разложения H_2O_2 и неионогенного поверхностно активного вещества (НПАВ) неонол АФ₉-10 пероксидом водорода. Наилучший результат по окислению неонол АФ 9-10 пероксидом водорода был получен в присутствии образца углеродно-минерального катализатора, прокаленного при 650°C.

Ключевые слова: природный алюмосиликат, шинная крошка, углеродно-минеральный катализатор, окислительное разложение, очистка сточных вод, пероксид водорода, неонол АФ 9-10

DOI: 10.31857/S0453881123030036, **EDN:** FXRRTJ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разнообразные органические соединения, в том числе синтетические поверхностно активные вещества (ПАВ), представляют наиболее массовые виды загрязнения промышленных сточных вод. Объем мирового производства ПАВ оценивают в 2–3 кг на человека в год [1–5]. Вместе со сточными водами основное количество синтезируемых ПАВ попадает в водоемы. Острота проблемы загрязнений водоемов неионогенными ПАВ (НПАВ) вызвана их низкой величиной ПДК (0.1 мг/л) [6] и, соответственно, требует постоянных поисков их эффективной утилизации.

Сокращения и обозначения: ПАВ – поверхностно активные вещества; НПАВ – неионогенное поверхностно активное вещество; ОМС – органоминеральный сорбент; УМК – углеродно-минеральный катализатор; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ТПД – термопрограммированная десорбция.

Для очистки вод, загрязненных органическими примесями, можно применять каталитическое окисление органических веществ до диоксида углерода и воды. Этот метод эффективен и относительно прост в реализации, а использование в качестве окислителя пероксида водорода позволило бы проводить процесс при атмосферном давлении и температуре до 100°C [7, 8]. Пероксид водорода при каталитическом разложении разлагается на воду и кислород, что делает его более экологически чистым окислителем по сравнению с озоном.

Среди реагентов, применяемых для окисления наиболее токсичных и устойчивых загрязнителей, хорошо зарекомендовал себя реактив Фентона – каталитическая система на основе пероксида водорода в сочетании с ионами железа(II) [7]. Однако гомогенные катализаторы селективного окисления, как правило, обладают высокой ак-

тивностью и селективностью, но низкой продуктивностью, что вызвано деградацией каталитического центра в окислительной среде [8]. Кроме того, существуют проблемы, связанные с отделением ионов металла после процесса очистки сточных вод, что требует дополнительных стадий разделения, увеличивающих стоимость процесса в целом [8, 9].

Для практического применения наиболее удобны гетерогенные катализаторы Фентона, представляющие из себя соединения железа, нанесенные на разные носители. Такие катализаторы легко отделяются от реакционной среды и работают в более широком диапазоне pH, чем их гомогенные аналоги [9, 10]. В качестве носителей для катализаторов окисления в водных растворах могут использоваться цеолиты, оксиды алюминия и кремния, активированные угли и глины [11–16].

Соединения железа, марганца, меди, церия, кобальта, серебра проявляют высокую активность в реакциях разложения пероксида водорода на активные ОН-радикалы [12–20].

Глинистые минералы, содержащие в своем составе железо, являются одними из перспективных материалов для их применения в качестве катализаторов окислительного разложения органических примесей пероксидом водорода в сточных водах [21]. Большой интерес для использования в качестве сорбентов и носителей катализаторов окислительного разложения органических веществ пероксидом водорода вызывают гидрофобизированные углеродно-минеральные материалы на основе природных минералов [22–24]. Основные требования к гидрофобизатору: хорошая адгезия к материалу, равномерное распределение на поверхности матрицы, отсутствие вымывания активных компонентов в раствор при эксплуатации. В [22] представлены результаты по гидрофобизации бентонита с помощью продукта пиролиза нефтяного горючего сланца; полученные материалы предлагаются для адсорбции нефтепродуктов из водных сред. В аналитическом обзоре [23] рассмотрены результаты исследований сорбентов на основе глины и природных цеолитов, приготовленных путем модифицирования различными органическими соединениями (ПАВ, полимерными и олигомерными модификаторами). Основными задачами в этой области являются разработка способов модифицирования минералов для придания им гидрофобных свойств и получение органо-минеральных сорбентов (ОМС). К способам модифицирования минералов относятся: адсорбция органического модификатора, ионный обмен катионов минерала на органические катионы модификатора, связывание неорганических и органических анионов

(в основном на кристаллических гранях носителя), реакции с кислотами и др. [23]. В качестве модификаторов используют преимущественно катионные ПАВ. Обобщение данных по модифицированию минералов ПАВами различных типов показывает, что степень удерживания модификаторов на минеральной поверхности возрастает в ряду: аПАВ < нПАВ < < кПАВ [23]. В качестве полимерных модификаторов применяют полиолефины, полистирол, полиметилметакрилат, полисахариды и др. Модифицирование полиолефинами проводят путем сплавления при интенсивном перемешивании или полимеризации на минерале, предварительно обработанном кПАВ, обладающем свойствами катализатора полимеризации, либо путем пропитки водным раствором смеси органического полимера и катализатора полимеризации с последующей термообработкой [23]. К недостаткам ОМС относится сравнительно высокая цена, определяемая дороговизной органических модификаторов, а также недостаточный уровень исследований механизмов сорбции на таких ОМС.

В качестве гидрофобизатора можно использовать дешевые материалы и отходы, такие как шинная крошка. Экологическая проблема утилизации изношенных автомобильных шин остро стоит в большинстве стран мира. В настоящее время изношенные автомобильные покрышки перерабатываются в больших количествах в резиновую крошку или резиновую пыль. Однако именно конечная стадия применения полученной крошки является камнем преткновения экономически эффективного решения вопроса рециклинга резиновых отходов. В работе [24] показана возможность использования резиновой крошки в качестве сорбента для очистки воды от нефтепродуктов.

Шинная крошка имеет в своем составе около 90 мас. % углерода, что делает ее потенциальным сырьем для модифицирования углеродом поверхности катализаторов минеральной природы.

Целью настоящей работы являлось получение железосодержащих углеродно-минеральных катализаторов на базе природной глины и шинной крошки и исследование их свойств в реакции окисления пероксидом водорода органических примесей, содержащихся в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для синтеза катализатора была использована желтая монтмориллонитовая глина Боршевского месторождения Калужской области. Она представляла собой измельченный порошок фракцией 0.5–0.25 мм. По данным

ФГУП “ЦНИИГеолнеруд” [25] минеральный состав глины характеризуется содержанием (мас. %): монтмориллонита до 65%, палыгорскита до 61%, каолинита до 50%, гидрослюда до 14%. Содержание акцессорных минералов: кварц до 53% (от общего количества минералов), кальцит до 46%, полевые шпаты до 3%, гетит до 46%, в единичных пробах: доломит – 8% и лепидокрокит – 10%.

Для гидрофобизации глины применяли шинную крошку – продукт переработки автомобильной резины, торговая марка РД-0.5, изготовитель ОАО “ЧРЗ” (Московская область, г. Чехов).

Общая схема приготовления гранулированных углеродно-минеральных катализаторов (УМК) предусматривала тонкое измельчение глины (размер частиц < 0.25 мм после сушки при 105°C до постоянной массы), смешение глины и шинной крошки (размер частиц – 0.5–1 мм) в соотношении 75 : 25, формование смеси с помощью экструдера с добавлением необходимого количества дистиллированной воды, получение цилиндрических гранул размером 0.5/1 см (диаметр/высота), сушку гранул при 105°C до постоянной массы для придания материалу прочности. После просушки гранулы нарезали на частицы длиной 0.5 см. Далее формованные частицы смеси реагентов подвергали пиролизу. Пиролиз гранул осуществляли в кварцевом реакторе, снабженном электрической спиралью и теплоизоляцией. Навеску материала помещали в реактор на перфорированную перегородку в зону устойчивой температуры, контролируемой хромель-алюмелевой термопарой. Конденсат собирали в приемник жидких продуктов. Образующиеся в процессе пиролиза парогазовые продукты отводили из реакционного объема в систему конденсации, состоящую из водяного холодильника, склянки Дрекселя с дистиллированной водой и газометра.

После пиролиза определяли механическую прочность гранул на раздавливание с помощью лабораторного пресса ТТ-03 (“Minipress”, Китай). Она в среднем составляла 150 ± 3 кг/см².

Для изучения влияния температуры пиролиза на каталитические свойства материала было синтезировано 10 образцов УМК с разным значением температуры пиролиза в диапазоне 350–800°C с шагом 50°C; продолжительность нагревания – 1 ч, продолжительность выдержки при заданной температуре – 1 ч.

Элементный анализ исходной глины, шинной крошки и образцов УМК на их основе был выполнен в Центре коллективного пользования (ЦКП) имени Д.И. Менделеева на сканирующем электронном микроскопе JEOL1610LV (“JEOL”, Япония) с энергодисперсионным спектрометром

для электронно-зондового микроанализа SSDX-Max Inca Energy. Результирующее значение было получено путем усреднения результатов, снятых с трех точек на поверхности материала.

Эксперименты по низкотемпературной адсорбции–десорбции азота при 77 К на исходной глине и образцах УМК проводили на объемно-метрической установке ASAP 2020 MP (“Micromeritics Instrument Corp.”, США) в ЦКП им. Д.И. Менделеева. Перед измерением изотерм осуществляли дегазацию образцов в два этапа: первый этап – при температуре 100°C в течение 30 мин при остаточном давлении не более 0.5 мм рт. ст., второй этап – при температуре 300°C и остаточном давлении < 0.5 мм рт. ст. в течение 12 ч. Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ. Суммарный объем микро- и мезопор (V_{Σ}) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления $P/P_0 = 0.995$. Объем микропор ($V_{\text{микро}}$) был определен по уравнению Дубинина–Астахова. Объем мезопор ($V_{\text{мезо}}$) был определен как разность суммарного объема мезо- и микропор (V_{Σ}) и объема микропор ($V_{\text{микро}}$).

Кислотные свойства поверхности исходной глины и пиролизованных образцов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) предварительно адсорбированного аммиака. Анализы выполнены в Ивановском ГХТУ на хемосорбционном анализаторе Хемосорб (“НЕОСИБ”, Новосибирск, Россия). Образцы после взвешивания предварительно подготавливали: предварительную продувку осуществляли при 100–150°C, а насыщение аммиаком – при комнатной температуре. Газ-носитель – He, температура – 20–800°C, скорость нагрева – 10 град/мин.

Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах находили по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков [26, 27], точность его определения газохроматографическим методом составляет $\pm 5\%$. Количество кислотных центров N_i (единица активных центров/м²), распределенных по соответствующим максимумам термодесорбционных пиков T_j , рассчитывали из значений площади под десорбционными кривыми по формуле (1):

$$N_i = \frac{6.02 \times 10^{23} S(T_j) V}{22400 S_{уд} \Sigma S(T_j) m}, \quad (1)$$

где 6.02×10^{23} – число Авогадро; $S(T_j)$ – площадь под соответствующим максимумом на термодесорбционной кривой, мм²; $S_{уд}$ – удельная поверхность образцов (вычисленная по уравнению БЭТ по изотермам адсорбции азота при 77 К для каж-

дого образца), m^2/g ; $\Sigma S(T_j)$ – суммарная площадь пиков на термодесорбционной кривой, mm^2 ; m – масса навески исследуемого образца, г. Количество молей десорбированного аммиака вычисляли как $V/22400$, где V – десорбированный объем аммиака (мл, НТД);

Определение значений ζ -потенциала коллоидных систем УМК проводили с помощью прибора Malvern Zetasizer Nano ZS (“Malvern Instruments Ltd.”, Великобритания) при температуре 25°C. Перед анализом гранулы образцов измельчали в ступке и отсеивали фракции с размером частиц 0.1–0.05 мм и менее 0.05 мм. Затем готовили суспензии с концентрацией УМК 1 г/л. Перед началом измерения суспензии выдерживали в течение суток для установления фазового равновесия. Измерения проводили 3–6 раз до получения сходящихся результатов. Ошибка опыта составила 2.2%.

В качестве объекта окисления было выбрано НПАВ торговой марки Неонол АФ 9-10. НПАВ представляет собой оксиэтилированный нонил-фенол [28] и имеет структурную формулу, представленную на схеме 1.

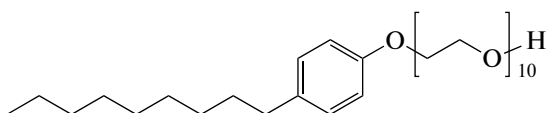


Схема 1. Структурная формула Неонол АФ 9-10.

В экспериментах использовали образцы глины и УМК с размером частиц 0.5–1 мм.

Модельный раствор для динамических экспериментов готовили следующим образом: навеску неонол 100 ± 0.002 мг помещали в стеклянный стакан, приливали 1.8 л дистиллированной воды с

pH 10.1; pH дистиллированной воды доводили до значения 10.1 раствором NaOH с нормальностью 0.1. Добавляли 6.7 мл 3 мас. % пероксида водорода и доводили объем раствора до 2 л дистиллированной водой с pH 10.1. Таким образом, концентрация неонол в модельном растворе составляла 50 мг/л, концентрация пероксида водорода – 100 мг/л.

В динамическом режиме модельный раствор с помощью насоса пропускали через слой катализатора, находящийся в реакторе, с расходом $W = 0.42 \pm 0.01$ л/ч в течение 3 ч. При этом каждые 30 мин в мерную колбу отбирали пробу объемом 100 мл и охлаждали ее под струей холодной воды до 20°C. Охлажденную пробу перемешали в коническую колбу объемом 250 мл и находили содержание пероксида водорода по методике йодометрического титрования [29]. Ошибка определения остаточной концентрации H_2O_2 составляла 3%. Концентрацию $C_{остH_2O_2}$ (мг/л) рассчитывали по формуле:

$$C_{остH_2O_2} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} N_{Na_2S_2O_3} f_{H_2O_2} \times 1000}{V_{пробы}}, \quad (2)$$

где $V_{пробы}$ – объем пробы раствора, содержащего пероксид водорода, мл; $V_{Na_2S_2O_3}$ – объем раствора тиосульфата натрия, ушедший на титрование, мл; $N_{Na_2S_2O_3}$ – нормальность раствора тиосульфата натрия, моль-экв/л; $f_{H_2O_2}$ – фактор эквивалентности пероксида водорода, который равен 17.

Степень разложения H_2O_2 рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{исхH_2O_2} - C_{остH_2O_2}}{C_{исхH_2O_2}} \times 100\%, \quad (3)$$

Таблица 1. Элементный состав образцов УМК

Элементный состав, мас. %	Температура пиролиза образца, °C									
	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
C	30.59	24.94	33.79	17.54	28.43	31.34	43.80	29.62	33.50	47.77
O	44.80	44.99	41.28	48.55	42.47	42.07	35.84	42.16	40.02	32.51
Mg	2.03	2.37	2.02	3.34	2.38	2.12	1.42	2.31	2.05	1.60
Al	3.56	4.34	3.45	4.82	3.91	3.46	2.71	3.82	3.66	2.55
Si	13.46	16.65	13.43	18.40	15.51	13.01	10.54	15.21	13.63	9.71
S	0.37	0.28	0.48	0.20	0.39	0.46	0.37	0.17	0.42	0.39
K	0.93	1.00	0.85	1.13	0.99	0.83	0.60	0.93	1.04	0.65
Ca	0.80	1.29	0.95	1.72	1.49	3.23	1.56	2.22	2.06	2.36
Fe	2.77	3.38	2.76	3.91	3.81	3.09	2.54	2.99	3.07	2.35
Zn	0.69	0.78	1.00	0.40	0.62	0.38	0.62	0.34	0.54	0.12
Na	—	—	—	—	—	—	—	0.23	—	—

Прочерки означают, что соответствующий элемент в составе образцов не обнаружен.

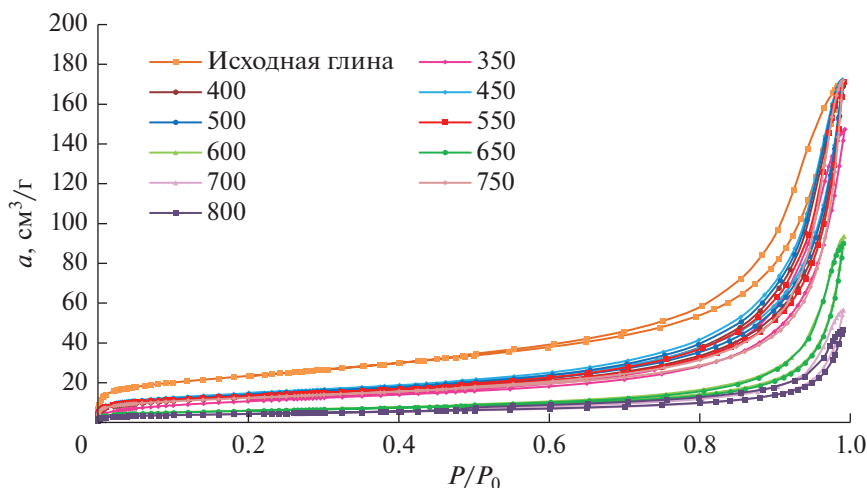


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота при -196°C для исходной глины и образцов УМК, пиролизованных при различных значениях температуры.

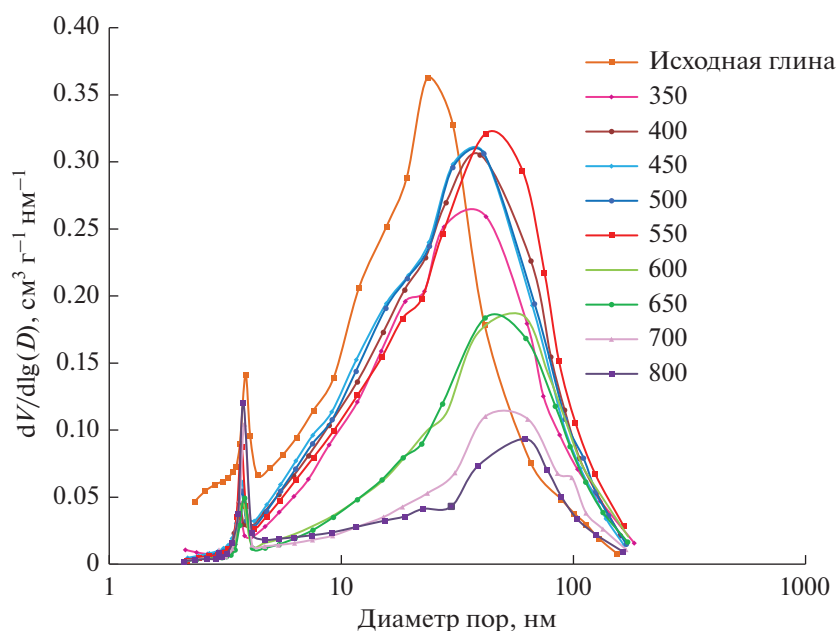


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по их диаметрам для исходной глины и образцов УМК.

где $C_{\text{исхH}_2\text{O}_2}$ и $C_{\text{остH}_2\text{O}_2}$ — начальная и остаточная концентрации H_2O_2 в растворе.

Остаточное содержание НПАВ Неонол АФ 9-10 в водном растворе находили с помощью спектрофотометра Specord M40 (“Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH”, Германия) в кюветках с длиной оптического пути 1 см при длине волны $\lambda = 272$ нм. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Ошибка определения составляла 15%. Перед измерением остаточного содержания неонولا АФ 9-10 после

его окисления пероксидом водорода проводили йодометрический анализ на содержание H_2O_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты элементного анализа, в состав исходной монтмориллонитовой глины входили (мас. %): 10.28 С; 51.56 О; 2.94 Mg; 5.32 Al; 18.67 Si; 1.44 К; 1.80 Са и 7.82 Fe. Шинная крошка содержала (мас. %): 89.44 С; 6.97 О; 0.10 Al; 10.31 Si; 1.22 S и 2.00 Zn. В табл. 1 приведены результаты элементного анализа полученных

Таблица 2. Текстуальные характеристики исходной глины и образцов УМК, пиролизированных при различных значениях температуры

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г
Исходная глина	83.7	0.24	0.21	0.03
УМК-350	39.9	0.21	0.19	0.02
УМК-400	45.3	0.24	0.22	0.02
УМК-450	52.2	0.24	0.22	0.02
УМК-500	49.6	0.24	0.22	0.02
УМК-550	47.3	0.24	0.22	0.02
УМК-600	21.2	0.13	0.12	0.01
УМК-650	20.6	0.13	0.12	0.01
УМК-700	14.8	0.08	0.07	0.01
УМК-750	44.0	0.24	0.22	0.02
УМК-800	15.2	0.06	0.05	0.01

образцов УМК, отличающихся значениями температуры пиролиза.

Далее по тексту образцы были маркированы как УМК-350, УМК-400 и т.д.

Из представленных данных следует, что в состав исходной глины входило 7.82 мас. % Fe, тогда как пиролизированные образцы включали железо в количестве 2.35–3.91 мас. %. Разброс данных по содержанию углерода в образцах УМК объясняется, по-видимому, тем, что углерод распределялся по поверхности глины неравномерно.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота при -196°C на образцах исходной

глины и УМК, пиролизированных при различных значениях температуры.

На рис. 2 показаны дифференциальные кривые распределения объемов пор по диаметрам.

Текстуальные характеристики глины и образцов УМК, рассчитанные на основании изотерм адсорбции, представлены в табл. 2.

Данные, приведенные на рис. 1 и 2 и табл. 2, свидетельствуют об уменьшении удельной поверхности материалов и объема пор с повышением температуры пиролиза образцов по сравнению с исходной глиной. Объем микропор как у исходной глины, так и у образцов УМК незначителен. Таким образом, объекты исследования имеют мезопористую структуру, причем диаметры сорбирующих пор у глины и у УМК составляют 3–4 нм (узкие пики на рис. 2) и 10–100 нм (широкие пики на рис. 2). Существенные отличия в значениях объема мезопор проявляются после пиролиза гранул при температурах $>600^{\circ}\text{C}$ (исключением был образец УМК-750). Причиной снижения объема мезопор, очевидно, является отложение пироуглерода в мезопорах.

Общую поверхностную кислотность исходной глины и образцов УМК определяли по адсорбции NH_3 . На рис. 3 приведены термосорбционные профили NH_3 для исходной глины и образцов УМК, снятые при скорости нагрева материала 10 град/мин. Площади пиков на термодесорбограммах пропорциональны концентрации десорбируемого NH_3 . Принимая, что на одном центре сорбируется одна молекула аммиака, оценивали общую концентрацию кислотных центров и их распределение [26, 27, 30–33]. Установлено, что в

Таблица 3. Кислотные свойства образцов исходной глины и УМК

Образец	Количество десорбированного NH_3 , единиц/м ²			
	слабые кислотные центры ($T_1, T_2, 100\text{--}200^{\circ}\text{C}$)	кислотные центры умеренной силы ($T_3\text{--}T_6, 200\text{--}375^{\circ}\text{C}$)	сильные кислотные центры ($T_7\text{--}T_{10}, >400^{\circ}\text{C}$)	суммарное количество кислотных центров
Исходная глина	23.5×10^{16}	4.01×10^{16}	2.32×10^{18}	2.70×10^{18}
УМК-450	4.14×10^{16}	8.0×10^{16}	6.70×10^{18}	6.82×10^{18}
УМК-500	4.07×10^{16}	5.20×10^{16}	1.88×10^{18}	1.97×10^{18}
УМК-550	3.61×10^{16}	5.2×10^{16}	1.55×10^{18}	1.65×10^{18}
УМК-600	0.99×10^{16}	12.77×10^{16}	3.03×10^{18}	3.16×10^{18}
УМК-650	6.35×10^{16}	7.30×10^{16}	2.43×10^{18}	2.57×10^{18}
УМК-700	0.93×10^{16}	20.03×10^{16}	2.41×10^{18}	2.63×10^{18}
УМК-750	2.94×10^{16}	6.75×10^{16}	3.81×10^{18}	3.90×10^{18}
УМК-800	0.19×10^{16}	23.07×10^{16}	1.05×10^{18}	1.29×10^{18}

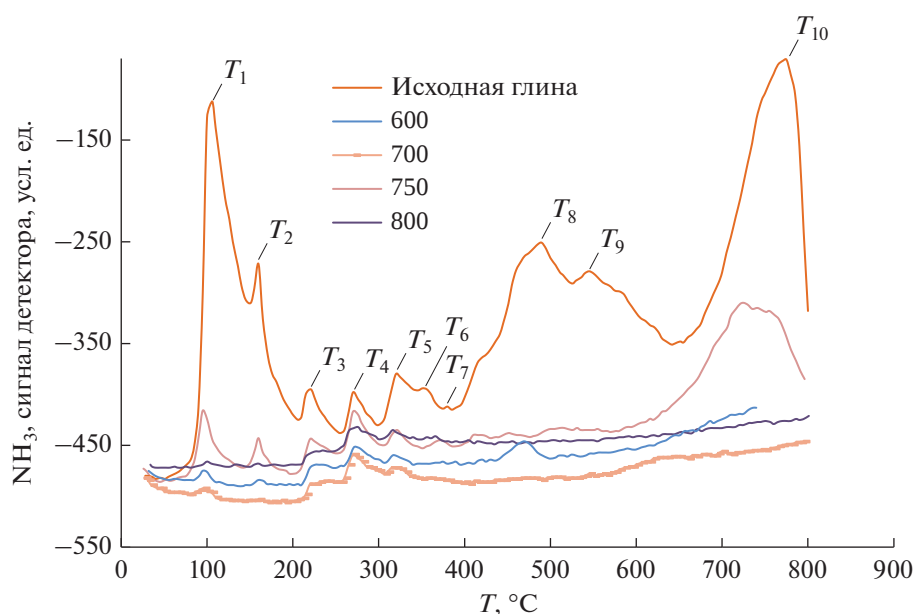


Рис. 3. Термосорбционные профили NH_3 для исходной глины и образцов УМК.

ТПД-профилях аммиака, десорбированного с поверхности исходной глины и образцов УМК, присутствуют 10 десорбционных температурных максимумов (T_1 – T_{10}). Условно их можно ранжировать как соответствующие слабым кислотным (T_1 , T_2), умеренно кислотным (T_3 – T_6) и сильным кислотным центрам (T_7 – T_{10}). При этом для исходной глины и всех исследованных образцов десорбция газа полностью завершалась при достижении температуры в реакторе 800°C .

В табл. 3 приведены результаты исследования кислотных свойств исходной глины и образцов УМК. Видно, что образец УМК-450, пиролизированный при 450°C , обладает наибольшим суммарным количеством кислотных центров, тогда как у УМК-500, УМК-550 и УМК-650 оно несколько ниже, чем у исходной глины. Наименьшее суммарное количество кислотных центров у образца УМК-800. Концентрации сильных кислотных центров у исходной глины и пиролизированных образцов отличаются незначительно за исключением УМК-450. Образцы УМК, пироли-

зованные при 600 – 750°C , содержат большее количество сильных кислотных центров по сравнению с исходной глиной. Содержание слабых кислотных центров у образцов УМК на порядок ниже, чем у исходной глины, а умеренно кислотных центров – в 1.5–5 раз выше.

Результаты измерения ζ -потенциала коллоидных систем на основе УМК приведены в табл. 4. Видно, что влияние размера фракции на значение ζ -потенциала исследуемой системы незначительно. Для образца, пиролизированного при 650°C , наблюдается резкий скачок значений ζ -потенциала. Как следует из полученных данных, исследуемый УМК-650 образует стабильный коллоидный раствор, частицы которого обладают высокозаряженной поверхностью. Отрицательный заряд может свидетельствовать о наличии на поверхности УМК карбоксильных групп [34, 35]. Коллоидные системы, образованные другими образцами, неустойчивы.

В табл. 5 представлены результаты экспериментов по разложению пероксида водорода в

Таблица 4. Значение ζ -потенциала коллоидных систем УМК

Фракция УМК, мм	Значение ζ -потенциала, мВ									
	температура пиролиза, $^\circ\text{C}$									
	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
0.1–0.05	–11.33	–8.65	–6.55	–6.43	–16.90	–24.60	–33.97	–3.68	–6.79	–8.05
< 0.05	–9.51	–8.17	–8.20	–6.85	–13.20	–21.80	–29.23	–4.93	–8.63	–11.02

Таблица 5. Результаты опытов по разложению пероксида водорода на УМК и образцах глины, отожженных при 650–750°C*

Образец	Температура пиролиза, °C	Объем раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Остаточное количество H ₂ O ₂ , мг/л	Степень разложения H ₂ O ₂ , %
Исходная глина	650	7.5	127.5	15
Исходная глина	700	7.4	125.8	16
Исходная глина	750	7.0	119.0	21
УМК	650	4.8	81.6	45
УМК	700	2.8	47.6	68
УМК	750	2.6	44.2	70

* Условия процесса: $C_{\text{исхH}_2\text{O}_2} = 150$ мг/л, pH 10; N p-ра Na₂S₂O₃ – 0.05 г-экв/л, $V_{\text{пробы}} = 50$ мл, $m_{\text{образца}} = 0.1$ г, 1 ч, 70°C.

Таблица 6. Остаточная концентрация H₂O₂ после окислительного разложения модельного раствора НПАВ на образцах УМК в динамическом режиме*

Температура пиролиза образцов УМК, °С	Концентрация Н ₂ О ₂ после окислительного разложения НПАВ, мг/л				Степень разложения Н ₂ О ₂ за 30 мин контакта, %
	периодичность отбора пробы после начала эксперимента, мин				
	0	30	60	90	
350	100	39.8	33.4	34.5	60
400	100	39.8	33.4	33.4	60
450	100	39.8	33.4	34.1	60
500	100	39.8	39.8	40.3	60
550	100	31.3	32.9	34.5	69
600	100	30.1	31.4	33.4	70
650	100	22.3	38.2	36.1	78
700	100	45.1	51.0	57.3	55
750	100	36.1	43.6	48.1	64
800	100	59.7	72.7	67.4	40

Условия процесса: $C_{\text{исхH}_2\text{O}_2} = 100$ мг/л, pH 10, $C_{\text{ПАВ}} = 50$ мг/л, $W = 0.42$ л/ч.

* Степень разложения $\text{H}_2\text{O}_2 = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \times 100\%$.

присутствии УМК (соотношение глина/ШК = 75/25), пиролизованных при 650–750°C, и образцов исходной глины, отожженных в этом же температурном диапазоне, в статических условиях. Как видно из данных табл. 5, несмотря на то что в состав исходной глины входит 7.82 мас. % Fe, тогда как пиролизованные образцы содержат железо в количестве 2.35–3.91 мас. %, реакция разложения пероксида водорода на исходной глине протекает с меньшей эффективностью. За счет гидрофобизации природной глины углеродом из шинной крошки степень разложения H₂O₂ увеличивается в 3 раза.

В табл. 6 приведены результаты определения остаточной концентрации H₂O₂ после окислитель-

ного разложения модельного раствора НПАВ на образцах УМК (температура пиролиза 350–800°C) в динамическом режиме ($C_{\text{исхH}_2\text{O}_2} = 100$ мг/л, pH 10, $C_{\text{ПАВ}} = 50$ мг/л, $W = 0.42 \pm 0.01$ л/ч). Из данных табл. 6 следует, что каталитическое разложение пероксида водорода активно протекает в течение 30–60 мин после начала процесса. После 60 мин эксперимента концентрация пероксида водорода меняется незначительно. Лучшие показатели получены для УМК-600 и 650, худший – для УМК-800.

Результаты исследования окислительного разложения НПАВ неонол АФ 9-10 на УМК в динамическом режиме представлены в табл. 7. Видно, что наиболее эффективными в окислении НПАВ оказались образцы УМК, синтезированные при

Таблица 7. Концентрация НПАВ после его окислительного разложения на образцах УМК*

Температура пиролиза образцов УМК, °С	Остаточная концентрация НПАВ, мг/л				Степень очистки от НПАВ**, %	
	периодичность отбора пробы после начала эксперимента, мин				время контакта, мин	
	0	30	60	90	30	60
350	50	16.55	16.85	20.04	67	66
400	50	15.98	16.86	17.53	68	66
450	50	14.53	15.88	16.84	71	68
500	50	12.73	13.27	13.43	74	73
550	50	10.97	11.50	11.83	78	77
600	50	8.82	9.93	11.65	82	80
650	50	6.19	9.52	12.25	88	81
700	50	9.64	10.28	12.34	81	79
750	50	6.80	10.20	12.10	86	80
800	50	18.23	18.20	18.23	63	64

* Условия процесса: pH 10, $C_{\text{исхH}_2\text{O}_2} = 100$ мг/л, $C_{\text{ПАВ}} = 50$ мг/л, $W = 0.42$ л/ч.

** Степень очистки от НПАВ $= \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \times 100\%$.

650–750°C, степень разложения неонола АФ 9-10 за 30 мин составляет ~85%. Повышение остаточной концентрации неонола после 30 мин процесса окисления, вероятно, связано с накоплением на поверхности УМК адсорбированных продуктов его разложения, которые блокируют активные центры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе природной глины и шинной крошки синтезированы УМК, обладающие каталитической активностью в реакции окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода (на примере неонола АФ 9-10). Содержание углерода в пиролизированных образцах составило 30–40 мас. %, железа – 2.5–3.0 мас. %. Образцы характеризуются высоким суммарным содержанием кислотных центров, определенных методом ТПД аммиака.

Согласно результатам изучения текстурных характеристик глины и образцов УМК объекты исследования имели мезопористую структуру. Удельная поверхность глины – 84 м²/г, образцов УМК – 15–52 м²/г. Размер мезопор обеспечивал доступ к активным центрам катализатора как молекул окислителя, так и органического субстрата.

Результаты измерения ζ-потенциала коллоидных систем на основе УМК показали резкий скачок значений ζ-потенциала для образца, пиролизованного при 650°C. Этот образец также характеризуется высоким содержанием углерода на поверхности (44 мас. %), большим количеством сильных кислотных центров, чем у исходной глины, и лучшими каталитическими свойствами в разложении H₂O₂ и неонола АФ 9-10 в динамических условиях.

Рассматривая в совокупности все данные о свойствах образцов УМК в зависимости от температуры пиролиза, можно сделать заключение, что оптимальная температура пиролиза для получения УМК – 650°C.

Несмотря на то, что исходная глина содержала 7.82 мас. % Fe, тогда как пиролизированные образцы – 2.35–3.91 мас. % Fe, реакция разложения пероксида водорода на исходной глине протекала с меньшей эффективностью. За счет гидрофобизации природной глины углеродом из шинной крошки степень разложения H₂O₂ увеличилась в 3 раза.

В процессе окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода в присутствии УМК, синтезированного при 650°C, степень раз-

ложения неонола составила ~90%, что может свидетельствовать о пригодности УМК для окислительного разложения органических примесей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность профессору А.А. Ильину и профессору Н.Е. Гординой (ИГХТУ) за помощь, оказанную при анализе кислотных свойств образцов методом термопрограммированной десорбции аммиака и расшифровке полученных результатов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. *Knepper T.P.* // *Compr. Anal. Chem.* 2003. V. 40. P. 966.
2. *Berge A., Cladiere M., Gasperi J., Coursimault A., Tassin B., Moilleron R.* // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2012. V. 19. № 9. P. 3798.
3. *Chena M., Tanga R., Fuc G.* // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 250–251. P. 115.
4. *Oswaldo J.P., Carbone S.* // *Toxicology.* 2013. V. 311. № 1–2. P. 41.
5. *Чанышев М.Д., Пустыльник В.О.* // *Биомедицинская химия.* 2012. Т. 59. № 3. С. 310.
6. СанПиН № 4630–88.
7. *Васильева И.А., Густылева Л.К., Самченко Н.А., Уколов А.И., Савельева Е.И.* // *Химическая безопасность.* 2019. Т. 3. № 2. С. 183.
8. *Холдеева О.А.* // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 5. С. 460.
9. *Zazo J.A.* // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 9295.
10. *Navalon S., Alvaro M., Garcia H.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2010. V. 99. P. 1.
11. *Phu N.H., Hoa T.T.K., Tan N.V., Thang H.V., Ha Ph.L.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2001. V. 34. № 4. P. 267.
12. *Liu Y., Sun D.* // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 143. P. 448.
13. *Liu T., You H., Chen Q.* // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 162. P. 860.
14. *Quintanilla P.A., Fraile A.F., Casas J.A.* // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 146. P. 582.
15. *Tekbas M., Yatmaz H.C., Bektas N.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. V. 115. № 3. P. 594.
16. *Katrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M.* // *Water Research.* 2003. V. 37. № 5. P. 1154.
17. *Costa R., Lelis M., Oliveira L., Fabris J.* // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 129. P. 171.
18. *Чумаков А.А., Котельников О.А., Слижов Ю.Г., Минова Т.С.* // *Вестник Южно-Уральского государственного университета.* 2018. Т. 10. № 4. С. 44.
19. *Рязанцев А.А.* // *Вестник Бурятского государственного университета.* 2016. С. 219.
20. *Пугачевский М.А., Мамонтов В.А., Кузьменко А.П.* // *Известия Юго-Западного государственного университета.* 2021. Т. 11. № 1. С. 61.
21. *Шадрин О.А.* / Сб. материалов XVI Международной студенческой научно-практической конференции. 2017. С. 152.
22. *Кружалов А.В., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Щипанова М.В.* // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология.* 2014. Т. 14. № 2. С. 39.
23. *Морозов Г.С., Савин А.В., Бондырев М.Л., Неклюдов С.А., Бреус В.А., Бреус И.П.* // *Технология нефти и газа.* 2012. № 1. С. 3.
24. *Шыхалиев К.С.* // *Евразийский Союз Ученых.* 2018. № 1–2. С. 71.
25. Отчет по Государственному контракту № 43/09-к от 29.06.2009 ФГУП “ЦНИИгеолнеруд” по теме: “Разведка карбонатных и глинистых пород Борщевского комплексного месторождения для производства цемента в Ферзиковском районе Калужской области”. 2010.
26. *Зульфугарова С.М., Аскеров А.Г., Гасангулиева Н.М., Шакурова Н.В., Алескерова З.Ф., Литвишков Ю.Н., Талышинский Р.М.* // *НефтеГазоХимия.* 2017. Т. 58. № 1. С. 54.
27. *Gordina N.E., Borisova T.N., Klyagina K.S., Astrakhanseva I.A., Ilyin A.A., Rumyantsev R.N.* // *Membranes.* 2022. V. 12. P. 147.
28. *Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
29. ГОСТ Р 56991-2016.
30. *Niwa M., Katada N.* // *The Chemical Record.* 2013. V. 13. № 5. P. 432.
31. *Куватова Р.З., Травкина О.С., Кутепов Б.И.* // *Катализ в промышленности.* 2020. Т. 20. № 5. С. 328.
32. *Katada N., Tamagawa H., Niwa M.* // *Catal. Today.* 2014. V. 226. P. 37.
33. *Martins R.C., Rezende M.J.C., Nascimento M.A.C., Nascimento R.S.V., Ribeiro S.P.S.* // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 2781.
34. *Шабиев Р.О., Смолин А.С.* Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учебное пособие. Санкт-Петербург: СПб ГТУРП, 2012. 80 с.
35. *Беленький Д.И.* // *Альманах современной метрологии.* 2016. № 6. С. 27.
36. *Левченко Л.М., Головизин В.С.* // *Журнал структурной химии.* 2010. Т. 51. № 7. С. 92.

Development and Investigation of Carbon-Mineral Catalyst Based on Natural Clay and Tire Crumb for Oxidative Decomposition of Nonionic Surfactants by Hydrogen Peroxide in Wastewater

M. M. Fidchenko^{1,*}, M. B. Alekhina¹, A. N. Beznosyuk¹, A. D. Varnavskaya¹, and E. V. Mishchenko¹

¹FSFEI HE Mendeleeev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya, 9, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: fidchenkomm@mail.ru

Samples of a carbon-mineral catalyst based on natural clay and tire crumb for the reaction of oxidative decomposition of nonionic surfactants by hydrogen peroxide in wastewater have been developed and studied. The iron content in the samples varied in the range of 2.3–3.9 wt %. The effect of sample pyrolysis temperature in the range of 350–800°C on characteristics, the number and type of acid sites on the surface, and the ζ (zeta) potential of colloidal systems based on prepared samples was studied. Using model solutions under static and dynamic conditions, the effect of sample pyrolysis temperature on catalytic properties in the reaction of oxidative decomposition of H_2O_2 and nonionic surfactant (NS) nonoxynols N-9 by hydrogen peroxide was studied. The best result in the oxidation of nonoxynols N-9 with hydrogen peroxide was obtained in the presence of a carbon-mineral catalyst sample calcined at 650°C.

Keywords: natural aluminosilicate, tire crumb, carbon-mineral catalyst, oxidative decomposition, wastewater treatment, hydrogen peroxide, nonoxynols N-9

УДК 547.915:544.47

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. Д. Ю. Ющенко^а, *, З. П. Пай^а, Ю. В. Ученова^а, Т. Б. Хлебникова^а

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

*e-mail: dyu@catalysis.ru

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

Представлены результаты исследования кинетических закономерностей реакции каталитического окисления метилового эфира олеиновой кислоты пероксидом водорода, протекающего в двухфазной системе (водная фаза—органическая фаза) в присутствии бифункционального катализатора состава $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$. Для выбранных условий реакции установлены первые порядки по катализатору, субстрату и окислителю. Значение энергии активации для температурного интервала 313–353 К составляет 47 ± 3 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель равен $(6.0 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Ключевые слова: олеиновая кислота, метиловый эфир олеиновой кислоты, эпоксиды, пероксокомплексы вольфрама, пероксид водорода, гомогенный и межфазный катализ

DOI: 10.31857/S0453881123030127, **EDN:** FYIBGQ

ВВЕДЕНИЕ

Одни из наиболее ценных компонентов природной биомассы — жирные кислоты (ЖК), область использования которых постоянно расширяется [1]. В связи с этим они являются объектами исследования многих научных коллективов во всем мире [2]. Так, по реакции этерификации ЖК метанолом в присутствии катионнообменных смол [3] либо фосфорно-вольфрамовой кислотой в присутствии оксида калия и кремнезема [4] возможен синтез метиловых эфиров ЖК — компонентов биодизельного топлива [5]. Получаемые путем окисления жирных кислот и/или их метиловых эфиров эпоксиды востребованы в качестве стабилизаторов и пластификаторов полимеров

[6]. При этом, несмотря на известные из литературы решения для окисления алкенильной группы ненасыщенных жирных кислот до соответствующих эпоксидов, поиск новых более эффективных методов, а также установление кинетических закономерностей реакции окисления остаются актуальными [7]. Одним из первых исследований этих реакций стала работа Д. Сверна (D. Swern), опубликованная в 1944 г., где в роли субстрата выступала олеиновая кислота (ОК), а в качестве окислителя — пербензойная кислота [8]. Впоследствии для окисления ОК до эпоксидов использовали как пероксокислоты, так и пероксид водорода в присутствии гомогенных [9] или гетерогенных катализаторов [10]. К недостаткам последних относится протекание реакции разложения пероксида водорода наряду с основной реакцией, но его можно устранить практически полностью, перейдя к жидкофазным системам. Среди них в качестве наиболее удобных для эпоксидирования ЖК можно выделить вольфрамсодержащие системы на основе пероксокомплексов вольфрама. Элегантным решением в этом случае является использование бифункциональных металлокомплексных катализаторов состава $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, содержащих органический катион (Q) и сочетающих в себе функции межфазного и гомогенного катализа [11].

Сокращения и обозначения: МОК — метиловый эфир олеиновой кислоты; Cat — (*N*-метил-*N,N,N*-триоктил)-тетра-кисоксодипероксовольфрамофосфат $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; [Cat] — концентрация, моль/л; *T* — температура, К; *t* — время реакции, мин; *W* — скорость реакции, моль/(л мин); *r_{пр}* — число оборотов мешалки, об/мин; *A* — предэкспоненциальный множитель, $\text{л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$; *l* — порядок реакции по катализатору, $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; *m* — порядок реакции по окислителю, H_2O_2 ; *p* — порядок реакции по субстрату, МО; *E_{ак}* — кажущаяся энергия активации, кДж/моль; *k_{obs}* — константа скорости реакции образования эпоксида метилового эфира олеиновой кислоты, $\text{л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$; ЖК — жирные кислоты; МЭОК — эпоксид метилового эфира олеиновой кислоты; МОК — метиловый эфир олеиновой кислоты.

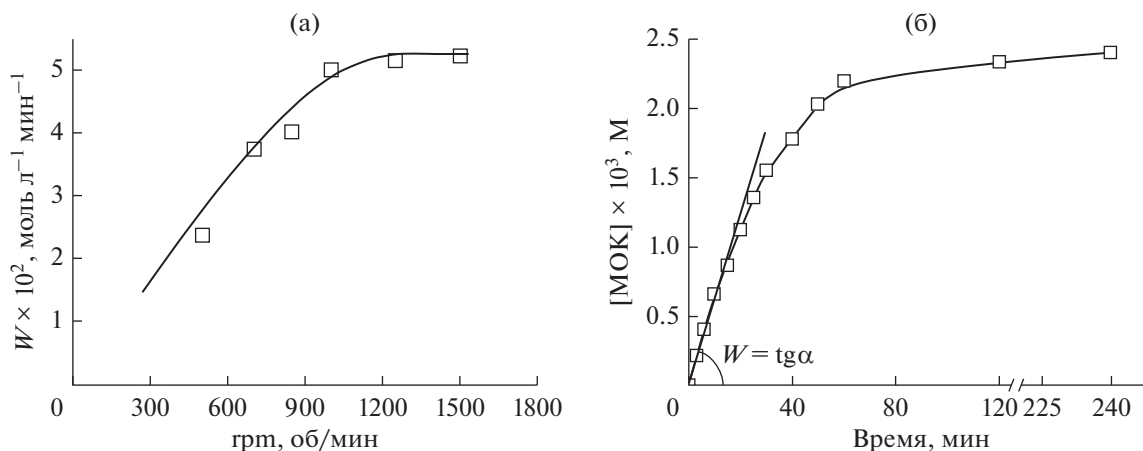


Рис. 1. Зависимость скорости образования МЭОК от числа оборотов мешалки rpm (а); кинетическая кривая образования МЭОК от времени (б). Условия реакции: $T = 333 \text{ K}$, количество субстрата — 10.12 ммоль , окислитель — 35% водный раствор H_2O_2 , $[\text{Cat}]/[\text{MOK}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/1000/2000$.

В работах [12, 13] были проведены первичные исследования и установлены базовые соотношения компонентов реакционной смеси для окисления пероксидом водорода как олеиновой кислоты (ОК), так и ее метилового эфира (МОК) в условиях межфазного катализа. В частности, на примере реакции окисления МОК пероксидом водорода было показано, что в присутствии катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ выход эпоксида может достигать около 85% при полной конверсии субстрата. Хотя детального изучения кинетических закономерностей процесса не проводилось, именно эти полученные в работах [12, 13] данные являются одними из ключевых при масштабировании процесса каталитического эпоксидирования для создания промышленной технологии. Поэтому целью настоящей работы было детальное изучение кинетических закономерностей осуществления каталитической реакции окисления метилового эфира олеиновой кислоты пероксидом водорода до соответствующего эпоксида, протекающей без использования дополнительных растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе применяли метиловый эфир олеиновой кислоты (метилолеат) (96% , “Alfa Aesar”), пероксид водорода (“ос. ч. 8-4”, 35% , ООО “Лета”). Для синтеза катализаторов использовали гетерополиоксидную кислоту $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“Panreac”) и аммонийную соль $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\text{Cl}$ (Aliquat® 336, “Alfa Aesar”). Растворители — дихлорметан и этилацетат (“х. ч.”).

ИК-спектроскопия. ИК-спектр комплекса $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ регистрировали на ИК-фурье-спектрометре IRAffinity-1 (“Shimadzu”,

Япония) в области $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ между Zn-Se-стеклами.

^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопия. ^1H и ^{31}P ЯМР-спектры комплекса $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ регистрировали на спектрометре AV-300 (“Bruker”, Германия) в C_6D_6 (рабочие частоты: 300.13 МГц для ^1H , 121.49 МГц для ^{31}P) для растворов веществ. В качестве внешнего стандарта для спектров ^1H использовали сигналы протонов (0 м. д.) тетраметилсилана (ТМС). Спектры ЯМР ^{31}P с подавлением гетероядерного резонанса записывали относительно H_3PO_4 (0 м. д.) как внешнего стандарта.

Синтез комплекса $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$. Синтез осуществляли в соответствии с описанной методикой [11], его строение подтверждали методами ИК спектроскопии с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС) и ЯМР-спектроскопии.

Фурье-ИКС. $\nu \text{ max (cm}^{-1}\text{)}$: 3523.9, 2961.7, 2860.2, 1726.4, 1565.9, 1483.6, 1467.1, 1378.0, 1091.5, 1058.5, 974.0, 888.9, 855.9, 846.2, 723.3, 650.9, 628.6, 590.9, 576.0, 549.3, 523.5.

ЯМР. ^1H , $\delta \text{ (ppm)}$: 4.29 (s, 1H), 3.20 (m, 5H), 2.94 (m, 10H), 1.39 (m, 78H), 1.03 (m, 20H), 0.29 (s, 2H); ^{31}P NMR, $\delta \text{ (ppm)}$: 4.41 (m).

Методика окисления МОК. Исследование каталитической активности проводили в реакторе объемом 15 мл , оборудованном термостатированной рубашкой, обратным холодильником и магнитным активатором перемешивания. Частота вращения активатора была выбрана таким образом, чтобы она не оказывала влияния на скорость реакции окисления (рис. 1а).

Для термостатирования использовали термостат LT-205a (“Loip”, Россия), теплоноситель — вода. Перемешивание реакционной смеси вы-

полняли с помощью магнитной мешалки RCT basic ("IKA", Германия). Реакцию окисления осуществляли в соответствии с описанной ранее методикой [12]. Начальную скорость (W) реакции образования эпоксида метилового эфира олеиновой кислоты (МЭОК) определяли по тангенсу угла наклона касательной на начальном участке кинетической кривой зависимости концентрации МЭОК от времени (рис. 16).

Количественный анализ. Количественный анализ реакционных смесей проводили с применением хроматографа ГХ-1000 ("Хромос", Россия), оснащенного пламенно-ионизационным детектором. Условия хроматографирования: $T_{\text{колонок}} = 200^\circ\text{C}$ (5 мин), затем нагрев со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 250°C ; $T_{\text{дет.}} = 280^\circ\text{C}$, $T_{\text{исп.}} = 330^\circ\text{C}$, газ-носитель – He ($p = 1 \text{ кг}/\text{см}^2$). Время выхода МОК – 6.6 мин, эпоксида МЭОК – 14.9 мин. Колонка DB-Wax, $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$ ("Agilent Technologies", США). Для идентификации МЭОК использовали метод ГХ-МС-спектроскопии на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 ("Shimadzu", Япония). Условия хроматографирования: колонка GsBP1-MS, $30 \text{ м} \times$

$\times 0.32 \text{ мм}$; $T_{\text{исп.}} = 300^\circ\text{C}$, $T_{\text{колонок}} = 50^\circ\text{C}$ (3 мин), затем нагрев со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 300°C (10 мин) (общее время – 25.5 мин); газ-носитель – He, поток – $50 \text{ см}/\text{с}$, сброс – $1 : 50$, $T_{\text{дет.}} = 300^\circ\text{C}$, температура ионного источника $T_{\text{ион. ист.}} = 290^\circ\text{C}$, интервал сканирования – 0.2 с , определяемые m/z – $35\text{--}500$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе предшествующих исследований было показано, что катализаторы на основе пероксидных комплексов вольфрама в сочетании с четвертичными аммониевыми катионами эффективны при окислении различных субстратов, а именно циклоалкенов, спиртов до карбоновых кислот, ненасыщенных жирных кислот до эпоксидов, а также третичных аминов до соответствующих N-оксидов [11]. Как уже отмечалось выше, целью настоящей работы является детальное изучение основных кинетических закономерностей реакции каталитического (Cat) окисления пероксидом водорода МОК (1) до соответствующего эпоксида МЭОК (2) (схема 1).

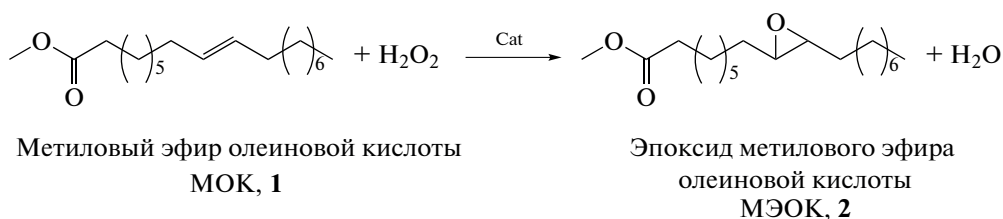


Схема 1. Каталитическое окисление метилового эфира олеиновой кислоты пероксидом водорода.

Первоначально было установлено, что режим перемешивания реакционной смеси при $r_{pm} > 900 \text{ об}/\text{мин}$ не влияет на скорость реакции эпоксирирования – кривая выходит на плато

(рис. 1а). Поэтому все дальнейшие эксперименты проводили при скорости перемешивания $1000 \text{ об}/\text{мин}$. В этом случае выражение для скорости образования МЭОК имеет вид:

$$W = A[\text{Cat}]^l[\text{H}_2\text{O}_2]^m[\text{МОК}]^p e^{\frac{-E_{\text{ак}}}{RT}}, \text{ моль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}, \quad (1)$$

где W – скорость реакции образования МЭОК моль/л, A – предэкспоненциальный множитель, $\text{л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$, l , m , p – порядки реакции по катализатору, окислителю и субстрату, $E_{\text{ак}}$ – кажущаяся энергия активации, $\text{кДж}/\text{моль}$, R – газовая постоянная, $8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, T – температура, К .

Зависимость скорости реакции образования МЭОК от концентрации катализатора

Для определения оптимальной концентрации катализатора была получена кинетическая

зависимость $W = f[\text{Cat}]$, где W – скорость реакции, $[\text{Cat}]$ – концентрация катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4$. Концентрацию катализатора варьировали в интервале $(1.5\text{--}5.8) \times 10^{-3} \text{ М}$ ($[\text{МОК}]/[\text{Cat}] \approx 550\text{--}2100$).

Порядок реакции (l), найденный по наклону логарифмической аноморфозы для концентраций катализатора в интервале $(1.5\text{--}5.8) \times 10^{-3} \text{ М}$, равен единице, а наблюдаемая скорость реакции образования МЭОК увеличивается с повышением концентрации катализатора в реакционной смеси (рис. 2).

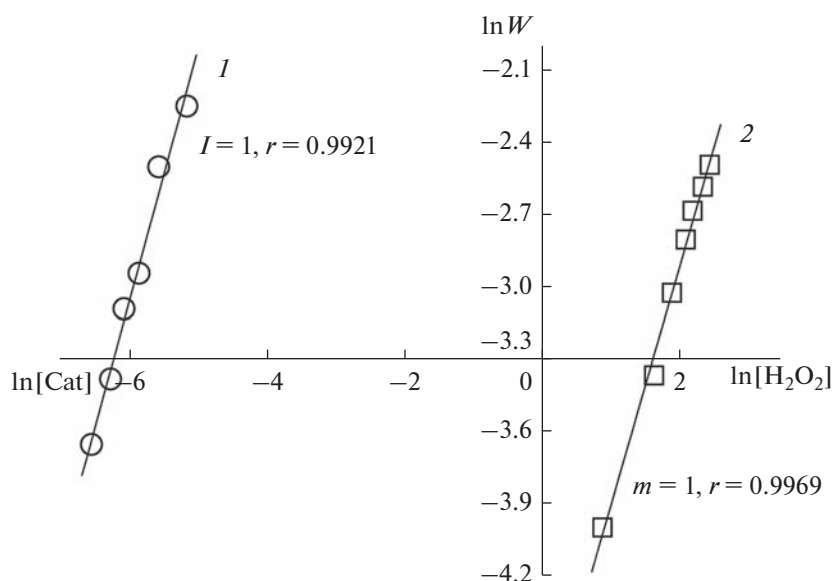


Рис. 2. Анаморфозы зависимостей $\ln W$ от $\ln [\text{Cat}]$ (1) и $\ln W$ от $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$ (2). Условия: $T = 333 \text{ K}$, количество субстрата – 10.1 ммоль, окислитель – 35% раствор H_2O_2 ; $I - f[W] \sim [\text{Cat}]$, $[\text{МОК}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/2$, $[\text{Cat}] = (1.5\text{--}5.8) \times 10^{-3} \text{ M}$; $2 - f[W] \sim [\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{МОК}]/[\text{Cat}] = 1000$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\text{--}12 \text{ M}$.

Зависимость скорости образования МЭОК от концентрации пероксида водорода

С целью определения порядка реакции по окислителю в присутствии катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4$ была изучена кинетическая зависимость скорости реакции образования МЭОК от концентрации пероксида водорода $W = f[\text{H}_2\text{O}_2]$. Из полученных данных (рис. 2) следует, что порядок реакции по пероксиду водорода (m) для интервала концентраций пероксида водорода 2–12 М равен единице. Также показано, что скорость реакции увеличивается с ростом концентрации окислителя, а в отсутствие перок-

сида водорода реакция с образованием МЭОК не протекает [13].

Порядок реакции образования МЭОК по субстрату

Порядок реакции образования МЭОК по субстрату определяли следующим образом. В соответствии с уравнением (1) скорость реакции образования МЭОК зависит от концентраций катализатора, предэкспоненциального множителя и энергии активации. В случае постоянных концентрации катализатора и температуры реакции выражение (1) можно представить в следующем виде:

$$W = \frac{d[\text{МОЭК}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{МОК}]^p, \text{ моль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}, \quad (2)$$

где величина $k_{\text{obs}} = A[\text{Cat}]e^{\frac{-E_{\text{ак}}}{RT}}$ (л моль⁻¹ мин⁻¹) является постоянной при фиксированных значениях концентрации катализатора и температуры. Учитывая, что соотношение $[\text{МОК}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/2$ в ходе реакции, выражение (2) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{МОЭК}]}{dt} &= \\ &= k_{\text{obs}}([\text{МОК}]_0 - [\text{МОЭК}]) \times \\ &\times (2[\text{МОК}]_0 - [\text{МОЭК}]), \text{ моль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}, \end{aligned} \quad (3)$$

где величина $[\text{МОК}]_0$ начальная концентрация метилового эфира олеиновой кислоты. Аналитическое решение этого уравнения показывает, что линейные зависимости в координатах $\ln\left(\frac{[\text{МОК}]_0}{[\text{МЭОК}] - [\text{МОК}]_0} - 1\right)$ от времени t указывают на первый порядок по субстрату (вставка на рис. 3), а величина тангенса угла наклона зависимости $\ln k_{\text{obs}} - 1000/T$ (рис. 3) соответствует константе

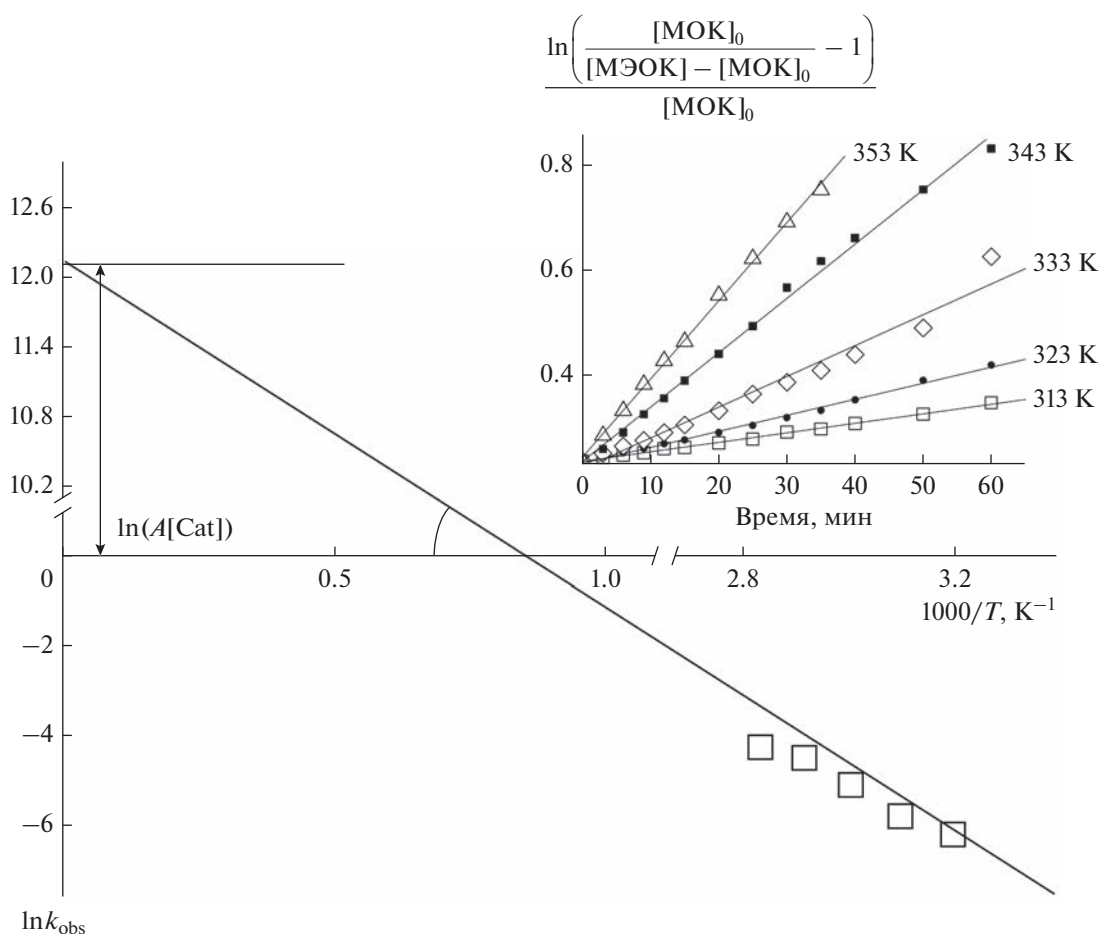


Рис. 3. Аррениусовская зависимость $\ln k_{\text{obs}} - 1000/T$ образования МЭОК при окислении МОК пероксидом водорода. На вставке: зависимость образования МЭОК от времени t при разных температурах. Условия реакции: $T = 313\text{--}353\text{ K}$, количество субстрата — 10.12 ммоль, окислитель — 35% водный раствор H_2O_2 , $[\text{Cat}]/[\text{MOK}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/1000/2000$.

скорости реакции $k_{\text{obs}} = A[\text{Cat}]e^{\frac{-E_{\text{ак}}}{RT}}$ (л моль $^{-1}$ мин $^{-1}$) образования МЭОК.

Таким образом, анализ полученных графических зависимостей подтверждает первые порядки (l , m и p) по катализатору, окислителю и субстрату для каталитической реакции окисления МОК пероксидом водорода в температурном интервале 313–353 K (рис. 3), а также возрастание константы скорости образования МЭОК с повышением температуры (табл. 1).

Значение кажущейся энергии активации $E_{\text{ак}}$, найденное из температурной зависимости констант скорости реакции по анаморфозе (рис. 3), где $E_{\text{ак}} = -R(\Delta \ln k_{\text{obs}} / \Delta(T^{-1}))$, составляет 47 ± 3 кДж/моль, а значение предэкспоненциального множителя, определенное по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, равно $A[\text{Cat}] = (1.8 \pm 0.2) \times 10^5$ л моль $^{-1}$ мин $^{-1}$ (рис. 3).

Учитывая, что в выражении $A[\text{Cat}]$ концентрация катализатора постоянна, значение предэкс-

поненциального множителя можно определить, как $A = (6.0 \pm 0.3) \times 10^7$ л 2 моль $^{-2}$ мин $^{-1}$, следовательно, выражение для скорости образования МЭОК в интервале $[\text{MOK}]/[\text{Cat}] \approx 550\text{--}2100$ и $[\text{MOK}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$ принимает следующий вид:

Таблица 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости образования МЭОК от температуры реакционной смеси*

№	Температура, К	k_{obs} , л моль $^{-1}$ мин $^{-1}$
1	313	0.002 ± 0.0004
2	323	0.003 ± 0.0005
3	333	0.006 ± 0.0005
4	343	0.011 ± 0.0007
5	353	0.014 ± 0.0007

* Условия реакции: $[\text{Cat}]/[\text{MOK}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/1000/2000$, количество субстрата — 10.12 ммоль, окислитель — 35% водный раствор H_2O_2 .

$$W = 6 \times 10^7 [\text{Cat}] [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{МОК}] e^{\frac{-47000}{RT}}, \text{ моль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}. \quad (4)$$

Известные из литературы значения энергии активации для этой реакции составляют 51–53 кДж/моль ($T = 35\text{--}50^\circ\text{C}$) при окислении в присутствии гетерополиоксидной кислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ в сочетании с различными фосфониевыми катионами [9] и 85 кДж/моль ($T = 15\text{--}30^\circ\text{C}$) в присутствии катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ [14]. В последнем случае реакцию проводили в стальном автоклаве при избыточном давлении (40 psi) в инертной атмосфере (азот). Возможно, наблюдаемые отличия в значениях энергии активации в [14] и в настоящей работе обусловлены разными механизмами реакции эпексидирования для интервалов температур $15\text{--}30^\circ\text{C}$ (85 кДж/моль, [14]) и $40\text{--}80^\circ\text{C}$ (47 кДж/моль, настоящая работа).

Сравнение найденного значения $E_{\text{ак}} = 47$ кДж/моль с величиной энергии активации для реакции образования N-оксида (37 кДж/моль), определенной при каталитическом окислении пероксидом водорода N-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты в присутствии катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ [15], демонстрирует их сопоставимость, а, следовательно, можно предположить, что в реакциях окисления разных субстратов (третичных аминов и алкенов) активная форма катализатора идентична. Установленные первые порядки реакции по субстрату, катализатору и окислителю позволяют сделать предположение о том, что окисление МОК также протекает в соответствии с предложенными ранее в работах [9, 11, 15] схемами.

Таким образом, учитывая, что W(VI) является относительно слабым окислителем, реакция окисления МОК в присутствии катализатора протекает по пероксометаллатному механизму, когда степень окисления металла не меняется, и в отсутствие H_2O_2 не происходит стехиометрического окисления, в отличие от оксометаллатного механизма [16].

Реакция протекает через следующие основные стадии:

- образование комплекса в органической фазе при взаимодействии субстрата с катализатором, содержащим активные пероксгруппы;
- образование целевого продукта МЭОК и неактивной оксо-формы ($\text{W}=\text{O}$) катализатора;
- регенерация катализатора путем взаимодействия оксо-формы с H_2O_2 на границе раздела фаз (водная/органическая).

Предполагаемый механизм окисления согласуется с наблюдаемым первым порядком реакции по пероксиду водорода и указывает на наличие

лишь одной стадии, где происходит расход окислителя — стадии регенерации катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение каталитической реакции окисления метилового эфира олеиновой кислоты пероксидом водорода в двухфазной жидкой системе в присутствии металлокомплексного катализатора состава $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ до соответствующего эпоксида можно осуществлять без использования дополнительных органических растворителей. При этом исследование формальной кинетики для выбранных граничных параметров (соотношение $[\text{МОК}]/[\text{Cat}] \approx 550\text{--}2100$ и $[\text{МОК}]/[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 0.5\text{--}3.8$ в температурном интервале от 313 до 353 К) показало, что реакция имеет первые порядки по катализатору, субстрату и окислителю. Определенные для этих условий значения предэкспоненциального множителя и энергии активации составляют $(6.0 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и 47 ± 3 кДж/моль соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности успешного расширения области использования катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ и его применения для окисления различных полифункциональных субстратов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦ ИК СО РАН, проект АААА-А21-121011390007-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cerone M., Smith T.K. // Front. Nutr. 2021. V. 8. P. 1.
2. Biermann U., Bornscheuer U.T., Feussner I., Meier M.A.R., Metzger J.O. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 37. P. 20144.
3. Отопкова К.В., Есипович А.Л., Кананов Е.А., Чарыкова Т.А., Байдаченко В.Е., Рябова Т.А. // Кинетика и катализ. 2022. V. 63. № 6. P. 749.
4. Singh H., Ali A. // Кинетика и катализ. 2022. V. 63. № 6. P. 772.
5. Belousov A.S., Esipovich A.L., Kanakov E.A., Otopkova K.V. // Sust. Energy Fuels. 2021. V. 5. № 18. P. 4512.

6. Wypych G. // *PVC Degrad. Stab.* 2015. P. 287.
7. Meng Y., Taddeo F., Aguilera A.F., Cai X., Russo V., Tolvanen P., Leveneur S. // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 7. P. 765.
8. Swern D., Findley T.W., Scanlan J.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1944. V. 66. № 11. P. 1925.
9. Musik M., Janus E., Pelech R., Sałaciński Ł. // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 9. P. 1058.
10. Есипович А.Л., Белоусов А.С., Канаков Е.А., Миронова В.Ю., Рогожин А.Е., Данов С.М., Воротынец А.В., Макаров Д.А. // *Кинетика и катализ*. 2019. V. 60. № 1. P. 66.
11. Pai Z.P., Chesalov Y.A., Berdnikova P. V., Uslamin E.A., Yushchenko D.Y., Uchenova Y. V., Khlebnikova T.B., Bal-takhinov V.P., Kochubey D.I., Bukhtiyarov V.I. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 604. P. 117786.
12. Khlebnikova T.B., Pai Z.P., Fedoseeva L.A., Mattsat Y.V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. V. 98. № 1. P. 9.
13. Pai Z.P., Khlebnikova T.B., Mattsat Y.V., Parmon V.N. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. V. 98. № 1. P. 1.
14. Maiti S.K., Snavely W.K., Venkitasubramanian P., Hagberg E.C., Busch D.H., Subramaniam B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 7. P. 2514.
15. Yushchenko D.Y., Pai Z.P., Khlebnikova T.B. // *Catal. Lett.* 2022. V. 152. № 7. P. 2025.
16. Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., Dijkstra A. // *Catal. Today*. 2000. V. 57. № 1–2. P. 157.

Kinetics of Catalytic Oxidation of Oleic Acid Methyl Ester

D. Yu. Yhshchenko¹*, Z. P. Pai¹, U. V. Uchenova¹, and T. B. Khlebnikova¹

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

*e-mail: dyy@catalysis.ru

The results of studying the kinetics of the reaction of catalytic oxidation of oleic acid methyl ester with hydrogen peroxide in a two-phase system (aqueous phase-organic phase) in the presence of a bifunctional catalyst of the composition $[(\text{Oct})_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ are presented. For the selected reaction conditions, the first orders of catalyst, substrate and oxidizer are established. The value of the activation energy for the temperature range 313–353 K is 47 ± 3 kJ/mol, and the pre-exponential multiplier is $(6.0 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Keywords: oleic acid, oleic acid methyl ester, epoxides, tungsten peroxocomplexes, hydrogen peroxide, homogeneous and heterogeneous catalysis

УДК 544.43

КИНЕТИКА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ CO₂ ДО МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА КАТАЛИЗАТОРЕ ГИДРОТАЛЬЦИТ РОДИЯ (Rh-НТ)

© 2023 г. Minaxi S. Maru^{a, c, *}, Sanwala Ram^{a, b}, Ram S. Shukla^{a, b}

^aInorganic Materials and Catalysis Division, Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, G.B. Marg, Bhavnagar, Gujarat – 364 002, India

^bAcademy of Scientific and Innovative Research (AcSIR), Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, G.B. Marg, Bhavnagar, Gujarat – 364 002, India

^cDepartment of Chemical Sciences, P.D. Patel Institute of Applied Sciences – PDPIAS, Charotar University of Science and Technology, Changa, Anand, Gujarat – 388 421, India

*e-mail: dr.maru139@gmail.com

Поступила в редакцию 04.06.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Синтезирован и охарактеризован гетерогенный катализатор – гидротальцит родия (Rh-НТ), на котором исследована кинетика гидрирования CO₂ водородом в муравьиную кислоту в автоклаве. Катализатор эффективен в селективном процессе синтеза муравьиной кислоты при умеренной температуре до пяти каталитических циклов без существенной потери каталитической активности. Подробные кинетические исследования проведены путем измерения зависимости скорости образования муравьиной кислоты от времени, количества катализатора, общего давления, парциального давления CO₂, парциального давления H₂, реакционного объема, соотношения объемов растворителя метанола и воды в смеси, скорости перемешивания и температуры в широком диапазоне вариаций. Установлено, что скорость реакции зависит от всех этих параметров. Скорость образования муравьиной кислоты описывается уравнениями кинетики первого порядка по парциальным давлениям CO₂ и H₂ и количеству катализатора. Наилучшие условия реакции, найденные в результате оптимизации кинетических параметров, были следующими: общее давление 50 бар ($p(\text{CO}_2)/p(\text{H}_2) = 1/1$); температура – 60°C; смесь растворителей метанол/вода (5/1 по объему, 60 мл); время – 24 ч; скорость перемешивания – 500 об/мин. Для муравьиной кислоты достигнута величина ТОН = 15840 без добавления основания. Термодинамические характеристики гетерогенного катализатора Rh-НТ в значительной степени обусловлены большой отрицательной энтропией. Работа катализатора была эффективно улучшена при использовании смеси воды и метанола в качестве растворителя. Предложен и обсужден механизм гидрирования CO₂ до муравьиной кислоты на основе кинетических и экспериментальных наблюдений, связанных с ролью молекулярного эффекта воды, используемой в качестве растворителя.

Ключевые слова: диоксид углерода, муравьиная кислота, гетерогенный катализ, гидрирование, кинетическое исследование, гидротальцит родия (Rh-НТ)

DOI: 10.31857/S0453881123030061, EDN: FXWWDO

¹ Полная версия статьи опубликована в “Kinetics and Catalysis” в № 3-2023 г.

Kinetic Investigation on Selective CO₂ Hydrogenation to Formic Acid over Rhodium Hydrotalcite (Rh-HT) Catalyst

Minaxi S. Maru^{1, 3, *}, Sanwala Ram^{1, 2}, and Ram S. Shukla^{1, 2}

¹*Inorganic Materials and Catalysis Division, Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, G.B. Marg, Bhavnagar, Gujarat – 364 002, India*

²*Academy of Scientific and Innovative Research (AcSIR), Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, G.B. Marg, Bhavnagar, Gujarat – 364 002, India*

³*Department of Chemical Sciences, P.D. Patel Institute of Applied Sciences – PDPIAS, Charotar University of Science and Technology, Changa, Anand, Gujarat – 388 421, India*

*e-mail: dr.maru139@gmail.com

Abstract—A heterogeneous catalyst, rhodium hydrotalcite (Rh-HT), was synthesized, characterized, and explored for kinetic studies for the hydrogenation of CO₂ to formic acid using molecular hydrogen in an autoclave. The catalyst was efficient for the selective formation of formic acid at a moderate temperature with up to 5 catalytic cycles without any significant loss in catalytic activity. The detailed kinetic investigations were performed by determining the rate of formic acid formation as a function of time, catalyst amount, total pressure, partial pressure of CO₂, partial pressure of H₂, reaction volume, v/v ratio of the mixed solvent of methanol and water, agitation speed, and temperature in a wide range of variation. The rates were found to be dependent on all these parameters. The formic acid formation rate followed the first-order kinetics with respect to the partial pressures of CO₂ and H₂, and catalyst amount. The best reaction conditions obtained from the kinetic parametric optimisation were, 50 bar total pressure (1/1 p/p, CO₂ and H₂); 60°C temperature; a mixture of methanol:water solvent (5/1 v/v, 60 mL); 24 h time; and 500 rpm agitation speed to get a TON of 15840 for formic acid with no additional base. The thermodynamic performance of the heterogeneous catalyst Rh-HT was appreciably associated with highly negative entropy. The performance of the catalyst was effectively enhanced by the mixture of water and methanol as a solvent. The mechanistic routes for CO₂ hydrogenation to formic acid are proposed and discussed based on the kinetic and experimental observations involving the role of the molecular effect of water used in the solvent.

Keywords: carbon dioxide, formic acid, heterogeneous catalysis, hydrogenation, kinetic investigation, rhodium hydrotalcite (Rh-HT)

УДК 544.43:544.412.1:546.98:547-302

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ PdCl₂/C

© 2023 г. Т. В. Краснякова^{a, b, *}, Д. В. Никитенко^a, К. Д. Кобец^a, И. О. Краснякова^c,
А. С. Гогильчин^a, А. Л. Бугаев^c, С. А. Митченко^{a, b}

^aИнститут физико-органической химии и углехимии, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283111 Россия

^bЮжно-российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, ул. Просвещения,
132, Новочеркасск, Ростовская обл., Россия 346428

^cЮжный федеральный университет, Международный исследовательский институт интеллектуальных
материалов, ул. Сладкова, 178/24, Ростов-на-Дону, Россия 344090

*e-mail: ktv_@list.ru

Поступила в редакцию 26.10.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

Продуктами каталитического гидрохлорирования дейтерированного ацетилена в системах с нанесенными на активированный уголь хлоридными комплексами палладия является смесь стереоизомеров винилхлорида, получающихся в результате *син*- и *анти*-присоединения молекулы хлороводорода к тройной связи. Реакция сопровождается изомеризацией первичного *транс*-винилхлорида в его *цис*-стереоизомер, однако характерные времена изомеризации существенно превышают длительность гидрохлорирования ацетилена. Последний факт позволил оценить соотношение продуктов, образующихся исключительно в ходе каталитической реакции, разность эффективных энергий активации маршрутов *син*- и *анти*-присоединения (~21 кДж/моль) и продемонстрировать монотонный рост доли продукта *син*-присоединения с увеличением массовой загрузки ω активного металла, достигающий насыщения при $\omega > 2$ мас. %.

Ключевые слова: ацетилен, гидрохлорирование, катализатор PdCl₂/C, стереоселективность

DOI: 10.31857/S045388112303005X, **EDN:** FXSNXV

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из современных материалов, получившим широкое коммерческое распространение: среди синтетических полимеров он занимает третье место по потреблению после полиэтилена и полипропилена [1–3]. Уникальное сочетание характеристик — изнosoустойчивость, механическая прочность, легкость, диэлектрические и теплоизоляционные свойства, устойчивость к коррозии, химическому воздействию, перепадам погоды и температуры, отсутствие токсичности — делают этот пластик незаменимым при производстве комплектующих для нужд строительства [1, 4], медицинских целей [5, 6], изготовления детских игрушек, спортивного инвентаря, упаковочных материалов, потреби-

тельских товаров [5, 7]. Применение ПВХ в различных сферах человеческой жизнедеятельности сопровождается еще и существенной экономической выгодой — он дешевле традиционно используемых материалов и не уступает им в качестве.

Мономером для этого востребованного полимерного материала является винилхлорид (ВХМ), около трети промышленного производства которого осуществляется ацетиленовым способом. В промышленном процессе гидрохлорирования ацетилена в качестве катализатора применяют высокотоксичную сулему, нанесенную на активированный уголь [6, 8], которая в реакционных условиях (~180°C) [8] легко сублимирует, оказывая негативное влияние на биосферу. В связи с этим в мае 2017 г. была ратифицирована Минаматская конвенция по ртути [9], направленная на защиту здоровья человека и окружающей среды от антропогенных выбросов ртути и ее соединений. Согласно пятой статье конвенции, уже существующие промышленные мощности получения ВХМ должны сократить использование ртути на 50%, а вводимые в эксплуатацию производства

Сокращения: ПВХ — поливинилхлорид; ВХМ — винилхлорид; *KIE* — кинетический изотопный эффект, *PIE* — продуктовый изотопный эффект; х.ч. — химически чистый; ГЖХ — газо-жидкостная хроматография; ЯМР — ядерный магнитный резонанс; КССВ — константа спин-спиновой взаимодействия; SACs — single-atom catalysts (изолированные металлокомплексы).

начиная с 2022 г. вообще исключить ее применение. Таким образом, ртутьсодержащие катализаторы в самое ближайшее время требуется вывести из промышленного производства ВХМ. В 2012 г. в Китае были проведены полномасштабные испытания $\text{Au}(0.1 \text{ мас. \%})/\text{C}$ (кожухотрубчатый реактор из 790 труб, $\sim 1.6 \text{ т}$ катализатора, более 4500 ч непрерывного режима работы), продемонстрировавшего довольно высокие показатели процесса (конверсия ацетилена $> 90\%$, селективность выше 99%) [10], однако такой катализатор до сих пор внедрен не был. Таким образом, на данный момент адекватной замены индустриальному катализатору HgCl_2/C , способной обеспечить необходимую эффективность процесса гидрохлорирования ацетилена, не предложено. Это стимулирует поиск новых экологически чистых систем, отвечающих принципам зеленой химии и устойчивого развития общества.

Разработка новых каталитических систем невозможна без понимания природы активных центров катализатора и механизмов протекающих при их участии реакций. В современной литературе исследования механизма гетерогенно-каталитического гидрохлорирования ацетилена представлены, в основном, теоретическими методами DFT-моделирования (см., например, [11–17]). Удобным экспериментальным инструментом для изучения этого процесса является использование изотопно меченых реагентов, позволяющее определять стереоселективность реакции и выявлять ее лимитирующую стадию [18]. Так, в модельных системах с механоактивированными солями K_2PtCl_6 и K_2MCl_4 ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) [19–24] применение изотопных меток $\text{H}(\text{D})\text{Cl}$ дало возможность обнаружить два отличающихся по величине изотопных эффекта: кинетический (KIE) и продуктовый — определенный из соотношения не содержащего дейтерий и монодейтерированного изотопомеров винилхлорида (PIE) [23]. Это обстоятельство указывает на разрыв связи $\text{H}-\text{Cl}$ по крайней мере в двух стадиях каталитического гидрохлорирования ацетилена: лимитирующем хлорметаллировании π -координированного ацетилена и быстром протодеметаллировании образовавшегося σ -хлорвинильного производного соответствующего металла. Кроме того, с использованием дейтерохлорида была определена стереоселективность реакций: в указанных системах получался исключительно продукт *анти*-присоединения атомов хлора и дейтерия к тройной связи ацетилена.

В отличие от систем с массивными механоактивированными катализаторами, для нанесенных на активированный уголь K_2PdCl_4 и H_2PdCl_4 при гидрохлорировании ацетилена в атмосфере HCl/DCl обнаружены продукты как *анти*-, так и *син*-присоединения атомов $\text{H}(\text{D})$ и Cl к тройной

связи ацетилена [25]. Подобно механоактивированным хлоридным комплексам платины и палладия для нанесенного Pd также зафиксированы два различных по величине изотопных эффекта — кинетический KIE и продуктовый PIE , свидетельствующие об участии молекулы хлороводорода в двух стадиях каталитической реакции. В нанесенных палладиевых системах соотношение выходов стереоизомеров *транс*- $\text{HDC}=\text{CDCl}$ и *цис*- $\text{HDC}=\text{CDCl}$ было рассчитано [25] в предположении, что величина PIE для обоих маршрутов одинакова. Однако изотопные эффекты HCl/DCl способны исказить указанное соотношение, и для получения достоверной информации о стереоселективности реакции необходимо исключить их возможный вклад. Достичь этого можно при использовании в реакции дейтерированного ацетилена C_2D_2 . Такой подход мы применили для уточнения стереоселективности каталитического гидрохлорирования ацетилена в системе с нанесенным на активированный уголь катализатором PdCl_2 , что и составило цель настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка нанесенных катализаторов и получение исходных субстратов

В качестве носителя использовали кокосовый активированный уголь. Уголь измельчали в агатовой ступке и выделяли фракцию $0.25\text{--}0.1 \text{ мм}$. Полученную фракцию кипятили в концентрированной HCl в течение 5 ч, после чего промывали дистиллированной водой до достижения нейтральной реакции промывных вод, затем сушили 5 ч при температуре 120°C .

Для приготовления нанесенного на активированный уголь катализатора соответствующую навеску PdCl_2 растворяли в 3 мл 3 М HCl . Этим раствором капельно пропитывали 3 г активированного угля при постоянном перемешивании, после чего выдерживали при комнатной температуре 2 ч. Подготовленный таким образом катализатор сушили 15 ч при температуре 120°C .

Хлористый водород получали из прокаленной соли KCl (“х. ч.”) и концентрированной серной кислоты (“х. ч.”), ацетилен — по стандартной методике [26] из карбида кальция и H_2O , дейтероацетилен — с использованием D_2O (“Merk”). Вследствие изотопного обмена между D_2O и парами атмосферной влаги образовывалась смесь изотопомеров ацетилена ($\text{C}_2\text{H}_{2-i}\text{D}_i$, $i = 0, 1, 2$).

Изучение кинетики гидрохлорирования ацетилена и изомеризации винилхлорида

Реакцию осуществляли в замкнутом стеклянном реакторе объемом 9 мл. Навеску катализатора

массой 15 мг помещали в реактор, продували газообразным хлороводородом, после чего герметизировали и через резиновую уплотняющую прокладку шприцем вводили 0.7 мл ацетилена C_2H_2 (или смеси изотопомеров ацетилена $C_2H_2-iD_i$) и метан в качестве внутреннего стандарта. Реактор термостатировали в интервале температур 25–170°C.

Расходование ацетилена и накопление винилхлорида контролировали методом ГЖХ с использованием хроматографа ЛХМ-8-МД (Россия) с пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой, заполненной адсорбентом Силахром С-120. Сбор и обработку данных осуществляли при помощи системы МультиХром фирмы “Амперсенд”. Идентификацию ацетилена и винилхлорида проводили по временам удерживания аутентичных веществ. Относительную концентрацию $\phi(C_2H_2)$ ацетилена определяли как отношение площадей хроматографических пиков C_2H_2 и внутреннего стандарта (метана).

После полного расходования ацетилена (хроматографический контроль) содержимое газовой фазы реактора переносили током сухого аргона (60 мл) в дейтерохлороформ (1 мл). Содержание изотопомеров винилхлорида определяли ЯМР-спектрометрически. Спектры 1H -ЯМР регистрировали на приборе AVANCE-II-400 (“Bruker BioSpin GmbH”, Германия) с рабочей частотой 400 МГц. Обработку спектров выполняли при помощи пакета программ TOPSPIN.

Для мониторинга реакции изомеризации *транс*-HDC=CDCl в *цис*-HDC=CDCl получали винилхлорид гидрохлорированием смеси изотопомеров ацетилена при 25°C. После полного расходования $C_2H_2-iD_i$ при 25°C реактор с продуктами помещали в термостат при температуре 100 или 140°C. Через определенные промежутки времени термостатирования содержимое газовой фазы замкнутого реактора током аргона переносили в ЯМР-ампулу с дейтерохлороформом и анализировали ЯМР-спектрометрически.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кинетика реакции

Нанесенные на активированный уголь палладийсодержащие катализаторы $PdCl_2/C$ проявляют каталитическую активность в реакции гидрохлорирования ацетилена газообразным хлороводородом уже при комнатной температуре. Кинетика расходования ацетилена из газовой фазы замкнутого реактора при избытке HCl отвечает кинетическому уравнению первого порядка (рис. 1). Реакция протекает в каталитическом режиме: на одном комплексе палладия реализуется не менее 45 каталитических циклов без заметного снижения активности. Выход винилхлорида в расчете на прореагировавший ацетилен близок к

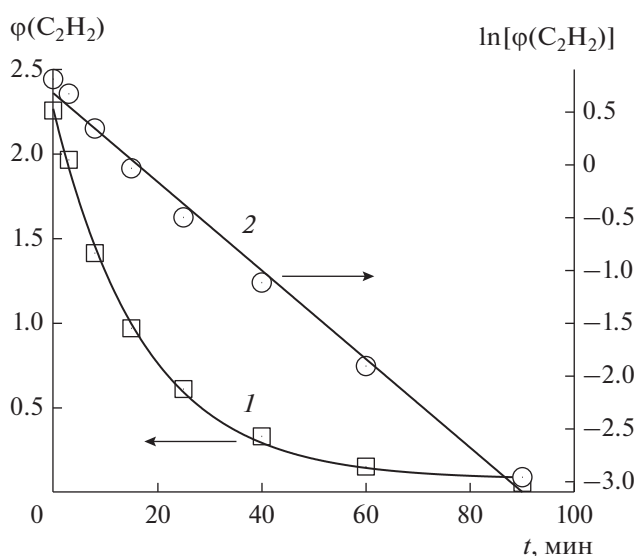


Рис. 1. Типичная кинетика расходования ацетилена (кривая 1 и ее линейная анаморфоза 2) в присутствии $PdCl_2(1.0 \text{ мас. \%})/C$ при 25°C.

количественному. Скорость расходования ацетилена на активированном угле без активного металла пренебрежимо мала по сравнению с величиной, определенной для нанесенного катализатора при той же температуре, поэтому вкладом катализа углеродным носителем можно пренебречь.

Наблюдаемая константа скорости расходования ацетилена в атмосфере HCl зависит от массовой загрузки активного компонента $\omega(Pd)$ — с увеличением $\omega(Pd)$ активность катализатора линейно возрастает (рис. 2).

Идентификация стереоизомеров продукта

При каталитическом гидрохлорировании изотопной смеси $C_2H_2-iD_i$ ($i = 0, 1, 2$) образуются шесть изотопомеров винилхлорида (рис. 3), причем имеют место продукты как *транс*-, так и *син*-присоединения HCl к тройной связи алкина.

Гомоядерные константы спин-спинового взаимодействия (КССВ), определенные для выделившегося в реакции HCl с C_2H_2 недейтерированного винилхлорида, приведены на рис. 3 под номером 1. Учитывая различие гироманнитных соотношений для ядер водорода и дейтерия ($\gamma_H/\gamma_D = 6.5$), можно предполагать следующий набор КССВ для содержащих дейтерий изотопомеров винилхлорида: $^3J_{HH}(\text{транс}) = 14.7 \text{ Гц}$, $^3J_{HD}(\text{транс}) = 2.3 \text{ Гц}$, $^3J_{HH}(\text{цис}) = 7 \text{ Гц}$, $^3J_{HD}(\text{цис}) = 1.1 \text{ Гц}$, $^2J_{HH} = 1.6 \text{ Гц}$. Ожидаемая геминальная КССВ $^2J_{HD} = 0.24 \text{ Гц}$ слишком мала, чтобы проявляться в спектре. Отметим, что каждое последую-

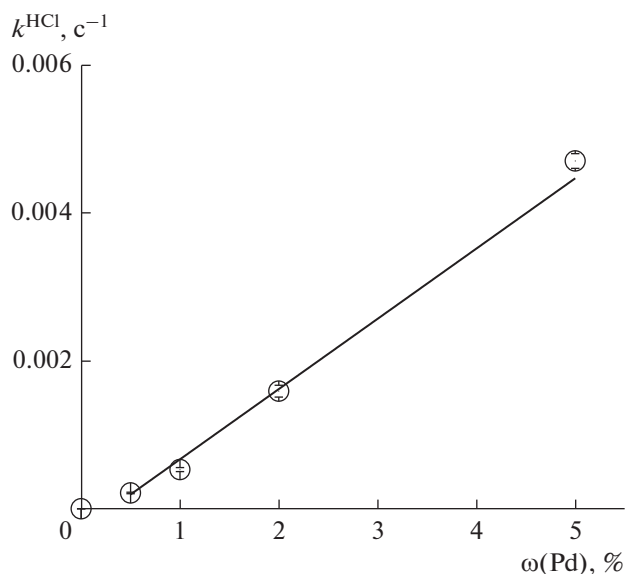


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы k^{HCl} скорости расщепления ацетилена от массовой загрузки активного компонента $\omega(\text{Pd})$ при 25°C.

щее включение дейтерия в продукт вызывает изотопный сдвиг, смещая сигналы протонов в сильное поле.

Указанные значения КССВ позволили промоделировать ^1H -ЯМР спектр продуктов реакции хлороводорода со смесью изотопомеров ацетилена $\text{C}_2\text{H}_{2-i}\text{D}_i$ ($i = 0, 1, 2$) (рис. 3) и провести анализ экспериментального ^1H -ЯМР спектра (рис. 4), который является результатом наложения сигналов протонов шести изотопомеров винилхлорида. Группа слабых сигналов в спектре отвечает протону H^a , расположенному у атома углерода, связанного с атомом хлора, и представляет собой совокупность сигналов недеийтерированного винилхлорида $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ (рис. 3, изотопомер 1) и монодейтерированных изотопомеров $\text{HDC}=\text{CHCl}$ (изотопомеры 4 и 6), отвечающих продуктам *син*- и *анти*-присоединения HCl к C_2HD . Центральная группа является суперпозицией сигналов протона H^c в четырех изотопомерах: недеийтерированном винилхлориде (изотопомер 1), продуктах *син*-присоединения HCl к C_2D_2 (изотопомер 3) и C_2HD (изотопомер 4), монодей-

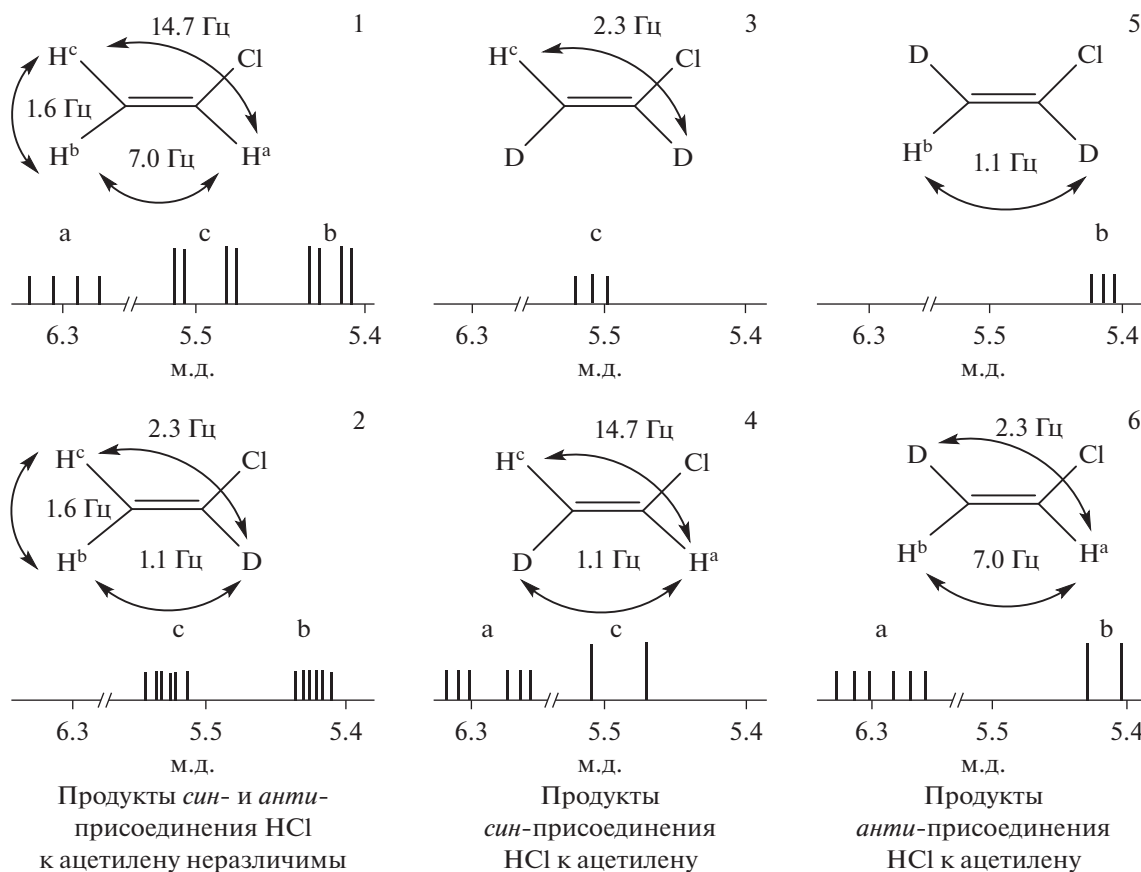


Рис. 3. Штрих-диаграмма ^1H -ЯМР спектра изотопомеров винилхлорида, образующихся в реакции $\text{C}_2\text{H}_{2-i}\text{D}_i$ ($i = 0, 1, 2$) с HCl . Цифрами обозначены стереоизомеры винилхлорида (см. текст), латинскими буквами — ожидаемое положение в спектре каждого из них сигналов протонов, обозначенных на структурной формуле соответствующими буквами.

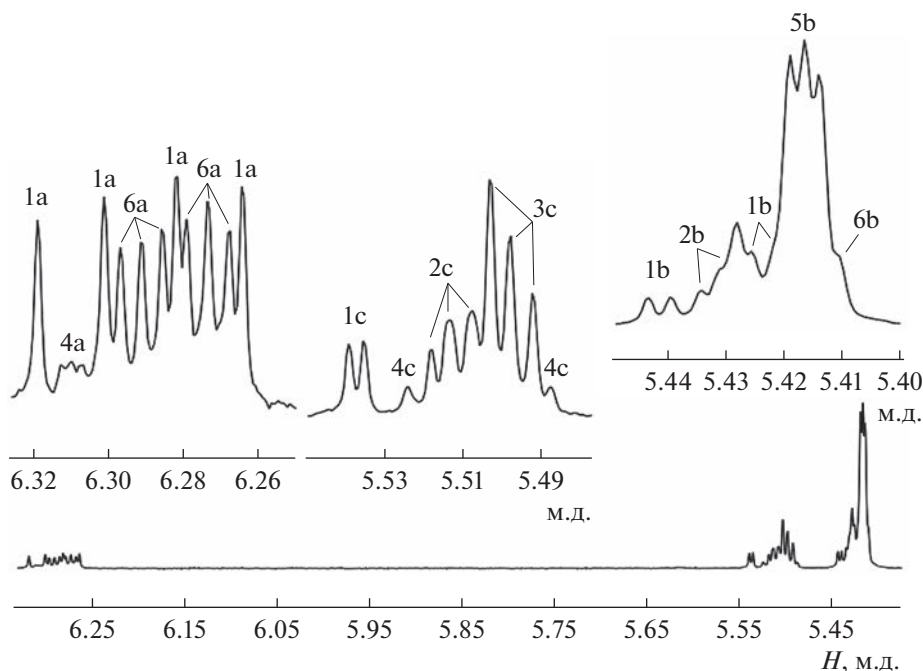


Рис. 4. ^1H -ЯМР спектр продуктов реакции HCl с $\text{C}_2\text{H}_2-i\text{D}_i$ ($i = 0, 1, 2$).

терированном винилхлориде $\text{H}_2\text{C}=\text{CDCl}$ (изотопмер **2**), атом дейтерия которого находится в геминальном положении по отношению к атому хлора. Отметим, что в последнем случае продукты присоединения HCl к C_2HD по *син*- и *анти*-маршрутам неразличимы. Сильнопольная группа отвечает протонам H^a , принадлежащим четырем изотопмерам винилхлорида: $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ (изотопмер **1**), $\text{H}_2\text{C}=\text{CDCl}$ (изотопмер **2**), продуктам *анти*-присоединения HCl к C_2D_2 (изотопмер **5**) и C_2HD (изотопмер **6**).

Сравнение интегральных интенсивностей центрального пика триплета **5b** и самого сильно-польного пика триплета **3c** дало возможность оценить долю *цис*- $\text{HDC}=\text{CDCl}$ (**3**) в реакционной смеси (табл. 1).

Изомеризация *транс*-винилхлорида

При комнатной температуре (25°C) в реакции C_2D_2 с HCl выделяется преимущественно *транс*- $\text{HDC}=\text{CDCl}$, продукт *син*-присоединения образуется лишь в следовых количествах, его доля составляет 3.8% (табл. 1). Однако параллельно с гидрохлорированием ацетилена происходит изомеризация первичного продукта — *транс*- $\text{HDC}=\text{CDCl}$ превращается в *цис*- $\text{HDC}=\text{CDCl}$. Полученная в реакции гидрохлорирования ацетилена (C_2D_2) при 25°C смесь стереоизомеров винилхлорида при продолжительном выдерживании в присутствии PdCl_2/C при той же температуре по-

степенно обогащается *цис*-изомером (табл. 2). В этих условиях характерные времена протекания реакции изомеризации (несколько суток, табл. 2) существенно превышают длительность гидрохлорирования ацетилена — 0.3–3 ч в зависимости от загрузки активного компонента катализатора.

Аналогичная картина наблюдается и при более высоких температурах. В наших условиях ацети-

Таблица 1. Доля продукта *син*-присоединения HCl к C_2D_2 в зависимости от температуры для разных массовых загрузок $\omega(\text{Pd})$ активного компонента катализатора

$T, ^\circ\text{C}$	Доля продукта <i>син</i> -присоединения HCl к C_2D_2 , %			
	$\omega(\text{Pd})$, %			
	0.5	1	2	5
25	3.8 ± 0.4	7.0 ± 0.7	6.7 ± 0.7	4.8 ± 0.5
100	14.0 ± 1.4	19.0 ± 2.0	24.0 ± 2.4	24.0 ± 2.4
140	33.0 ± 3.3	—	—	40.0 ± 4.0
170	35.0 ± 4.0	39.0 ± 4.0	—	46.0 ± 5.0

Прочерки в ячейках таблиц означают отсутствие соответствующих экспериментальных данных.

Таблица 2. Доля продукта *син*-присоединения HCl к C₂D₂ при температуре 25°C в зависимости от времени изомеризации для разных массовых загрузок ω(Pd) активного компонента катализатора

t, ч	Доля продукта <i>син</i> -присоединения HCl к C ₂ D ₂ , %	
	ω(Pd), %	
	0.5	5
2.5	—	4.2 ± 1.3
5	3.8 ± 2.9	—
50	—	43.9 ± 1.4
75	10.7 ± 3.6	—

Прочерки в ячейках таблиц означают отсутствие соответствующих экспериментальных данных.

лен практически полностью расходовался за 2–3 мин при 100°C и менее чем за минуту при 140°C, тогда как изомеризация происходила много медленнее (рис. 5). Так, в смеси продуктов, полученных гидрохлорированием ацетилена при 25°C, после их экспозиции над катализатором при 100°C в течение 15 мин (времени, существенно превышающего продолжительность реакции гидрохлорирования ацетилена при этой температуре) доля *цис*-HDC=CDCl увеличилась до 11%, а по истечении 25 мин — до 15% (рис. 5а). Из линейной зависимости стереоселективности по *цис*-винилхлориду от времени изомеризации можно оценить количество этого стереоизомера, накопившееся за 3 мин контакта исходной смеси с катализатором, которое составило около 1%. В реакции гидрохлорирования ацетилена при 100°C за это время образуется 14% продукта *син*-присоединения (табл. 1).

При термостатировании продуктов реакции гидрохлорирования ацетилена, полученных с использованием PdCl₂/C с максимальной в нашей работе массовой загрузкой палладия (5 мас. %) при более высокой температуре (140°C), в результате изомеризации примерно за 40 мин образуется почти эквимолярная смесь *транс*- и *цис*-HDC=CDCl (рис. 5б).

Таким образом, в исследованном интервале температур изомеризация первичного продукта *анти*-присоединения протекает значительно медленнее гидрохлорирования ацетилена, поэтому вкладом процесса изомеризации *транс*-HDC=CDCl в *цис*-HDC=CDCl за время реакции можно пренебречь. Это обстоятельство позволило нам определить стереоселективность реакции гидрохлори-

рования ацетилена, не искаженную последующей изомеризацией первичных стереоизомеров.

Стереоселективность гидрохлорирования ацетилена

Для исключения искажений результатов при оценке стереоселективности реакции анализ смеси изотопомеров продукта каталитического гидрохлорирования ацетилена проводили по истечении 5–6 периодов полупревращения ацетилена. Стереоселективность по продукту *син*-присоединения зависит от массовой загрузки активного компонента катализатора (рис. 6), монотонно возрастающая с увеличением последней. Начиная с ω(Pd) ≈ 2% доля *цис*-HDC=CDCl, образующегося при гидрохлорировании ацетилена, практически не меняется.

С повышением температуры доля продукта *цис*-HDC=CDCl в смеси изотопомеров продукта растет (табл. 1). Температурная зависимость соотношения продуктов *син*- и *анти*-присоединения (рис. 7) позволила определить разницу в эффективных энергиях активации $\Delta E = E_s - E_a$ этих маршрутов, которая для катализаторов с массовой загрузкой 0.5 и 5% совпадает в пределах экспериментальных ошибок — 20.7 ± 2.3 и 21.9 ± 1.0 кДж/моль соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существенное различие в характерных временах гидрохлорирования ацетилена и изомеризации первичного *транс*-HDC=CDCl позволило разделить вклады собственно реакции гидрохлорирования (кинетический контроль) и последующей изомеризации первичных стереоизомеров (термодинамический контроль), а также установить, что *син*-стереоизомер образуется преимущественно путем присоединения HCl к тройной C≡C-связи ацетилена, а не вследствие конкурирующего с гидрохлорированием ацетилена процесса изомеризации. Значительное увеличение доли продукта *син*-присоединения с ростом температуры означает, что энергия активации этого пути выше, чем маршрута *анти*-присоединения. Действительно, оцененная из аррениусовской зависимости соотношения селективностей образования *син*- и *анти*-продуктов разница в эффективных энергиях активации этих маршрутов составляет примерно 21 кДж/моль. Отметим, что ранее [25] мы не учитывали возможность изомеризации винилхлорида, поэтому результаты оценки стереоселективности реакции гидрохлорирования ацетилена в указанной работе могли быть искажены вторичными процессами изомеризации.

Параллельное протекание реакции по двум маршрутам с появлением продуктов *анти*- и *син*-

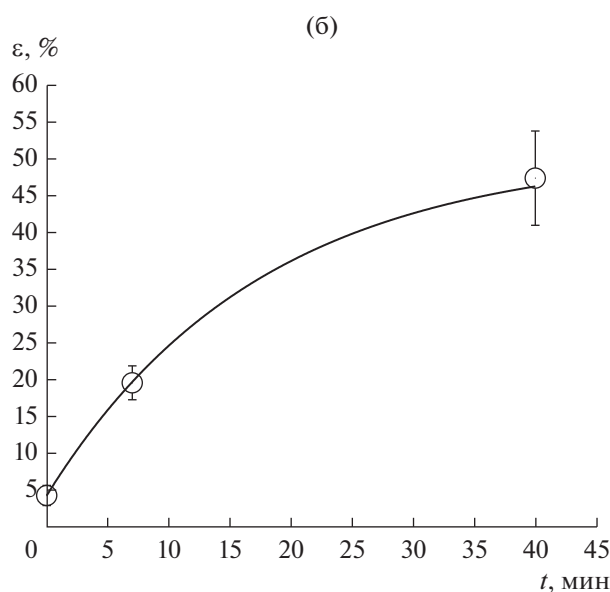
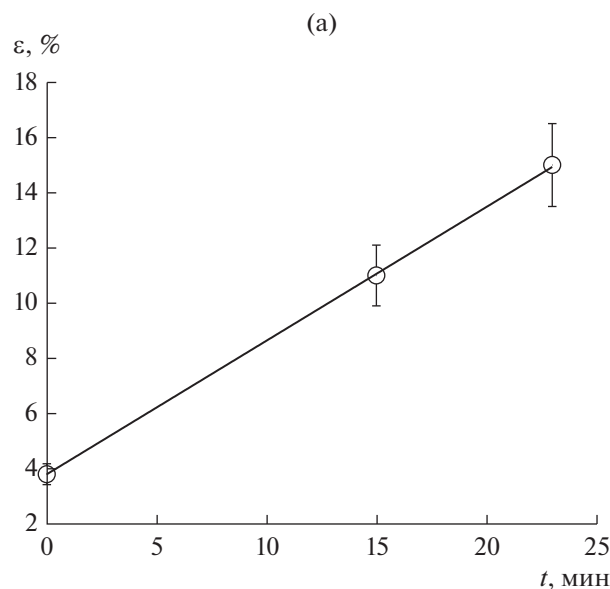


Рис. 5. Изменение доли ϵ продукта *син*-присоединения с течением времени в результате изомеризации первичного *транс*-HDC=CDCl при: а – 100°C в присутствии PdCl_2 (0.5 мас. %)/C; б – 140°C в присутствии PdCl_2 (5 мас. %)/C.

присоединения HCl к $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи ацетилена предполагает наличие на поверхности катализатора как минимум двух различных каталитически активных состояний: *транс*- и *цис*-винилхлорид формируются на разных активных центрах. В рассмотренных ранее [22, 27, 28] системах с массивными механоактивированными солями K_2MCl_4 ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) продукт *анти*-присоединения (единственный стереоизомер) образовывался при участии двух соседних в кристаллической решетке комплексов металла. Можно полагать,

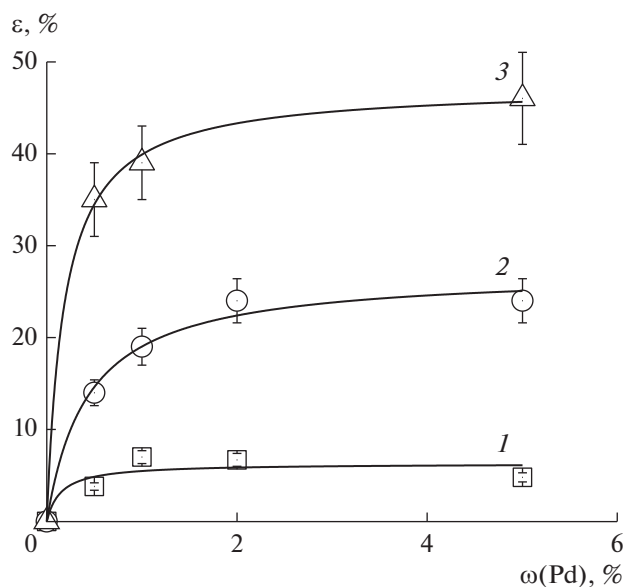


Рис. 6. Зависимость доли ϵ продукта *син*-присоединения, полученного в ходе гидрохлорирования ацетилена C_2D_2 при разных температурах, от массовой загрузки $\omega(\text{Pd})$ активного компонента: 1 – 25°C , 2 – 100°C и 3 – 170°C .

что в присутствии PdCl_2 , нанесенного на активированный уголь, *транс*- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ получается согласно стадийному механизму, подобному рассмотренному для механоактивированных систем, и каталитически активными состояниями здесь также являются пары топологически связанных хлоридных комплексов Pd на поверхности наночастиц PdCl_2 . В качестве активных центров образования *цис*- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ могут выступать изолированные металлокомплексы палладия (single-atom catalysts, SACs) [29, 30]. Здесь возможны два реакционных пути, отличающиеся источником Cl в конечном продукте. Если атом хлора берется из координационной сферы металлокомплекса, то реакция может протекать через четырехчленное переходное состояние 1 (схема 1) [25]. Мы не рассматриваем возможность гипотетического переходного состояния 2 (схема 1) [30, 31], поскольку экспериментальные данные о координации молекулы хлороводорода к металлокомплексу отсутствуют. При включении в винилхлорид атома хлора из внешней сферы его источником является молекула хлороводорода [32–34], поскольку иные "внешние" хлорид-ионы в количестве, достаточном для протекания каталитического процесса, в системе отсутствуют, и процесс может осуществляться через шестичленное переходное состояние 3 (схема 1).

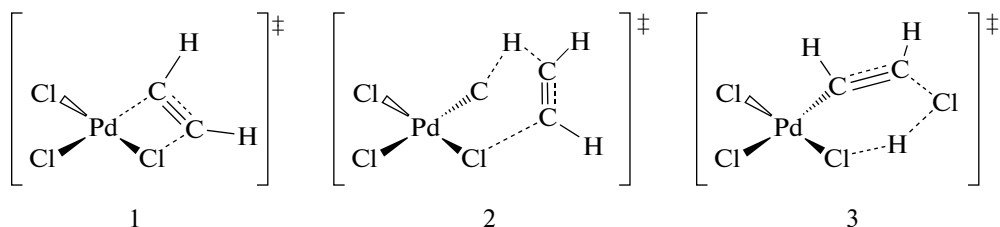


Схема 1. Возможные структуры переходного состояния образования *цис*-C₂H₃Cl.

Предположение о распределении активного компонента катализатора в различные формы — наночастицы и субнаноразмерные кластеры или изолированные металлокомплексы — согласуется с представлениями о состоянии нанесенных на активированный уголь хлоридных комплексов Pd^{II} [29, 35–40].

При содержании в составе катализатора более 2% активного компонента селективность по *син*-продукту практически перестает меняться. Это может свидетельствовать о насыщении поверхности катализатора активными центрами, отвечающими за маршрут формирования *цис*-HDC=CDCl. В качестве таких каталитически активных состояний могут выступать изолированные металлокомплексы дихлорида палладия, стабилизированные на поверхности носителя атомами азота, всегда присутствующими в активированном угле, и количество мест хемосорбции SACs азотом, начиная с $\omega(\text{Pd}) = 2\%$, оказывается исчерпанным. Отметим, что наличие азота в составе нанесенных палладиевых катализаторов способствует распределению комплексов металла именно в изолиро-

ванные состояния (SACs), а не кластеры или наночастицы [29].

Тем не менее, активность PdCl₂/C по суммарному образованию обоих изотопомеров винилхлорида возрастает с увеличением доли активного компонента в составе катализатора даже при достижении $\omega(\text{Pd}) = 2\%$. Поскольку при дальнейшем повышении содержания активного металла формирования SACs на поверхности не происходит, можно полагать, что растет поверхностная концентрация наночастиц PdCl₂, обеспечивающих образование продукта *анти*-присоединения.

Вместе с увеличением процентного содержания палладия возрастает и поверхностная концентрация активных центров изомеризации винилхлорида, что обеспечивает повышение выхода *цис*-C₂H₃Cl вследствие трансформации первичного *транс*-C₂H₃Cl. Такая гипотеза согласуется с результатами эксперимента по изомеризации винилхлорида при 25°C для катализаторов с разными массовыми нагрузками активного компонента: за двое суток контакта смеси стереоизомеров продуктов реакции гидрохлорирования ацетилена в системе PdCl₂(5 мас. %)/C доля *цис*-C₂H₃Cl увеличивается примерно на порядок, тогда как при более длительном их выдерживании (трое суток) над PdCl₂(0.5 мас. %)/C — не более, чем вдвое (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При катализе гидрохлорирования ацетилена в системе с нанесенными на активированный уголь хлоридными комплексами палладия с повышением массовой загрузки Pd в диапазоне от 0.5 до 5% активность катализатора линейно растет. Использование изотопно-меченого ацетилена в каталитическом гидрохлорировании на нанесенном на активированный уголь PdCl₂ показало, что:

— образование продукта реакции осуществляется по двум маршрутам — путем *син*- и *анти*-присоединения молекулы HCl к тройной связи;

— стереоселективность по *цис*-винилхлориду монотонно увеличивается как с ростом содержания активного металла в составе катализатора, так и по мере повышения температуры;

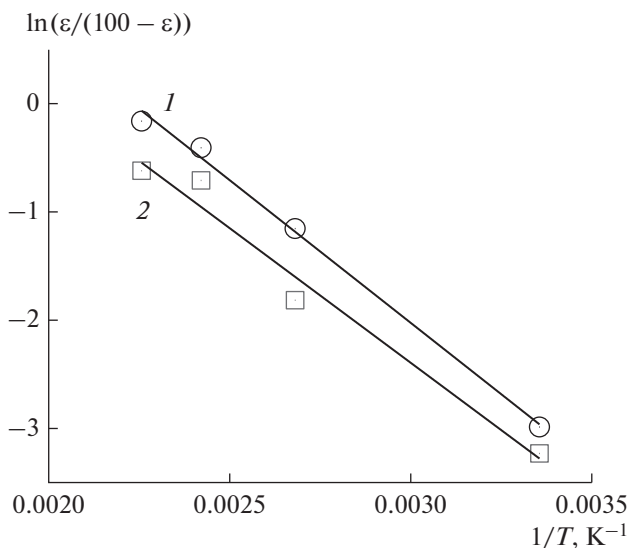


Рис. 7. Температурная зависимость соотношения продуктов *син*- и *анти*-присоединения $\varepsilon/(100 - \varepsilon)$, полученных гидрохлорированием ацетилена C₂D₂ на PdCl₂(5 мас. %)/C (1) и PdCl₂(0.5 мас. %)/C (2).

– эффективная энергия активации маршрута син-присоединения примерно на 21 кДж/моль превышает барьер анти-присоединения;

– реакция сопровождается изомеризацией первичного транс-винилхлорида в его цис-стереоизомер, однако характерные времена процесса изомеризации существенно больше, чем для протекания каталитической реакции.

Установление природы активных центров нанесенного катализатора PdCl_2/C является предметом наших дальнейших исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета (“Приоритет 2030”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meng X., Ding Q., Wang Q., Duan L. // Energy Environ. Focus. 2014. V. 3. № 1. P. 37.
2. Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 683.
3. Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 63.
4. Zhong J., Xu Y., Liu Z. // Green Chem. 2018. V. 20. № 11. P. 2412.
5. Ciacci L., Passarini F., Vassura I. // Resour. Conserv. Recycl. 2017. V. 123. P. 108.
6. Davies C.J., Miedzak P.J., Brett G.L., Hutchings G.J. // Chin. J. Catal. 2016. V. 37. № 10. P. 1600.
7. Voronin V.V., Ledovskaya M.S., Bogachenkov A.S., Roddygin K.S., Ananikov V.P. // Molecules. 2018. V. 23. № 10. P. 2442.
8. Тёмкин О.Н., Шестаков Т.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: химия, механизмы реакций и технология. Москва: Химия, 1991. 429 с.
9. Minamata Convention on Mercury. url: <http://www.mercuryconvention.org/>
10. Johnston P., Carthey N., Hutchings G.J. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 46. P. 14548.
11. Wang X., Fan D., Lan G., Cheng Z., Sun X., Qiu Y., Han W., Tang H., Liu H., Zhu Y., Hu X., Li Y. // Inorg. Chem. Front. 2022. V. 9. № 3. P. 458.
12. Kaiser S.K., Fako E., Manzocchi G., Krumeich F., Hauert R., Clark A.H., Safonova O.V., López N., Pérez-Ramírez J. // Nat. Catal. 2020 V. 3. P. 376.
13. Song L., Liu L., Zhu M., Dai B. // Chin. J. Chem. Eng. 2022. V. 45. P. 32.
14. Kaiser S.K., Lin R., Mitchell S., Fako E., Krumeich F., Hauert R., Safonova O.V., Kondratenko V.A., Kondratenko E.V., Collins S.M., Midgley P.A., López N., Pérez-Ramírez J. // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 2. P. 359.
15. Shang Y., Duan X., Wang S., Yue Q., Gao B., Xu X. // Chin. Chem. Lett. 2022. V. 33. № 2. P. 663.
16. Li F., Zhang H., Zhang M., Li L., Yao L., Peng W., Zhang J. // ACS Sust. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 1. P. 194.
17. Jia Y., Nian Y., Zhang J., Han Y. // Mol. Catal. 2021. V. 513. 111826.
18. Melander L., Saunders W.H. Reaction Rates of Isotopic Molecules. New York: J. Wiley, 1980. 391 p.
19. Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2008. Т. 44. № 5. С. 306.
20. Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 5. С. 764.
21. Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2010. Т. 46. № 1. С. 32.
22. Krasnyakova T.V., Zhikharev I.V., Mitchenkov R.S., Burkhovetski V.I., Korduban A.M., Kryshchuk T.V., Mitchenkov S.A. // J. Catal. 2012. V. 288. P. 33.
23. Митченко С.А., Краснякова Т.В. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 6. С. 741.
24. Mitchenkov S.A., Khomutov E.V., Shubin A.A., Shul'ga Y.M. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 212. P. 345.
25. Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Хомутова Е.В., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 551.
26. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. Москва: Госхимиздат, 1963. 362 с.
27. Митченко Р.С., Шубин А.А., Краснякова Т.В. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2006. Т. 42. № 5. С. 306.
28. Mitchenkov S.A., Krasnyakova T.V., Mitchenkov R.S., Korduban A.N. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 275. № 1–2. P. 101.
29. He H., Zhao J., Li X. J., Wang B., Yue Y., Sheng G., Wang Q., Yu L., Hu Z.T., Li X. // RSC Adv. 2019. V. 9. № 37. P. 21557.
30. Wang B., Yue Y., Jin C., Lu J., Wang S., Yu L., Guo L., Li R., Hu Z.T., Pan Z., Zhao J., Li X. // Appl. Catal. B: Env. 2020. V. 272. 118944.
31. Wang L., Shen B., Zhao J., Bi X. // Can. J. Chem. Eng. 2017. V. 95. № 6. P. 1069.
32. Zhang J., He Z., Lib W., Han Y. // RSC Adv. 2012. № 2. P. 4814.
33. Митченко С.А. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2007. Т. 43. № 4. С. 199.

34. Conte M., Carley A.F., Heiren C., Willock D.J., Johnston P., Herzing A.A., Kiely C.J., Hutchings G.J. // *J. Catal.* 2007. V. 250. P. 231.
35. Simonov P.A., Filimonova S.V., Kryukova G.N., Moroz E.M., Likholobov V.A., Kuretzky T., Boehm H.P. // *Carbon*. 1999. V. 37. № 4. P. 591.
36. Simonov P.A., Moroz E.M., Chuvilin A.L., Kolo-miichuk V.N., Boronin A.I., Likholobov V.A. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. V. 91. P. 977.
37. Moroz E.M., Simonov P.A., Bogdanov S.V., Chuvilin A.L. // *Mater. Sci. Forum*. 2000. V. 321–324. P. 1074.
38. Ryndin Y.A., Alekseev O.S., Simonov P.A., Likholobov V.A. // *J. Mol. Catal.* 1989. V. 55. № 1. P. 109.
39. Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А. // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41. № 2. С. 281.
40. Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P., Moroz E.M., Boronin A.I., Chuvilin A.L., Likholobov V.A. // *Carbon*. 1997. V. 35. № 1. P. 73.

Stereoselectivity of Acetylene Hydrochlorination over Supported PdCl₂/C Catalysts

T. V. Krasnyakova^{1, 2, *}, D. V. Nikitenko¹, K. D. Kobets¹, I. O. Krasniakova³,
A. S. Gogilchin¹, A. L. Bugaev³, and S. A. Mitchenko^{1, 2}

¹Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, 70 R Luxembourg Str., Donetsk, 283111 Russia

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 132 Prosveshcheniya Str., Novocherkassk, 346428, Russia

³The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, 178/24 Sladkova Str., Rostov-on-Don, 344090, Russia

*e-mail: ktv_@list.ru

The products of catalytic hydrochlorination of acetylene-D₂ over palladium chloride complexes supported on activated carbon are a mixture of vinyl chloride stereoisomers resulting from *syn*- and *anti*-addition of the hydrogen chloride molecule to the triple bond. The reaction is accompanied by isomerization of primary *trans*-vinyl chloride into its *cis*-stereoisomer, but the characteristic isomerization times exceed significantly the duration of acetylene hydrochlorination. This fact allowed us to estimate the portion of products formed exclusively during the catalytic reaction, the difference in the effective activation energies of the *syn*- and *anti*-addition routes (~21 kJ/mol), and to demonstrate a monotonic increase in the part of the *syn*-addition product with increasing mass loading ω of the active metal, reaching saturation at $\omega > 2$ wt %.

Keywords: acetylene, hydrochlorination, PdCl₂/C catalyst, stereoselectivity

О ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА НИКЕЛЕ

© 2023 г. Н. В. Песков^а, М. М. Слинько^{б, *}

^аФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет вычислительной математики и кибернетики,
Ленинские Горы, Москва, 119992 Россия

^бФГБУН Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия
*e-mail: marinaslinko3@gmail.com

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

В работе доказана возможность возникновения термокинетических колебаний скорости реакции окисления метана на никелевом промышленном катализаторе при реальных значениях параметров процесса. Показано, что колебания скорости окисления метана на никеле возможны в условиях, когда не происходит периодическая смена процессов окисления–восстановления в области малых времен контакта. Причиной данных термокинетических колебаний является периодическая блокировка поверхности углеродом и ее очистка за счет удаления углерода с поверхности катализатора.

Ключевые слова: термокинетические колебания, математическое моделирование, бифуркационный анализ, окисление метана, никель

DOI: 10.31857/S0453881123030085, **EDN:** FYASZY

1. ВВЕДЕНИЕ

Метан является основным компонентом природного газа, поэтому практический интерес к каталитической реакции окисления метана в первую очередь определяется необходимостью создания новых катализаторов и технологий переработки природного газа в более важные химические соединения. Для решения поставленных задач необходимы данные о детальном механизме и кинетике реакции окисления метана на различных катализаторах. В последнее время были обнаружены колебания скорости реакции окисления метана на Ni, Co, Pd, Rh и Ru [1, 2]. Наиболее изученной колебательной системой является реакция окисления метана на никелевых катализаторах в виде пористого никеля [3], проволоки [4] и фольги [5, 6]. Применение методов термогравиметрии (ТГА) совместно с *on line* масс-спектро-

метрическим анализом газовой фазы [3], *in situ* рентгеновской дифракции и рентгенофазового анализа (РФА) [7] показало, что механизм колебаний скорости реакции окисления CH_4 обусловлен процессами окисления–восстановления никелевого катализатора, причем период низкой активности катализатора соответствует образованию оксида никеля NiO, а состояние с высокой активностью сопровождается полным восстановлением оксида никеля до металлического состояния. Экспериментальные данные, полученные в работах [3, 8, 9] показали, что окисленная поверхность никеля более активна в реакции глубокого окисления метана, а на восстановленной поверхности протекает, в основном, парциальное окисление метана. На основании этих данных в работе [10] была создана простейшая 10-стадийная математическая модель, описывающая период и свойства автоколебаний скорости реакции окисления метана с учетом процессов окисления–восстановления катализатора и изменения его температуры. Было продемонстрировано, что в данной модели колебания являются термокинетическими, т.е. они невозможны в изотермических условиях, и вариация температуры играет большую роль в их возникновении наряду с процессами окисления–восстановления никелевого катализатора и изменения селективности процес-

Сокращения и обозначения: ТГА — термогравиметрия; РФА — рентгенофазовый анализ; θ — доля покрытой частицами поверхности; θ^* — доля свободной поверхности; k^0 — предэкспонента для процессов адсорбции; s — коэффициент прилипания; m — молекулярная масса; k_B — константа Больцмана; T_g — температура газа; N_S — число адсорбционных центров на единице площади катализатора; E — энергия активации; T_c — температура катализатора; R — универсальная газовая постоянная; N_A — число Авогадро; W — вес катализатора; S_c — площадь поверхности катализатора; C_p — теплоемкость катализатора; h — эффективный коэффициент теплообмена между катализатором и газом; ΔH — тепловой эффект; t — время; P — давление; V — объем реактора; F — скорость потока.

са. Однако в позднем исследовании автоколебаний скорости реакции окисления метана импульсным методом обнаружено, что вышеуказанная реакция имеет “эффект памяти”, т.е. система запоминает состояние катализатора после каждого импульса и сохраняет его в потоке инертного газа до следующего импульса. Таким образом, удалось постоянно поступающую в реактор реакционную смесь заменить на подачу последовательности отдельных одинаковых импульсов реакционной смеси в течение достаточного времени. Это позволило отследить весь цикл колебания, а по изменению формы импульса—отклика сделать выводы о природе протекающих процессов на различных стадиях колебательного цикла [11]. Наблюдение таких “модулированных колебаний” показало, что изменение температуры не играет решающей роли в возникновении колебаний скорости реакции окисления метана, обнаруженных экспериментально. В данном случае колебания появляются вследствие периодических процессов окисления—восстановления никелевого катализатора и являются кинетическими колебаниями. Математическая модель кинетических колебаний в реакции окисления метана за счет периодического окисления—восстановления никелевого катализатора была создана в работе [12]. Модель состояла из 18 стадий и воспроизводила колебания скорости реакции окисления метана на никеле при реальных значениях констант. Недостаток модели заключается в том, что период расчетных колебаний был в 100 раз меньше, чем период колебаний скорости реакции окисления метана, полученных в эксперименте.

Несмотря на то, что наблюдаемые до настоящего времени колебания скорости реакции окисления метана на никеле возникают только в области периодического окисления—восстановления катализатора, вопрос о существовании термokinетических колебаний в данной системе представляет несомненный интерес. Настоящая работа посвящена теоретическому анализу возможности возникновения колебаний скорости реакции окисления метана на никеле в условиях, когда периодические процессы окисления—восстановления катализатора не протекают.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА НИКЕЛЕ

2.1. Механизм реакции

В основе математической модели лежит механизм реакции окисления метана, предложенный в работе [13] на основании экспериментального изучения протекания реакции окисления метана на промышленном никелевом катализаторе. Механизм реакции включает в себя стадии адсорбции и десорбции ряда веществ, а также поверх-

ностные стадии, которые показаны в табл. 1. Здесь также представлены параметры, тепловые эффекты и выражения скорости каждой стадии. Значения теплоты адсорбции адсорбированных частиц, тепловых эффектов и энергии активации для всех соответствующих стадий были определены в работе [13] как экспериментально, так и на основе метода единичного индекса связи — квадратичного экспоненциального потенциала (UBI-QEP) [14]. Покрытие поверхности частицами типа **a** обозначено через θ_a , где θ^* — доля свободной поверхности, $\theta^* = 1 - \sum_a \theta_a$. Предэкспоненты для процессов адсорбции k_i^0 ($i = 1..12$) определяли из кинетической теории газов по формуле:

$$k_i^0 = s_i (2\pi m_i k_B T_g)^{-0.5} (N_s)^{-1},$$

где s_i — коэффициент прилипания; m_i — молекулярная масса, кг; k_B — константа Больцмана, Дж/К; T_g — температура газа; N_s — число адсорбционных центров на единице площади катализатора, 2.66×10^{-9} моль/см². Расчеты проводили для литературных значений коэффициента прилипания метана 0.008 [15] и кислорода 0.01 [16]. Значения остальных констант скоростей стадий k_i вычисляли из уравнения Аррениуса:

$$k_i = k_i^0 \exp(-E_i/RT_c),$$

где k_i^0 — предэкспонента, с⁻¹; E_i — энергия активации, Дж/моль; T_c — температура катализатора, К; R — универсальная газовая постоянная, Дж моль⁻¹ К⁻¹.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающая изменение покрытий поверхности всех веществ, которая соответствует элементарным стадиям, перечисленным в табл. 1, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_{CH_4} &= r_1 - r_2 - r_3 + r_4, \\ \dot{\theta}_{CH_3} &= r_3 - r_4 - r_5 + r_6, \\ \dot{\theta}_{CH_2} &= r_5 - r_6 - r_7 + r_8, \\ \dot{\theta}_{CH} &= r_7 - r_8 - r_9 + r_{10}, \\ \dot{\theta}_C &= r_9 - r_{10} - r_{14} + r_{15}, \\ \dot{\theta}_H &= r_3 - r_4 + r_5 - r_6 + r_7 - r_8 + r_9 - \\ &\quad - r_{10} - 2r_{11} - r_{20} + r_{21} - r_{22} + r_{23}, \\ \dot{\theta}_O &= 2r_{12} - 2r_{13} - r_{14} + r_{15} - r_{17} + r_{18} - r_{20} + r_{21}, \\ \dot{\theta}_{CO} &= r_{14} - r_{15} - r_{16} - r_{17} + r_{18}, \\ \dot{\theta}_{OH} &= r_{20} - r_{21} - r_{22} + r_{23}, \\ \dot{\theta}_{CO_2} &= r_{17} - r_{18} - r_{19}, \\ \dot{\theta}_{H_2O} &= r_{22} - r_{23} - r_{24}. \end{aligned} \quad (1)$$

Таблица 1. Элементарные стадии процесса окисления метана на никелевом катализаторе

k	Стадия механизма	k_0 , 1/с	E , кДж/моль	ΔH , Дж/моль	r_k
1	$\text{CH}_4 + \text{Ni} \rightarrow [\text{CH}_4]$	10.28	0	12.56	$p_{\text{CH}_4} k_1 \theta^*$
2	$[\text{CH}_4] \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Ni}$	8.700×10^{15}	37.5	-12.56	$k_2 \theta_{\text{CH}_4}$
3	$[\text{CH}_4] + \text{Ni} \rightarrow [\text{CH}_3] + [\text{H}]$	4.096×10^{12}	55.8	0	$k_3 \theta_{\text{CH}_4} \theta^*$
4	$[\text{CH}_3] + [\text{H}] \rightarrow [\text{CH}_4] + \text{Ni}$	3.830×10^{13}	63.4	0	$k_4 \theta_{\text{CH}_3} \theta_{\text{H}}$
5	$[\text{CH}_3] + \text{Ni} \rightarrow [\text{CH}_2] + [\text{H}]$	4.096×10^{15}	98.1	41.87	$k_5 \theta_{\text{CH}_3} \theta^*$
6	$[\text{CH}_2] + [\text{H}] \rightarrow [\text{CH}_3] + \text{Ni}$	8.219×10^{14}	57.2	-41.87	$k_6 \theta_{\text{CH}_2} \theta_{\text{H}}$
7	$[\text{CH}_2] + \text{Ni} \rightarrow [\text{CH}] + [\text{H}]$	9.842×10^{15}	95.2	-104.67	$k_7 \theta_{\text{CH}_2} \theta^*$
8	$[\text{CH}] + [\text{H}] \rightarrow [\text{CH}_2] + \text{Ni}$	2.599×10^{16}	81.0	104.67	$k_8 \theta_{\text{CH}} \theta_{\text{H}}$
9	$[\text{CH}] + \text{Ni} \rightarrow [\text{C}] + [\text{H}]$	2.628×10^{12}	21.9	71.18	$k_9 \theta_{\text{CH}} \theta^*$
10	$[\text{C}] + [\text{H}] \rightarrow [\text{CH}] + \text{Ni}$	4.522×10^{15}	157.9	-71.18	$k_{10} \theta_{\text{C}} \theta_{\text{H}}$
11	$[\text{H}] + [\text{H}] \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{Ni}$	6.756×10^{11}	95.2	-91.86	$k_{11} (\theta_{\text{H}})^2$
12	$\text{O}_2 + 2\text{Ni} \rightarrow 2[\text{O}]$	39.64	1.5	440.0	$p_{\text{O}_2} k_{12} (\theta^*)^2$
13	$2[\text{O}] \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Ni}$	3.139×10^{12}	468.9	-440.0	$k_{13} (\theta_{\text{O}})^2$
14	$[\text{C}] + [\text{O}] \rightarrow [\text{CO}] + \text{Ni}$	9.044×10^{14}	148.1	-144.03	$k_{14} \theta_{\text{C}} \theta_{\text{O}}$
15	$[\text{CO}] + \text{Ni} \rightarrow [\text{C}] + [\text{O}]$	4.655×10^{14}	116.2	144.03	$k_{15} \theta_{\text{CO}} \theta^*$
16	$[\text{CO}] \rightarrow \text{CO} + \text{Ni}$	3.560×10^{11}	111.2	-144.86	$k_{16} \theta_{\text{CO}}$
17	$[\text{CO}] + [\text{O}] \rightarrow [\text{CO}_2] + \text{Ni}$	5.320×10^{10}	123.6	-43	$k_{17} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}}$
18	$[\text{CO}_2] + \text{Ni} \rightarrow [\text{CO}] + [\text{O}]$	1.234×10^{15}	89.3	43	$k_{18} \theta_{\text{CO}_2} \theta^*$
19	$[\text{CO}_2] \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Ni}$	6.440×10^7	25.9	-62.0	$k_{19} \theta_{\text{CO}_2}$
20	$\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{Ni}$	1.051×10^{15}	104.3	-5.86	$k_{20} \theta_{\text{O}} \theta_{\text{H}}$
21	$[\text{OH}] + \text{Ni} \rightarrow [\text{O}] + [\text{H}]$	5.985×10^{11}	29.6	5.86	$k_{21} \theta_{\text{OH}} \theta^*$
22	$[\text{H}] + [\text{OH}] \rightarrow [\text{H}_2\text{O}] + [\text{Ni}]$	4.921×10^{11}	41.5	60.29	$k_{22} \theta_{\text{OH}} \theta_{\text{H}}$
23	$[\text{H}_2\text{O}] + [\text{Ni}] \rightarrow [\text{H}] + [\text{OH}]$	9.762×10^{12}	92.9	-60.29	$k_{23} \theta_{\text{H}_2\text{O}} \theta^*$
24	$[\text{H}_2\text{O}] \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$	3.730×10^{12}	60.7	-46.05	$k_{24} \theta_{\text{H}_2\text{O}}$

Таблица 2. Значения параметров процесса, используемые в расчетах

Параметр	Обозначение	Величина	Размерность
Вес катализатора	W	0.124	г
Площадь катализатора	S_c	0.38	см ²
Теплоемкость катализатора	C_p	0.75	Дж г ⁻¹ К ⁻¹
Коэффициент теплообмена между катализатором и газом	h	0.025	Дж с ⁻¹ см ⁻² К ⁻¹
Объем реактора	V	0.085	см ³
Скорость потока	F	0.33	см ³ /с

При выбранных значениях параметров, приведенных в табл. 1, в модели (1) колебательные режимы обнаружены не были, и при изотермическом протекании процесса наблюдалось устойчивое состояние.

2.2. Термокинетические колебания

Для изучения протекания реакции окисления метана в неизотермических условиях к системе уравнений (1) было добавлено уравнение (2), описывающее изменение температуры катализатора (T_c):

$$\dot{T}_c = \alpha(T_g - T_c) + \beta \sum_k r_k \Delta H_k, \quad (2)$$

где $\alpha = hS_c/(WC_p)$, $\beta = (S_c N_S / N_A) / (WC_p)$; N_A — число Авогадро, моль⁻¹; W — вес катализатора; S_c — площадь поверхности катализатора; C_p — теплоемкость катализатора; h — эффективный коэффициент теплообмена между катализатором и газом; ΔH_k — тепловой эффект стадии k .

Численные значения параметров, используемые в расчетах, соответствовали условиям экспериментального исследования колебаний скорости реакции окисления на никеле, проведенном в работе [3] (табл. 2).

Для анализа динамического поведения модели (1), (2) было выбрано так называемое “нулевое” начальное условие, в котором при $t = 0$ все степени покрытия поверхности равны нулю, а температура катализатора T_c равна температуре газа T_g . Для краткости такую траекторию с нулевыми начальными данными будем называть “нулевой” траекторией.

На рис. 1 показаны графики зависимости значений минимальной и максимальной температуры катализатора от давления метана, установившиеся после достаточно долгого времени (100 с) на нулевой траектории системы (1), (2). Видно,

что при давлениях меньше 71 кПа и больше 92 кПа минимальные и максимальные значения температуры совпадают, а в интервале от 71 до 92 кПа расходятся. Можно предположить, что в интервале 71–92 кПа возникают колебания температуры, а вне его устанавливается стационарное состояние. Это предположение подтверждается бифуркационной диаграммой стационарного решения, показанной на рис. 2. Для построения бифуркационной диаграммы в качестве начального приближения взято установившееся решение на нулевой траектории при $P_{CH_4} = 95$ кПа. Затем численно получено решение для стационарного состояния системы (1), (2), и это стационарное решение продолжено по параметру P_{CH_4} . Из рис. 2 видно, что при движении вдоль кривой со стороны больших давлений метана первой встречается бифуркация Андронова–Хопфа в точке h_1 ($P_{CH_4} = 91.737$ кПа). В этой точке

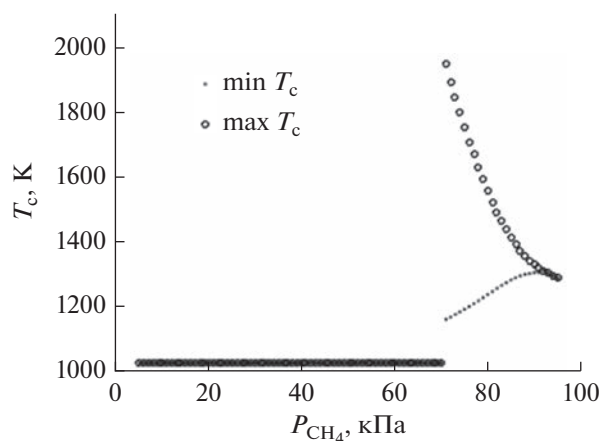


Рис. 1. Установившиеся значения минимума и максимума температуры катализатора на “нулевой” траектории в зависимости от давления метана при фиксированных давлении кислорода 25.331 кПа и температуре газа 1023 К.

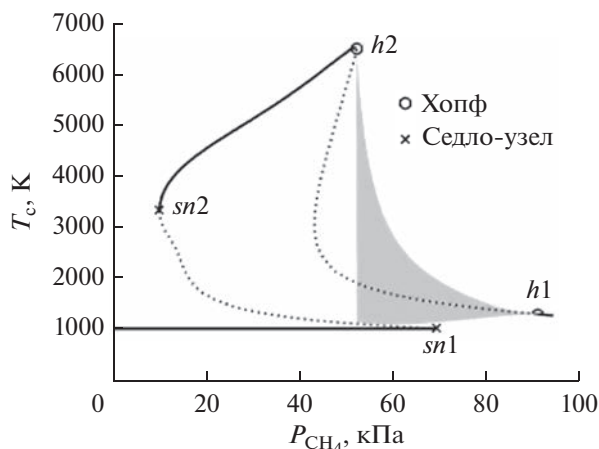


Рис. 2. Бифуркационная диаграмма стационарного решения: сплошная линия — устойчивое, точечная — неустойчивое стационарное состояние. Точки бифуркации: h_1 , h_2 — бифуркация Андронова-Хопфа, sn_1 , sn_2 — седло-узловая бифуркация.

устойчивое стационарное состояние становится неустойчивым, и рождается устойчивый предельный цикл. Следующей важной бифуркацией стационарного решения является еще одна бифуркация Андронова-Хопфа в точке h_2 ($P_{CH_4} = 52.644$ кПа). В этой точке стационарное решение становится устойчивым, и исчезает предельный цикл. Таким образом, в интервале давлений метана между точками h_1 и h_2 существует устойчивый предельный цикл, т.е. устойчивое периодическое решение. Наконец, последняя важная бифуркация — седло-узловая — происходит в точке sn_1 ($P_{CH_4} = 70.120$ кПа), после которой устанавливается устойчивое стационарное состояние. В этом состоянии вся поверхность катализатора покрыта кислородом, реакция окисления метана не протекает, и температура катализатора равна температуре газа.

Из сравнения рис. 1 и 2 следует, что нулевое начальное условие принадлежит области притяжения предельного цикла в интервале давлений метана, заключенному между точками бифуркаций sn_1 и h_1 . В этом интервале давлений метана возникают колебательные режимы. Вне данного интервала нулевая траектория стремится к соответствующей устойчивой ветви стационарного состояния. Левее точки седло-узловой бифуркации sn_1 периодическое решение, так же, как и ветвь стационарных состояний между точками h_2 и sn_2 , теряют физический смысл из-за слишком высокой температуры катализатора. Отметим также, что здесь рассмотрены только те аттракторы, области притяжения которых содержат нулевые начальные данные. В 12-мерной системе (1),

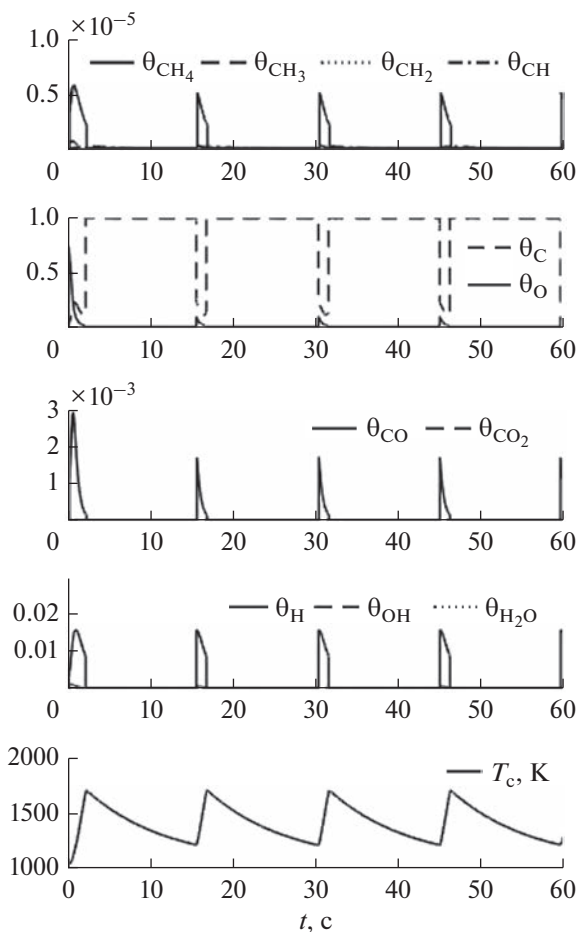


Рис. 3. Периодическое изменение степеней покрытия поверхности всех веществ, которые соответствуют элементарным стадиям, перечисленным в табл. 1, рассчитанным с помощью системы (1), (2) при $P_{CH_4} = 76$ кПа, $P_{O_2} = 25.3$ кПа, $T_g = 1023$ К.

(2) вполне возможно существование других нетривиальных аттракторов.

На рис. 3 показаны графики численного решения системы (1), (2), где представлены колебания степени покрытия поверхности никеля всеми адсорбированными веществами, а также температуры катализатора. Амплитуды колебаний покрытий поверхности никеля промежуточными веществами CH_3 , CH_2 , CH , OH , а также покрытия поверхности CO_2 и H_2O малы. Максимальная амплитуда колебаний наблюдается для изменения степени покрытия поверхности атомами углерода. Из рисунка видно, что большую часть периода колебаний система находится в состоянии, когда вся поверхность катализатора покрыта углеродом. В короткие промежутки времени концентрация углерода на поверхности падает, а концен-

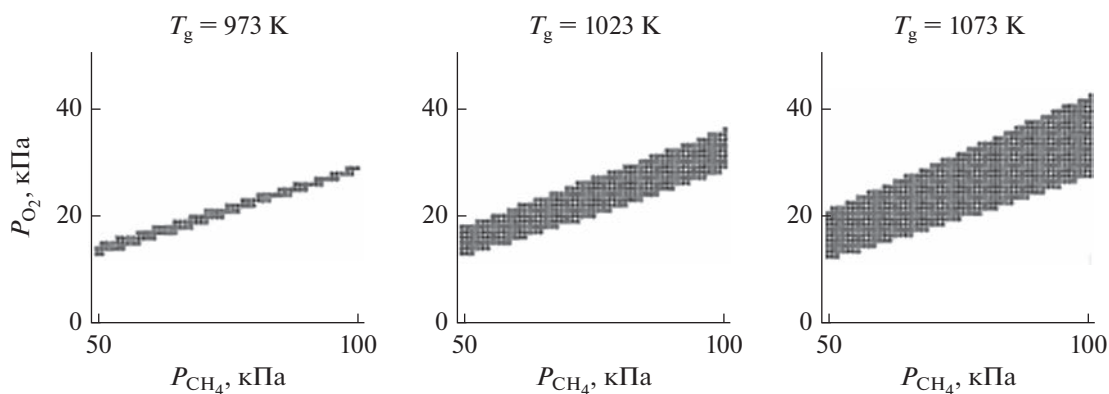


Рис. 4. Области колебательных решений на плоскости давлений метана и кислорода для разных T_g .

трации адсорбированных кислорода, СО и водорода растут. В это время происходит рост температуры, а амплитуда колебаний температуры достигает 500 К.

На рис. 4 представлены области колебаний на плоскости давлений P_{CH_4} и P_{O_2} при трех значениях температуры газа. Для значения давлений P_{CH_4} и P_{O_2} из каждой заштрихованной области нулевая траектория выходит на периодическое решение. Из рисунка видно, что с ростом температуры газа размер области колебаний увеличивается. На рис. 5 показано влияние температуры газа на колебания при фиксированных давлениях реагирующих веществ. Из рисунка следует, что при повышении T_g частота колебаний уменьшается, а амплитуда колебаний температуры практически не меняется. При фиксированной T_g свойства колебаний зависят от отношения парциальных давлений метана и кислорода в реакционной смеси $p =$

$= P_{O_2}/P_{CH_4}$. Колебания существуют в некотором интервале $p_1 < p < p_2$. Вблизи границы p_1 , соответствующей бифуркации Андронова–Хопфа колебания имеют высокую частоту и малую амплитуду. При приближении к другой границе интервала колебаний p_2 , где происходит седло-узловая бифуркация, амплитуда колебаний становится большой, а частота колебаний уменьшается.

2.3. Колебательный режим в реакторе идеального смешения

Для изучения поведения реакции окисления метана в газовой фазе система уравнений (1) и (2) была добавлена уравнениями (3), описывающими изменение парциальных давлений CH_4 , O_2 , H_2 , CO , CO_2 и H_2O в реакторе идеального смешения.

$$\begin{aligned} \dot{p}_{CH_4} &= (P_{CH_4} - p_{CH_4})/\tau - \gamma(r_1 - r_2), \\ \dot{p}_{O_2} &= (P_{O_2} - p_{O_2})/\tau - \gamma(r_{12} - r_{13}), \\ \dot{p}_{CO} &= -p_{CO}/\tau + \gamma r_{16}, \\ \dot{p}_{CO_2} &= -p_{CO_2}/\tau + \gamma r_{19}, \\ \dot{p}_{H_2O} &= -p_{H_2O}/\tau + \gamma r_{24}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь p_{CH_4} , p_{O_2} , p_{CO} , p_{CO_2} , p_{H_2O} — давления CH_4 , O_2 , H_2 , CO , CO_2 и H_2O в реакторе. Параметры γ и τ определяются как $\gamma = RT_g N_S S_c V^{-1}$ и $\tau = V/F$; V — объем реактора; F — скорость потока.

Динамическое поведение самого реактора существенно влияет на свойства термокинетических колебаний. На рис. 6 показана бифуркационная диаграмма стационарного решения системы (3) в зависимости от величины τ для значений параметров, при которых в системе (2) нулевая траектория выходит на предельный цикл. Из рисунка видно, что колебания в реакторе наблюдаются только при малых временах контакта, и при $\lg(\tau) = -2.364$ на приведенном стационарном ре-

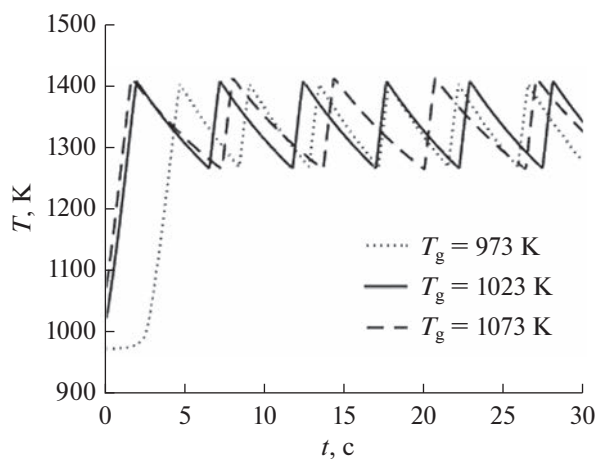


Рис. 5. Изменение колебаний температуры катализатора в зависимости от T_g ; $P_{CH_4} = 75$ кПа, $P_{O_2} = 22$ кПа.

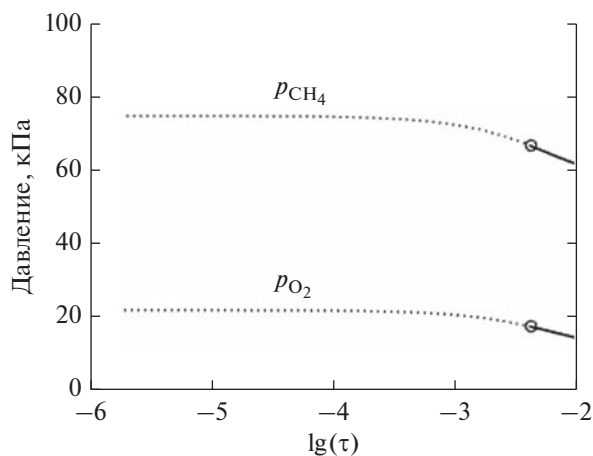


Рис. 6. Стационарные давления реагентов в реакторе в зависимости от $\lg(\tau)$: сплошная линия — устойчивое решение, точечная линия — неустойчивое решение, о — точка бифуркации Андронова–Хопфа ($\lg(\tau) = -2.364$); $p_{\text{CH}_4} = 75$ кПа, $p_{\text{O}_2} = 22$ кПа, $T_g = 1023$ К.

шении происходит бифуркация Андронова–Хопфа, справа от которой стационарное решение устойчиво.

На рис. 7 представлены колебания давлений как исходных веществ CH_4 и O_2 , так и продуктов реакции CO , H_2 и H_2O . Давление CO_2 в расчетах было меньше 2×10^{-5} Па, поэтому на рисунке не показано. Из рисунка следует, что основными продуктами в ходе термокинетических колебаний являются CO и H_2 , которые колеблются в одной фазе.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение полученных в модели (1), (2) колебательных режимов позволило сделать вывод, что причиной возникновения колебаний является конкуренция между процессами десорбции и диссоциации CH_4 . При высокой температуре скорость диссоциации метана преобладает над скоростью его десорбции, и поверхность покрывается углеродом. Активность катализатора и скорости экзотермических стадий уменьшаются, температура никеля падает. При более низкой температуре скорость десорбции метана начинает преобладать над скоростью его диссоциации за счет меньшей энергии активации стадии десорбции метана. Поверхность никеля освобождается от углерода, и увеличивается скорость адсорбции кислорода. При возрастании концентрации кислорода на поверхности происходит ускорение экзотермических стадий процесса, и температура катализатора повышается. При более высокой температуре поверхность никеля опять покрыва-

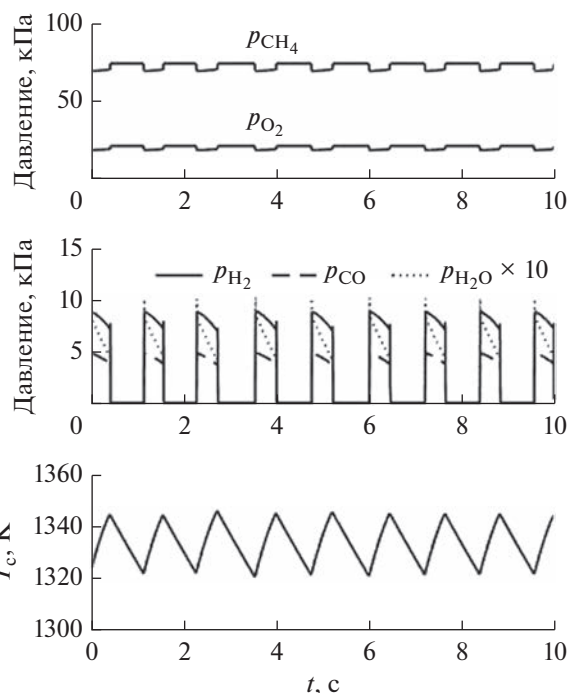


Рис. 7. Колебания давлений исходных веществ, продуктов реакции и температуры при $\lg(\tau) = -3.1$.

ется углеродом, и цикл колебаний замыкается. Таким образом, изменение температуры катализатора и периодическая блокировка поверхности углеродом играют решающую роль в возникновении колебательного режима, и данные колебания могут быть отнесены к классу термокинетических колебаний.

Надо отметить, что термин “термокинетические колебания” был введен Д.А. Франком-Каменецким для колебательных режимов, возникающих в результате взаимодействия подачи реакционной смеси в реактор идеального смешения и экзотермической реакции [17]. Такие колебания возможны при протекании газозафазных реакций [18] и реакций в жидкой фазе [19]. В гетерогенных каталитических системах такие “тривиальные” термокинетические колебания невозможны из-за большой теплоемкости катализатора [20, 21]. Однако, если в системе протекают сторонние процессы, влияющие на активность катализатора, то в гетерогенных каталитических системах могут возникать “сложные” термокинетические колебания [22]. Впервые возможность появления сложных термокинетических колебаний в гетерогенном катализе была показана в работе [23], где анализировалась абстрактная математическая модель для реакции окисления водорода на нанесенном катализаторе, содержащем 0.4% Pt. Простейшая модель состояла из уравнения для изменения температуры катализатора и уравнения для поверхностного оксида Pt, блокирующего по-

верхность. При повышении температуры скорость реакции окисления водорода возрастала, и происходил переход из кинетической в диффузионную область протекания реакции. Концентрация водорода у поверхности катализатора уменьшалась, концентрация кислорода увеличивалась, и происходила блокировка поверхности поверхностным окислом платины. В результате данного процесса скорость реакции снижалась, температура падала, диффузионный режим протекания реакции сменялся на кинетический. В этих условиях концентрация водорода у поверхности катализатора возрастала, и происходило восстановление поверхностного окисла Pt. В результате данного процесса температура катализатора повышалась, снова осуществлялся переход в диффузионную область, где происходило образование поверхностного окисла, и цикл колебаний замыкался.

Другая абстрактная математическая модель термокинетических колебаний была предложена в работе [24] для моделирования сложных колебаний в реакции CO и NO на нанесенном Pd-катализаторе. В этом случае авторы предполагали, что с ростом температуры катализатора происходила блокировка поверхности Pd атомами азота, в результате которой скорость реакции и температура катализатора падали. При более низкой температуре скорость десорбции N₂ преобладала над скоростью диссоциации NO, и происходила деблокировка поверхности Pt. Надо отметить, что обе указанные выше модели были упрощенными, и термокинетические колебания возникали в них при абстрактных параметрах процесса. В связи с этим предлагаемая в настоящей работе математическая модель представляет несомненный интерес, поскольку показывает возможность возникновения термокинетических колебаний в модели, описывающей при реальных значениях параметров окисление метана на промышленном никелевом катализаторе. Результаты, представленные на рис. 7, демонстрируют, что экспериментально такие колебания могут наблюдаться только при малых временах контакта в условиях, когда образуются продукты парциального окисления. Именно эти условия представляют значительный интерес при проведении реакции окисления метана на промышленных катализаторах [25].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термокинетические колебания в реакции окисления метана на никеле могут возникать при реальных значениях параметров при малых временах контакта. Механизм возникновения данных колебаний обусловлен периодической блокировкой поверхности никеля углеродом и ее последующей очисткой за счет удаления углерода с поверхности катализатора.

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. *Slinko M.M., Jaeger N.* Appendix-Oscillatory Heterogeneous Catalytic Systems // *Catal. Today.* 2005. V. 105. P. I–II.
2. *Слинько М.М., Макеев А.Г.* // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 4. С. 1.
3. *Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Korchak V.N., Aptekar E.L.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 304. P. 21.
4. *Zhang X., Hayward D.O., Mingos D.M.P.* // *Catal. Lett.* 2003. V. 86. P. 235.
5. *Zhang X., Hayward D.O., Mingos D.M.P.* // *Catal. Lett.* 2002. V. 83 P. 149.
6. *Сараев А.А., Косолобов С.С., Каичев В.В., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56. № 5. С. 606
7. *Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Kaichev V.V., Shmakov A.N., Bukhtiyarov V.I.* // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 1646.
8. *Hu Y.H., Ruckenstein E.* // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. P. 10568.
9. *Jin R., Chen Y., Li W., Cui W., Ji Y., Yu C., Jiang Y.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. V. 201. P. 71.
10. *Slinko M.M., Korchak V.N., Peskov N.V.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 303. P. 258.
11. *Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Gorenberg A.Ya., Korchak V.N.* // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. P. 2664.
12. *Lashina E.A., Kaichev V.V., Saraev A.A., Ustugov V.V., Chumakova N.A., Chumakov G.A., Bukhtiyarov V.I.* // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. P. 6874.
13. *Delgado K.H., Maier L., Tischer S., Zellner A., Stotz H., Deutschmann O.* // *Catalysts.* 2015. V. 5. P. 871.
14. *Шусторович Е.М., Зейгарник А.В.* // *Ж. Физ. Химии.* 2006. Т. 80. С. 8.
15. *Sault A.G., Goodman D.W.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 7232.
16. *Stuckless J.T., Wartnaby C.E., Al-Sarraf N., Dixon-Warren St.J.B., Kovar M., King D.A.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 2012.
17. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва: Наука, 1967.
18. *Gray P., Scott S.K.* Chemical Oscillations and Instabilities: Nonlinear Chemical Kinetics. Oxford: Oxford University Press, 1990.
19. *Chang M., Schmitz R.A.* // *Chem. Eng. Sci.* 1975. V. 30. P. 21.
20. *Слинько М.Г.* // *Кинетика и Катализ,* 1960. Т. 1. С. 153.
21. *Ray W.H., Hastings S.P.* // *Chem. Eng. Sci.* 1980. V. 35. P. 589.

22. *Slinko M.M., Jaeger N.I.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 86. P. 1.
23. *Wicke E., Kummann P., Keil W., Schiefler J.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 315.
24. *Schüth F., Song X., Schmidt L.D., Wicke E.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 92. P. 745.
25. *Hickman D.A., Schmidt L.D.* // J. Catal. 1992. V. 138. P. 267.

On the Possibility of Thermokinetic Oscillations in the Reaction of Methane Oxidation on Nickel

N. V. Peskov¹ and M. M. Slinko^{2, *}

¹*Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Faculty of Computational Mathematics and Cybernetics, Leninskie Gory, Moscow, 119992 Russia*

²*Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Kosygin str., 4, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: slinko@polymer.chph.ras.ru*

The paper demonstrates the possibility of occurrence of thermokinetic oscillations during the methane oxidation on a nickel industrial catalyst at real values of the parameters. It is shown that reaction rate oscillations can originate under the conditions of short contact times and in the region where periodic oxidation–reduction processes do not occur. The origin of these thermokinetic oscillations is the periodic blocking of the surface with carbon and its cleaning by removing carbon from the catalyst surface.

Ключевые слова: thermokinetic oscillations, mathematical modeling, bifurcation analysis, methane oxidation, Ni

УДК 544.4:544.478:665.65

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫЕ 2D-СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТЫ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

© 2023 г. М. Р. Аглиуллин^{а, *}, Д. В. Серебренников^а, Л. М. Халилов^а, З. Р. Файзуллина^б, И. Н. Павлова^а, Б. И. Кутепов^{а, б}

^аИнститут нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, просп. Октября, 141, Уфа, 450075 Россия

^бУфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, 450064 Россия

*e-mail: maratradikovich@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

В работе с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), адсорбции–десорбции N_2 и ИК-спектроскопии с адсорбцией пиридина изучена кристаллизация молекулярного сита SAPO-41 из гелей, содержащих слоистые 2D-силикоалюмофосфаты с различным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (от 0.1 до 0.3). Установлено влияние наличия слоистых фаз в гелях на химический и фазовый состав, кислотные свойства, а также характеристики пористой структуры продуктов их кристаллизации. Предложен способ синтеза SAPO-41 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности. Исследованы каталитические свойства в гидроизомеризации *n*-гексадекана приготовленных на основе полученных молекулярных сит Pt-содержащих каталитических систем.

Ключевые слова: силикоалюмофосфаты, гели, кристаллизация, SAPO-41

DOI: 10.31857/S0453881123030012, **EDN:** FXGWYR

ВВЕДЕНИЕ

Каталитические системы на основе силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-*n* находят все более широкое применение в промышленных процессах нефтехимии и нефтепереработки [1]. На основе молекулярного сита SAPO-34 создан катализатор и промышленный процесс синтеза низших олефинов из метанола (МТО) [2], с использованием молекулярного сита SAPO-11 – бифункциональный катализатор гидроизомеризации *n*-парафинов масляных и дизельных фракций [3, 4].

Впервые о синтезе молекулярных сит SAPO-*n* было сообщено в 1984 г. сотрудниками “Union

Carbide” Wilson и соавторами [5]. Структура SAPO-*n* состоит из тетраэдров AlO_4 , PO_4 и SiO_4 , связанных через общие атомы кислорода. SAPO-*n* характеризуются большим разнообразием структур, отличающихся как размером пор (SAPO-34 $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$, SAPO-5 $7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$, VPI-5 $12.7 \times 12.7 \text{ \AA}$), так и организацией канальной системы в пространстве (1D-SAPO-11, 2D-SAPO-40, 3D-SAPO-37) [6].

Бренстедовские (БКЦ) и Льюисовские (ЛКЦ) кислотные центры в молекулярных ситах SAPO-*n* формируются в результате внедрения атомов Si в алюмофосфатную решетку в процессе кристаллизации. Следует отметить, что в SAPO-*n* сила БКЦ меньше, чем в алюмосиликатных цеолитах. Такие кислотные центры принято называть “умеренными”. Их наличие обеспечивает более высокую селективность молекулярных сит SAPO-*n* в процессе МТО и гидроизомеризации *n*-парафинов дизельных и масляных нефтяных фракций, чем алюмосиликатных цеолитов с близкой пористой структурой.

Среди большого разнообразия SAPO-*n* особый интерес вызывают молекулярные сита SAPO-11 (структурный тип AEL) и SAPO-41 (структурный тип AFO) из-за одномерной ка-

Сокращение и обозначения: SAPO-*n* – силикоалюмофосфатные молекулярные сита; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; КР – спектроскопия комбинационного рассеяния; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; БКЦ – Бренстедовский кислотный центр; ЛКЦ – Льюисовский кислотный центр; МТО – синтез низших олефинов из метанола; SDA – вторичный амин; DPA – ди-*n*-пропиламин; SBU – вторичные структурные единицы; п. п. – полоса поглощения; $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера; $V_{\text{микро}}$ – объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор.

нальной структуры с эллиптическими порами размером $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ и $4.3 \times 7.0 \text{ \AA}$ соответственно. Бифункциональные катализаторы на основе молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41 являются одними из наиболее селективных в гидроизомеризации *n*-парафинов дизельных и масляных фракций [4, 7–13]. Благодаря их одномерной канальной структуре и среднему размеру пор $\sim 5 \text{ \AA}$ при изомеризации *n*-парафинов образуются в основном моно- и диметилзамещенные изомеры, значительно снижается доля продуктов реакции гидрокрекинга, протекание которой характерно для триметилзамещенных парафинов.

Большинство публикаций посвящено синтезу молекулярного сита SAPO-11, что отображено в обзоре [10]. Сведений о синтезе и применении молекулярного сита SAPO-41 намного меньше. Основная причина заключается в сложности получения SAPO-41 высокой фазовой чистоты. Так, для приготовления молекулярного сита SAPO-41 высокой фазовой чистоты использовали в качестве источника фосфора фосфористую кислоту H_3PO_3 [14]. В этом случае формировались сферические сростки кристаллов размером $\sim 2 \text{ мкм}$. Также для этих целей был предложен способ, предусматривающий кристаллизацию при мольных соотношениях $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходных реакционных гелях от 3 до 4, где SDA – вторичный амин (ди-*n*-пропиламин, ди-*n*-бутиламин) [15, 16]. Описана кристаллизация молекулярного сита SAPO-41 в следующих двухфазных системах: вода–гексанол и вода–толуол в присутствии ПАВ [17, 18]. Их применение позволило в первом случае получить образцы молекулярного сита SAPO-41 высокой фазовой чистоты с кристаллами размером $\sim 0.5 \text{ мкм}$, во втором – образцы SAPO-41 высокой фазовой чистоты в виде тонких пластин размером от 1 до 5 мкм и толщиной $\sim 0.1 \text{ мкм}$. Во всех указанных работах кристаллизация молекулярного сита SAPO-41 высокой фазовой чистоты была возможна или при мольных соотношениях $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 3 до 4, или в двухфазных системах с использованием ПАВ, что существенно усложняет синтез и затрудняет его реализацию в промышленном масштабе.

При кристаллизации молекулярных сит AlPO-11 и SAPO-11 возможно формирование промежуточной 2D-слоистой фазы, включающей структурные элементы, которые также присутствуют в кристаллических структурах указанных выше молекулярных сит [19, 20]. Ранее нами было обнаружено, что при кристаллизации гелей с соотношением $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.5$, содержащих слоистые силикоалюмофосфаты, образуются кристаллические продукты, состоящие из смеси молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41 [21]. Поэтому мы предположили, что использование гелей, в которых находятся слоистые силикоалюмофосфаты с различ-

ным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, позволит при более высоких соотношениях $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$ в реакционной смеси кристаллизовать молекулярные сита SAPO-41 высокой фазовой чистоты, которые будут отличаться друг от друга морфологией и дисперсностью кристаллов, характеристиками пористой структуры и кислотными свойствами.

Целью настоящего исследования является выяснение химического и фазового составов, кислотных свойств, а также характеристик пористой структуры продуктов кристаллизации при 200°C в течение 24 ч гелей, содержащих слоистые силикоалюмофосфаты, с мольными соотношениями компонентов: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.1–0.3)\text{SiO}_2 \cdot 2.0\text{DPA} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, а также изучение каталитических свойств в гидроизомеризации *n*-гексадекана приготавленных на основе полученных молекулярных сит Pt-содержащих каталитических систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Гели, содержащие слоистые 2D силикоалюмофосфаты, готовили с использованием H_3PO_4 (85%, ООО “Компонент Реактив”), AlOOH (бемит, “Sasol SB”, 78% Al_2O_3), золя SiO_2 , полученного золь-гель методом [22], и ди-*n*-пропиламина (DPA, 99%, “Acros Organics”) из реакционных смесей с мольными соотношениями компонентов $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.1–0.3)\text{SiO}_2 \cdot 2.0\text{DPA} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ по следующей методике: при комнатной температуре к 10.0 г ортофосфорной кислоты последовательно добавляли 15.0 г дистиллированной воды, 5.6 г AlOOH , 8.7 г ди-*n*-пропиламина и интенсивно перемешивали в течение 1 ч. В полученный алюмофосфатный гель приливали расчетное количество золя SiO_2 и повторно перемешивали 1 ч, затем выдерживали при 140°C в течение 24 ч. Приготовленные по такой методике гели с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1, 0.2 и 0.3, обозначены как SAPO-2D-0.1, SAPO-2D-0.2 и SAPO-2D-0.3 соответственно. Для сравнения получен образец геля с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.2$, который не подвергали старению при 140°C , он обозначен как SAPO-0.2. Все гели кристаллизовали при 200°C в течение 24 ч, условия определены ранее [23, 24]. Образцы молекулярных сит промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, центрифугировали и сушили при 100°C в течение 24 ч. Синтезированный кристаллизацией геля SAPO-0.2 образец силикоалюмофосфата обозначен как SAPO-11/41-0.2. Образцы молекулярных сит, приготавленные из гелей, содержащих слоистые фазы с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1$; 0.2 и 0.3, обозначены как SAPO-41(0.1), SAPO-41(0.2) и SAPO-11/41-0.3 соответственно.

Для нанесения ~ 0.5 мас. % Pt на образцы молекулярных сит SAPO-41(0.1), SAPO-41(0.2) и SAPO-11/41-0.3 их предварительно прокаливали при 600°C в течение 6 ч в атмосфере воздуха и пропитывали по влагоемкости водным раствором $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, затем сушили при 100°C и прокаливали при 550°C в течение 24 и 5 ч соответственно. Приготовленные порошкообразные образцы таблетировали, затем из них получали фракцию от 0.2 до 0.5 мкм.

Методы анализа материалов

Химический состав силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их кристаллизации определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX-7000P (“Shimadzu”, Япония).

Рентгенограммы порошкообразных непрокаленных образцов SAPO-41 записывали на дифрактометре XRD-7000 (“Shimadzu”, Япония) в CuK_α -излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 5° до 40° с шагом $1^\circ/\text{мин}$. Фазовый анализ полученных рентгенограмм проводили с привлечением базы данных PDF 2. Кристалличность исследованных образцов оценивали по содержанию аморфного материала, рассчитанного по площади галло на рентгенограммах.

Рамановские спектры исследуемых образцов снимали на Фурье-спектрометре FT-Raman NXR 9650 (“Nicolet”, Бельгия) в области $70\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} .

Микроструктуру слоистых силикоалюмофосфатов изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе HT 7700 (“Hitachi”, Япония). Изображения были записаны в световом поле при ускоряющем напряжении 100 кВ .

Морфологию и размер кристаллов молекулярных сит исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Regulus SU8220 (“Hitachi”, Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ .

Удельную поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{БЭТ}}$), объем микро- ($V_{\text{микро}}$) и мезопор ($V_{\text{мезо}}$) измеряли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на сорбтометре Nova 1200e (“Quantachrome”, США). Удельную поверхность рассчитывали методом многоточечной БЭТ. Объем мезопор в присутствии мезопор оценивали методом t -Plot. Распределение пор по размеру находили по модели Баррета–Джойнера–Халенды (ВНН) по ветви десорбции.

Спектры адсорбированного пиридина регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex-

70V (“Bruker”, Германия). Спектры записывали с разрешением 4 см^{-1} в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Диаметр таблетки для регистрации ИК-спектров составлял 10 мм . Адсорбцию пиридина проводили при 150°C в течение 30 мин, затем физически адсорбированный пиридин удаляли вакуумированием при 150°C в течение 30 мин. Количественную оценку Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) осуществляли путем интегрирования пика при 1545 см^{-1} , Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) — при 1454 см^{-1} , исходя из известных в литературе интегральных молярных коэффициентов экстинкции пиридина для центров каждого типа [25].

Методика исследования каталитических свойств образцов в гидроизомеризации n -гексадекана

Гидроизомеризацию n -гексадекана ($n\text{-C}_{16}$, “Merck”, 99%) изучали в проточном реакторе при 300°C , 1.0 МПа , молярном соотношении $\text{H}_2/n\text{-C}_{16} = 10$ и весовой скорости подачи 2 ч^{-1} . Перед проведением реакции катализатор восстанавливали в токе водорода при 400°C и 1.0 МПа в течение 5 ч. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе HRGC 5300 Mega Series (“Carlo Erba”, Италия) с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонка 50 м , SE-30). Продукты идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии (прибор фирмы “Shimadzu” (Япония), хроматограф которого снабжен колонкой DB-5ms длиной 50 м).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы высушенного геля SAPO-0.2 и геля с молярным соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.2$ после выдержки при 140°C . Видно, что гель SAPO-0.2 представляет собой смесь фаз фосфата ди- n -пропиламина и нерастворенного бемита. По данным ЯМР ВМУ ^{27}Al и ^{31}P в нем также содержится аморфный силикоалюмофосфат [26]. Аналогичные фазы наблюдаются и в гелях с молярными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1 и 0.3. При 140°C происходит взаимодействие фосфата ди- n -пропиламина с нерастворенным бемитом и аморфным силикоалюмофосфатом с формированием слоистого силикоалюмофосфата (SAPO-2D(0.2)), на рентгенограммах которого видны интенсивные сигналы при 6.5° и $8.0^\circ 2\theta$. Кроме них наблюдаются слабые сигналы при 13.4° , 19.6° , 20.5° , 22.1° , 22.8° , 25.0° , $26.6^\circ 2\theta$ неустановленных фаз. Аналогичные фазы обнаружены и в образцах SAPO-2D-0.1 и SAPO-2D-0.3. В работах [19, 20] было показано, что слоистый силикоалюмофосфат является упорядоченным только вдоль направления плоскости $a\text{--}b$ и представляет собой тонкие 2D-пласти-

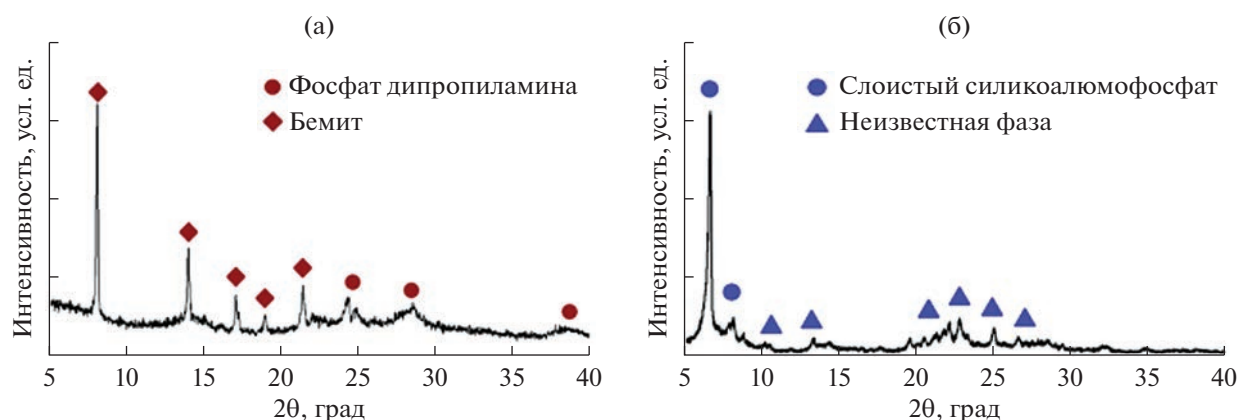


Рис. 1. Рентгенограммы высушенных гелей: SAPO-0.2 (а) и SAPO-2D(0.2) (б).

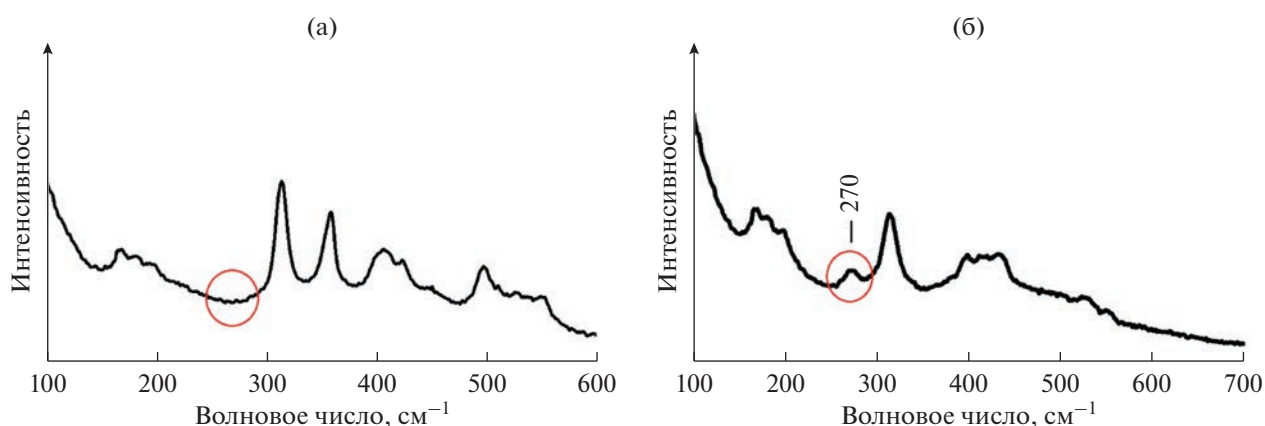


Рис. 2. Рамановские спектры высушенных гелей: SAPO-0.2 (а) и SAPO-2D(0.2) (б).

ны, связанные слабыми силами Ван-дер-Ваальса. По данным РФА межплоскостное расстояние (d), характерное для наблюдаемых при 6.2° ($d = 14.0 \text{ \AA}$) и 8.0° 2θ ($d = 11.0 \text{ \AA}$) пиков, в слоистых фазах близко к 6.5° 2θ ($d \approx 13.6 \text{ \AA}$) для теоретической плоскости (100) и 8.1° 2θ ($d \approx 10.9 \text{ \AA}$) для теоретической плоскости (110) структуры AEL (AlPO-11 и SAPO-11), что говорит о наличии одинаковых структурных фрагментов в полученных слоистых силикоалюмофосфатах молекулярных ситах SAPO-11 и SAPO-41.

На рис. 2 приведены рамановские спектры исследуемых образцов. Видно, что в спектре геля, выдержанного при 140°C , наблюдается полоса при 270 см^{-1} , которую относят к колебаниям в 10-членных каналах молекулярных сит [19, 20], аналогичные полосы наблюдаются для всех образцов со слоистой структурой. В исходных гелях данная полоса отсутствует. Наличие в спектрах полосы при 270 см^{-1} позволяет предположить, что в образцах гелей, содержащих слоистые силикоалюмофосфаты, имеются вторичные структурные единицы (SBU), которые характерны

для кристаллической структуры молекулярного сита SAPO-41.

На всех снимках ПЭМ гелей (рис. 3), выдержанных при 140°C , наблюдаются участки слоистых материалов, которые сформированы из тонких пластин и внешне похожи на склеенную в несколько слоев бумагу. Размеры пластин составляют от 500 до 1000 нм.

Таким образом, в реакционных смесях, выдержанных при 140°C , присутствуют слоистые материалы, содержащие вторичные структурные единицы (SBU), которые характерны также для кристаллической структуры молекулярного сита SAPO-41.

На рис. 4 приведены рентгенограммы продуктов кристаллизации при 200°C геля SAPO-0.2 и гелей с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1, 0.2 и 0.3, после выдержки при 140°C . Видно, что на рентгенограммах образцов, полученных кристаллизацией гелей, включающих слоистые силикоалюмофосфаты с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1 и 0.2, имеются пики, характерные для силикоалюмофосфа-

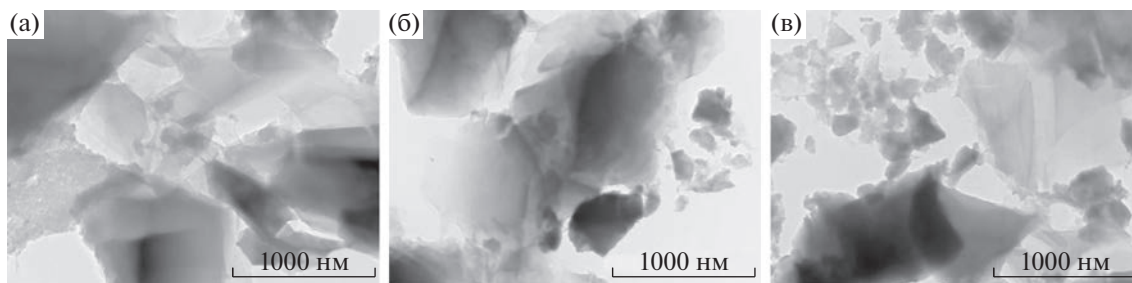


Рис. 3. Снимки ПЭМ гелей: SAPO-2D-0.1 (а); SAPO-2D-0.2 (б); SAPO-2D-0.3 (в).

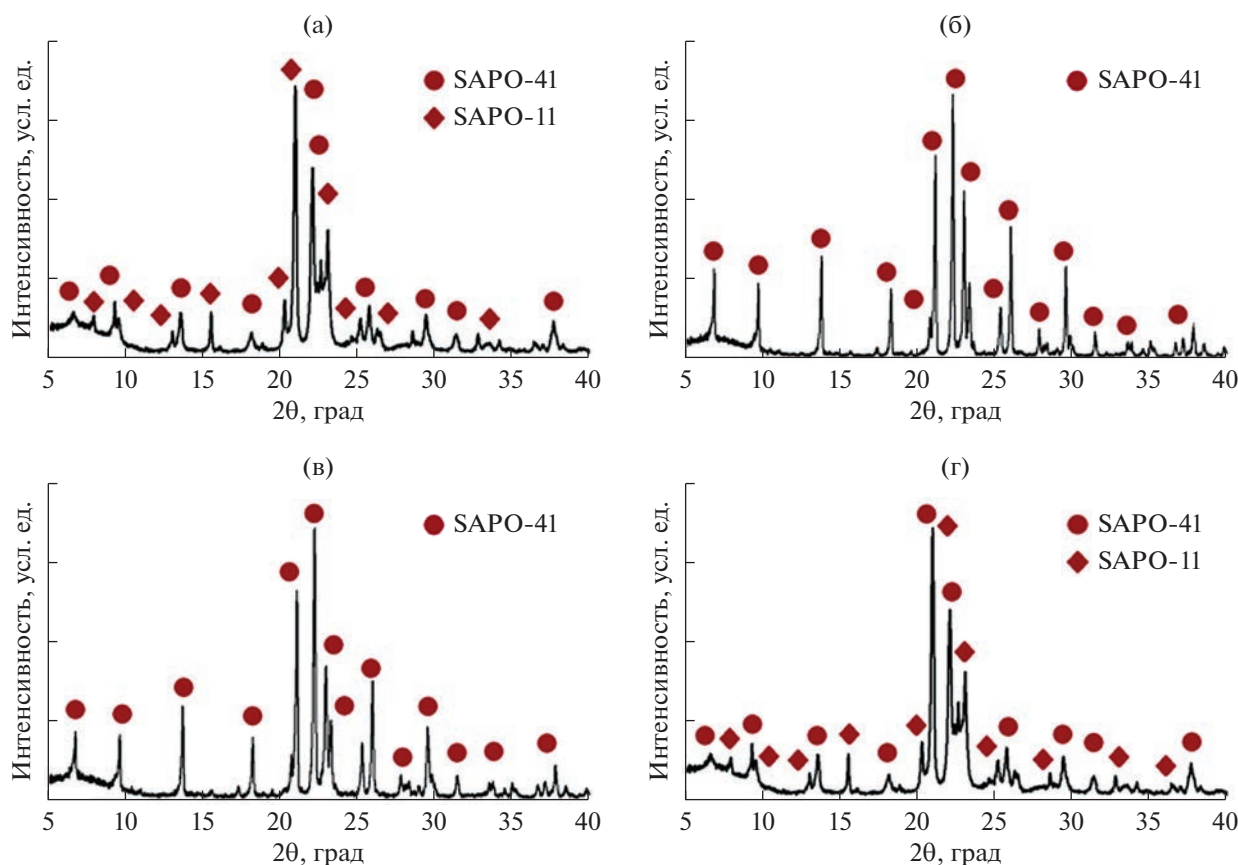


Рис. 4. Рентгенограммы молекулярных сит: SAPO-11/41-0.2 (а); SAPO-41(0.1) (б); SAPO-41(0.2) (в); SAPO-41(0.3) (г).

та SAPO-41 высокой фазовой чистоты с кристаллическостью не ниже 90%. На рентгенограммах образцов, приготовленных кристаллизацией геля SAPO-0.2 и геля, содержащего слоистый силикоалюмофосфат с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$ (SAPO-2D(0.3)), наблюдаются пики, характерные как для фазы SAPO-41, так и для фазы SAPO-11.

Таким образом, образцы SAPO-41 высокой фазовой чистоты кристаллизуются только после выдержки при 140°C силикоалюмофосфатных гелей с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1$

и 0.2. Кристаллизация реакционных гелей, не включающих слоистых силикоалюмофосфатов, приводит к формированию смеси фаз молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41.

Известно, что кислотные свойства молекулярных сит SAPO-*n* зависят от количества кремния в их кристаллической решетке. В табл. 1 приведены химические составы исходных гелей с различным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до и после выдержки при 140°C и продуктов их кристаллизации. Видно, что в гелях доля кремния выше, чем в продуктах кристаллизации. Полученные резуль-

Таблица 1. Химический состав силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их кристаллизации

Образец	Химический состав исходного геля, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$	Образец	Химический состав молекулярного сита, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$
SAPO-0.2	1.00 : 1.00 : 0.20	SAPO-11/41-0.2	1.00 : 0.99 : 0.14
SAPO-2D(0.1)	1.00 : 1.00 : 0.11	SAPO-41(0.1)	1.00 : 0.97 : 0.07
SAPO-2D(0.2)	1.00 : 1.00 : 0.19	SAPO-41(0.2)	1.00 : 0.92 : 0.17
SAPO-2D(0.3)	1.00 : 1.00 : 0.30	SAPO-41(0.3)	1.00 : 0.91 : 0.19

таты объясняются тем, что атомы кремния не полностью внедряются в кристаллическую решетку молекулярного сита и частично остаются в маточном растворе. Поэтому в образцах молекулярных сит, приготовленных из гелей с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.2$ и 0.3 , содержания кремния близки.

На рис. 5 приведены снимки СЭМ кристаллических молекулярных сит. Видно, что кристаллы образца SAPO-41 высокой степени кристалличности представляют собой восьмигранные призмы. Повышение мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционном геле с 0.1 до 0.2 не приводит к изменению размеров формирующихся кристаллов. В образце SAPO-41(0.2) присутствуют внутрикристаллические поры. По-видимому, повышение количества кремния в решетке SAPO-41 способствует образованию различных дефектов, которые нарушают рост кристаллов, и формируется вторичная пористая структура. Кристаллы образца SAPO-11/41-0.2, полученного из геля с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.2$, содержащие смесь молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41, имеют вид цилиндров размером 1–3 мкм, состоящих из тонких пластин (рис. 5г). Кристаллы образца SAPO-41(0.3), приготовленного из геля с предварительной выдержкой при 140°C и мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$, также состоят из смеси молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41. Они представляют собой сростки кубических кристаллов размером 300–

500 нм. Таким образом, регулируя мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в гелях, содержащих слоистые силикоалюмофосфаты, можно управлять морфологией молекулярных сит SAPO-41, а в случае смеси молекулярных сит SAPO-11 и SAPO-41 — получать нанокристаллические структуры.

На рис. 6 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота, распределение пор по размеру, а в табл. 2 — характеристики пористой структуры образцов кристаллических силикоалюмофосфатов. Видно, что для образцов молекулярных сит SAPO-11/41, SAPO-41(0.2) и SAPO-41(0.3) наблюдаются изотермы с петлей гистерезиса, близкие к IV-му типу, типичные для микро-мезопористых материалов. Указанные образцы имеют широкое распределение мезопор по размеру от 2 до 20 нм, которые формируются в междокристаллическом пространстве (рис. 5). Для образца SAPO-41(0.1) получена изотерма I-го типа без петли гистерезиса, такой тип изотерм характерен для микропористых материалов. Образец SAPO-41(0.3) отличается наибольшей удельной поверхностью и объемом мезопор. Такие результаты объясняются тем, что его вторичная пористая структура представляет собой пустоты между кристаллами размерами от 300 до 500 нм.

На рис. 7 приведен ИК-спектр адсорбированного пиридина для образца SAPO-41(0.2), а в табл. 3 — расчетные значения концентраций кислотных центров для образцов силикоалюмофос-

Таблица 2. Характеристики пористой структуры силикоалюмофосфатных молекулярных сит

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{вн}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
SAPO-11/41-0.2	242	127	0.067	0.13
SAPO-41(0.1)	206	38	0.077	0.02
SAPO-11(0.2)	200	62	0.070	0.21
SAPO-41(0.3)	247	118	0.070	0.27

Условные обозначения: $S_{\text{БЭТ}}$ — удельная поверхность по БЭТ; $S_{\text{вн}}$ — удельная внешняя поверхность; $V_{\text{микро}}$ — удельный объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ — удельный объем мезопор.

Таблица 3. Кислотные свойства силикоалюмофосфатных молекулярных сит по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Образец	Концентрация БКЦ, мкмоль/г	Концентрация ЛКЦ, мкмоль/г
SAPO-11/41-0.2	124	37
SAPO-41(0.1)	111	28
SAPO-41(0.2)	115	29
SAPO-41(0.3)	132	39

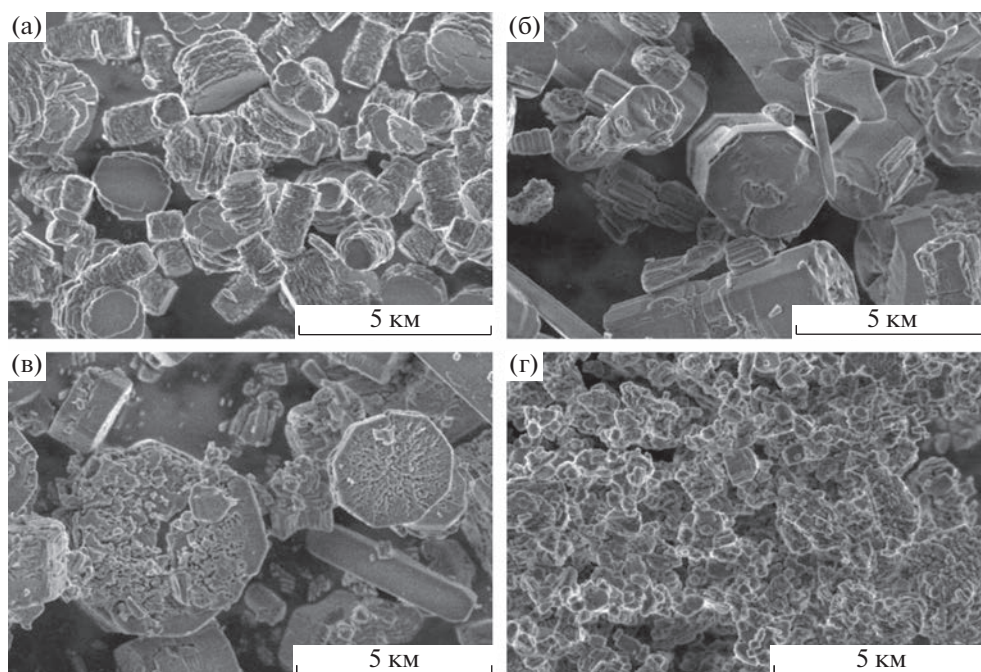


Рис. 5. Снимки СЭМ силикоалюмофосфатных молекулярных сит: SAPO-11/41-0.2 (а); SAPO-41(0.1) (б); SAPO-41(0.2) (в); SAPO-41(0.3) (г).

фатных молекулярных сит. Для SAPO-41 наблюдаются полосы поглощения (п. п.) при 1545 и 1455 см^{-1} , которые относятся к пиридину, адсорбированному на Бренстедовских и Льюисовских кислотных центрах соответственно [20]. Полосу поглощения при 1490 см^{-1} принято относить к пиридину, адсорбированному на обоих типах центров молекулярного сита, аналогичные полосы поглощения зафиксированы и для других образцов. С ростом соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в гелях, содержащих слоистые фазы, отмечается рост концентраций обоих типов кислотных центров в образцах молекулярных сит. Следует отметить, что включающий смесь молекулярных сит обра-

зец SAPO-11/41(0.2) обладает повышенной концентрацией кислотных центров по сравнению с SAPO-41(0.2) высокой фазовой чистоты несмотря на близкое количество кремния. Полученные результаты обусловлены более развитой вторичной пористой структурой у образца SAPO-11/41(0.2), которая обеспечивает более эффективный доступ молекул пиридина к кислотным центрам. SAPO-41(0.2) и SAPO-41(0.3) характеризуются близким содержанием кремния, однако у последнего образца концентрация кислотных центров больше также из-за лучшей их доступности благодаря иерархической пористой структуре.

Таблица 4. Результаты гидроизомеризации *n*-гексадекана при 300°C на Pt-содержащих образцах силикоалюмофосфатных молекулярных сит

Показатели		Pt/SAPO-11/41(0.2)	Pt/SAPO-41(0.2)
Конверсия <i>n</i> -C ₁₆ , %		43	54
Селективность Σi -C ₁₆ , %		75	88
Выход Σi -C ₁₆ , %		32	47
Состав продуктов реакции, %	2-MeC ₁₅ , %	19	21
	3-MeC ₁₅ , %	16	17
	4-MeC ₁₅ , %	13	14
	5,6-MeC ₁₅ , %	13	20
	ди-MeC ₁₄ + три-MeC ₁₄ , %	14	16
	$\Sigma \text{C}_6\text{--C}_8$, %	25	12

Условные обозначения: Σi -C₁₆ — сумма изомеров C₁₆; $\Sigma \text{C}_6\text{--C}_8$ — продукты крекинга.

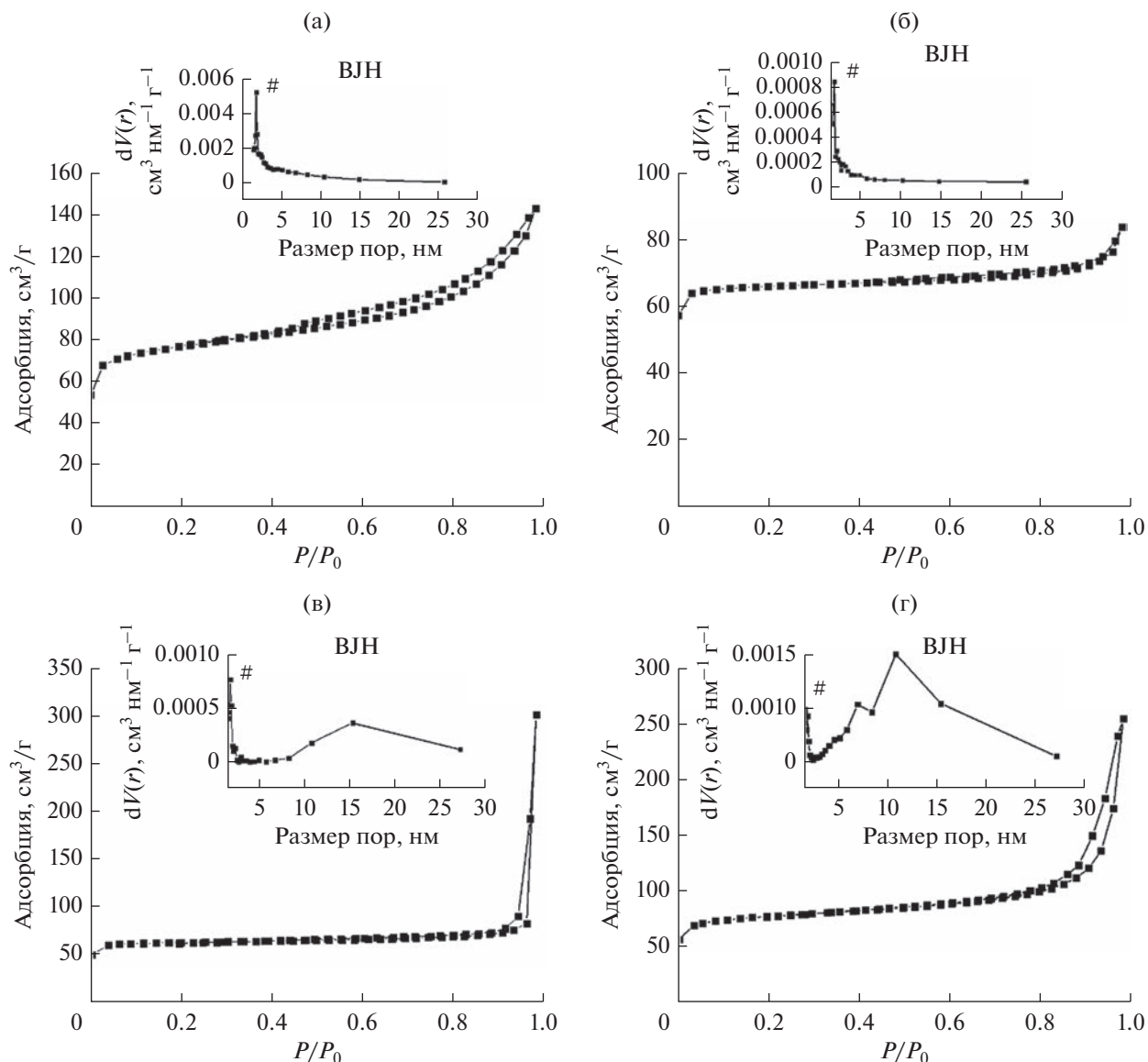


Рис. 6. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размеру силикоалюмофосфатных молекулярных сит: SAPO-11/41-0.2 (а); SAPO-41-0.1(б); SAPO-41-0.2 (в); SAPO-41(0.3) (г).

Известно [27, 28], что при гидроизомеризации *n*-гексадекана каталитические свойства силикоалюмофосфатных молекулярных сит, в состав которых входит не менее 0.5 мас. % Pt, главным образом зависят от свойств кислотного носителя. В табл. 4 приведены результаты гидроизомеризации *n*-гексадекана на образцах Pt/SAPO-11/41(0.2), Pt/SAPO-41(0.2). Видно, что основными продуктами его превращения являются монометилзамещенные изомеры *n*-гексадекана, среди которых большая часть приходится на 2-монометилпентадеканы (2-MeC₁₅), 3-монометилпентадеканы (3-MeC₁₅) и 4-монометилпентадеканы (4-MeC₁₅). Преимущественное образование таких продуктов обусловлено молекулярно-ситовым эф-

фектом микропористой структурой кислотного носителя [7, 8]. Кроме указанных соединений образуются ди- и триметилизомеры *n*-гексадекана. Среди продуктов крекинга основные – это углеводороды C₆–C₈. Для образца Pt/SAPO-41(0.2) наблюдаются повышенные значения конверсии *n*-гексадекана и селективности по изомерам C₁₆ по сравнению с Pt/SAPO-11/41(0.2). Полученные результаты объясняются более развитой вторичной пористой структурой (объем мезопор) у образца Pt/SAPO-41(0.2), которая обеспечивает лучшую диффузию продуктов реакции, при этом снижается вероятность побочной реакции крекинга из-за уменьшения времени их пребывания в каналах. Кроме того, SAPO-41 по сравнению с SAPO-11 характе-

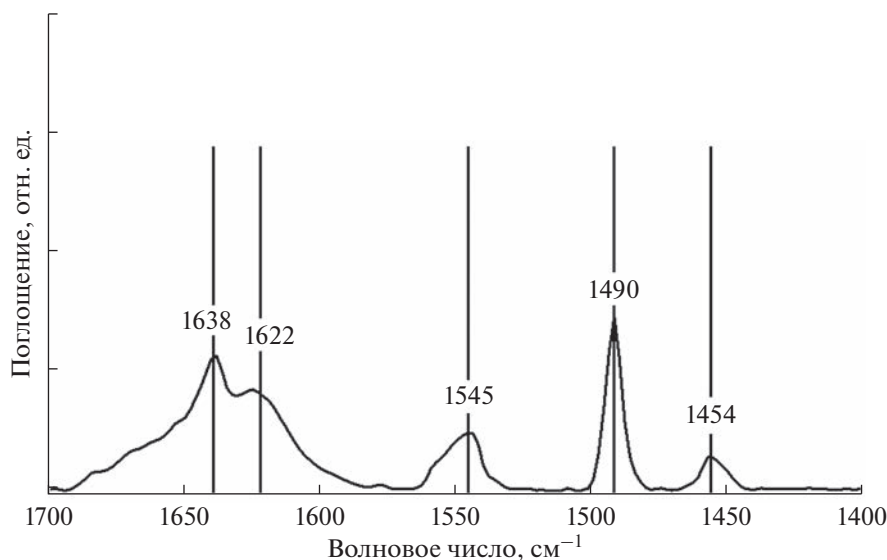


Рис. 7. ИК-спектр адсорбированного пиридина силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-41 (образец SAPO-41-0.2).

ризуется чуть большим размером входных окон, что также положительно влияет на диффузию продуктов реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в результате старения при 140°C в течение 24 ч гелей состава $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.1-0.3)\text{SiO}_2 \cdot 2.0\text{DPA} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ в них формируются слоистые силикоалюмофосфаты с размером пластин от 500 до 1000 нм, которые содержат 10-ти членные кольцевые структуры.

Показано, что при кристаллизации силикоалюмофосфатных гелей, содержащих слоистые силикоалюмофосфаты с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1 и 0.2, при 200°C в течение 24 ч формируется молекулярное сито SAPO-41 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, а при мольном соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$ – смесь фаз SAPO-11 и SAPO-41.

Обнаружено влияние мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в слоистых 2D-силикоалюмофосфатах на морфологию и вторичную пористую структуру образующихся кристаллов молекулярных сит. Образцы SAPO-41, полученные при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 0.1 до 0.2, представляют собой восьмигранные призмы с размером кристаллов ~5 мкм. SAPO-41(0.1) характеризуется микропористой структурой с $S_{\text{БЭТ}} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\text{микро}} = 0.077 \text{ см}^3/\text{г}$. Образец SAPO-41(0.2) обладает микро-мезопористой структурой с $S_{\text{БЭТ}} = 206 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\text{мезо}} = 0.21 \text{ см}^3/\text{г}$. Кристаллы образца SAPO-41(0.3), представляющего собой смесь фаз SAPO-11 и SAPO-41, имеют кубическую форму размером от 300 до 500 нм и

иерархическую пористую структуру ($S_{\text{БЭТ}} = 247 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{мезо}} = 0.27 \text{ см}^3/\text{г}$).

Показана высокая активность и селективность в гидроизомеризации *n*-гексадекана бифункциональной каталитической системы, в которой 0.5 мас. % Pt нанесено на молекулярное сито SAPO-41 с иерархической пористой структурой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00013, <https://rscf.ru/project/21-73-00013/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matthew E. // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 9758.
2. Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 1922.
3. Miller S.J. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 2319.
4. Yadav R., Sakthivel A. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 481. P. 143.
5. Lok B.M., Messina C.A., Patton R.L., Gajek R.T., Cannan T.R., Flanigen E.M. US Patent No. 4440871, 1984.
6. Database of Zeolite Structure. Zeolite Framework Types, IZA-SC. Structure Commission of the International Zeolite Association, 2017.
7. Deldari H. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 293. P. 1.
8. Wang W., Liu Ch.-J., Wu W. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 4162.

9. Gerasimov D.N., Kashin E.V., Pigoleva I.V., Maslov I.A., Fadeev V.V., Zaglyadova S.V. // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. № 4. P. 3492.
10. Аглиуллин М.Р., Кутенов Б.И., Остроумова В.А., Максимов А.Л. // *Современные молекулярные сита*. 2021. Т. 3. № 2. С. 29.
11. Ren X.T., Li N., Cao J.-Q., Wang Z.-Y., Liu S.-Y., Xiang S.-H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 298. P. 144.
12. Nghiem V.T., Sapaly G., Mériaudeau P., Naccache C. // *Top. Catal.* 2001. V. 14. P. 131.
13. Mériaudeau P., Tuan V.A., Nghiem V.T., Lai S.Y., Hung L.N., Naccache C. // *J. Catal.* 1997. V. 169. P. 55.
14. Ma Y., Li N., Guan N., Xiang S. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. V. 142. P. 680.
15. Wei X., Kikhtyanin O.V., Parmon V.N., Wu W., Bai X., Zhang J., Xiao L., Su X., Zhang Y. // *J. Porous Mater.* 2018. V. 25. № 1. P. 235.
16. Prakash A.M., Satyanarayana V.V., Chilukuri R.P., Bagwe, Ashtekar S., Chakrabarty D.K. // *Micropor. Mater.* 1996. V. 6. P. 89.
17. Mériaudeau P., Tuan V.A., Lefebvre F., Nghiem V.T., Naccache C. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1998. V. 26. P. 161.
18. Zhao X., Liu W., Wang J., Yang W., Zhu X., Zhu K. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 602. P. 117738.
19. Chen Z., Song W., Zhu S., Lai W., Yi X., Fang W. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 4656.
20. Chen B., Huang Y. // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 15236.
21. Agliullin M.R., Yakovenko R.E., Kolyagin Y.G., Serebrennikov D.V., Vildanov F.S., Prosochkina T.R., Kutevov B.I. // *Gels*. 2022. V. 8. P. 142.
22. Agliullin M.R., Kolyagin Yu.G., Serebrennikov D.V., Grigor'eva N.G., Dmitrenok A.S., Maistrenko V.N., Dib E., Mintova S., Kutevov B.I. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 338. P. 111962.
23. Аглиуллин М.Р., Файзуллин А.В., Хазипова А.Н., Кутенов Б.И. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 4. С. 585.
24. Аглиуллин М.Р., Колягин Ю.Г., Файзуллин А.В., Мецзякова Е.С., Кутенов Б.И. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 5. С. 684.
25. Tamura M., Shimizu K.-i., Satsuma A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 433. P. 135.
26. Аглиуллин М.Р., Куватова Р.З., Кутенов Б.И. // *Современные молекулярные сита*. 2020. Т. 2. № 1. С. 66.
27. Höchtel M., Jentys A., Vinek H. // *J. Catal.* 2000. V. 190. № 2. P. 419.
28. Maesen T.L., Schenk M., Vlugt T.J.H., De Jonge J.P., Smit B. // *J. Catal.* 1999. V. 188. № 2. P. 403.

Studying the Properties of Molecular Sites Produced from Gels Containing Layered 2D Silicoalumophosphates with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratio

M. R. Agliullin¹*, D. V. Serebrennikov¹, L. M. Khalilov¹, Z. R. Fayzullina²,
I. N. Pavlova¹, and B. I. Kutevov²

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, prosp. Oktyabrya, 141, Ufa, 450075 Russia*

²*Ufa State Petroleum Technological University, ul. Kosmonavtov, 1, Ufa, 450064, Russia*

*e-mail: maratradikivich@mail.ru

Abstract—Crystallization of molecular SAPO-41 sieves from gels containing layered 2D silicoaluminophosphates with various SiO₂/Al₂O₃ molar ratios (from 0.1 to 0.3). The effect of the presence of layered phases in gels on the chemical and phase composition, acid properties, and the characteristics of the porous structure of their crystallization products has been established. A method for the synthesis of SAPO-41 of high phase purity and degree of crystallinity is proposed. The catalytic properties in the hydromethylation of *n*-hexadecane prepared on the basis of the obtained molecular sieves of Pt-containing catalytic systems have been studied.

Keywords: silicoaluminophosphates, gels, crystallization, SAPO-41

УДК 546.98:546.26–162:546.174:544.171.54

СТАБИЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ ПОВЕРХНОСТНЫМ КИСЛОРОДОМ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИОКСИДУ АЗОТА В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ Pd/ВОПГ

© 2023 г. М. Ю. Смирнов^{а, *}, А. В. Калинин^а, В. И. Бухтияров^а

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

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 26.01.2023 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

В работе с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовано влияние предварительной окислительной обработки поверхности носителя на характер взаимодействия NO_2 с модельными системами, приготовленными напылением палладия на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Установлено, что для образцов Pd/ВОПГ с атомным отношением $[\text{O}]/[\text{C}] \leq 0.0035$ наблюдается окисление углеродного носителя с разрушением его структуры на глубину 10–15 графеновых слоев. Частицы палладия остаются при этом в металлическом состоянии и внедряются в приповерхностный слой носителя из-за глубокого окисления прилегающих атомов углерода. При атомном отношении $[\text{O}]/[\text{C}] \approx 0.01–0.02$ направление взаимодействия кардинально изменяется. В таком случае носитель остается стабильным, а частицы палладия окисляются с образованием оксида. Полученный результат объясняет высокую устойчивость нанесенных палладиевых катализаторов, приготовленных с использованием углеродного носителя Сибунит в реакциях окислительного катализа.

Ключевые слова: палладий, высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ), NO_2 , рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

DOI: 10.31857/S0453881123030115, **EDN:** FYGYCW

ВВЕДЕНИЕ

Палладиевые катализаторы, нанесенные на углеродные носители, применяются для проведения селективного гидрирования [1–6], дегидрирования [7], восстановительного дегалогенирования [8], реакции Хека (the Heck reaction) [1, 9], а также для многих других процессов [10], включая электрохимическое окисление в топливных элементах [11–14]. В качестве носителя широко используется технический мезопористый углерод с высокой степенью графитизации – Сибунит [15], который обладает высокой механической прочностью и устойчивостью по отношению к реакционной среде [16–25], в том числе в процессах окислительного катализа [26]. Нами было обнаружено, что углеродный носитель в катализаторах Pd/Сибунит демонстрировал устойчивость при

взаимодействии с NO_2 при температурах от комнатной до 300°C и давлении $10^{-6}–10^{-5}$ мбар [27]. В то же время, в других наших работах было показано, что при этих же давлениях NO_2 в системе Pd/ВОПГ (ВОПГ – высоко ориентированный пиролитический графит) носитель уже при комнатной температуре подвергался интенсивному окислению, приводившему к разрушению структуры 10–15 графеновых слоев и образованию различных поверхностных кислородсодержащих соединений углерода [28, 29]. При этом частицы палладия сохраняли металлическое состояние и внедрялись вглубь графита. Было высказано предположение о том, что устойчивость Сибунита обусловлена присутствием на его поверхности атомов кислорода, которые блокируют места наиболее вероятного инициирования окисления углеродного носителя [27]. В случае исследованной в работах [28, 29] системы Pd/ВОПГ на момент нанесения частиц металла кислород на поверхности графита практически отсутствовал.

Чтобы выяснить, могут ли атомы кислорода участвовать в стабилизации графита по отноше-

Сокращения и обозначения: ВОПГ – высоко ориентированный пиролитический графит; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РЭМ – растровая электронная микроскопия; СТМ – сканирующая туннельная микроскопия; $E_{\text{св}}$ – энергия связи; $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия.

Таблица 1. Список исследованных образцов Pd/ВОПГ с указанием размера частиц палладия d_{Pd} и атомных соотношений [Pd]/[C], [O]/[C], а также условий их приготовления и обработки в NO_2

Образец	[Pd]/[C]	[O]/[C]	d_{Pd} , нм	Длительность бомбардировки носителя ионами Ag^+ , с	Условия модифицирования кислородом	Условия обработки в NO_2 , мбар $\times$ мин
Pd/C	0.0067	0.0004	4 ¹	0	Без обработки в O_2	$10^{-6} \times 60$
Pd/C-A	0.0047	0.0035	3 ¹	10	Без обработки в O_2	$10^{-5} \times 30$
Pd/C(O)	0.0165	0.0093	4–6 ²	0	30°C, 20 мин	$10^{-4} \times 30$
Pd/C-A(O)	0.0227	0.0233	н.о. ³	30	300°C, 20 мин	$5 \times 10^{-6} \times 60$

¹ Средний размер частиц Pd определен методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). ² Размер частиц Pd определен методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). ³ Размер частиц не определен.

нию к окислителям при выборе его в качестве углеродного носителя, в настоящей работе с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было исследовано взаимодействие NO_2 с образцами, приготовленными вакуумным напылением металлического палладия на ВОПГ с варьируемым содержанием кислорода на его поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры регистрировали с помощью спектрометра SPECS (Германия). Условия регистрации и обработки спектров подробно изложены в работах [28, 29]. Благодаря высокой проводимости графита обеспечивался хороший электрический контакт образцов с держателем, исключавшим их зарядку в процессе регистрации спектров, и, как следствие, устранявшим необходимость корректировки измеренных значений энергий связи $E_{св}$. Атомные отношения рассчитывали из интенсивностей соответствующих фотоэмиссионных линий с учетом факторов атомной чувствительности, взятых из справочника [30].

Палладий наносили на поверхность графита вакуумным напылением по методике, описанной в работах [28, 29, 31]. Была приготовлена серия образцов, различающихся концентрацией атомов O на поверхности носителя перед стадией напыления металла (табл. 1). Содержание кислорода в табл. 1 представлено в виде атомных отношений [O]/[C]. Образец Pd/C был получен с использованием исходного графита, отожженного в течение нескольких часов в сверхвысоком вакууме при 600°C. Перед выполнением процедуры нанесения металла кислород на поверхности исходного ВОПГ находился в незначительном количестве, соответствующем [O]/[C] = 0.0004. Образец Pd/C-A был приготовлен на носителе, предварительно подвергнутом травлению ионами Ag^+ без дополнительной обработки кислородом. За счет

остаточных газов, присутствовавших в камере подготовки и в линии напуска аргона, в процессе травления на поверхности появлялось небольшое количество кислорода, [O]/[C] = 0.0035 (табл. 1). Образец Pd/C(O) получали на графите, выдержанном на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре без предварительной обработки ионами Ag^+ . При приготовлении образца Pd/C-A(O) перед нанесением металла ВОПГ, подвергнутый ионному травлению, дополнительно выдерживали на воздухе при 300°C, в результате чего на его поверхности достигалась значительная концентрация кислорода (табл. 1). Образцы Pd/C(O) и Pd/C-A(O) в дальнейшем условно названы окисленными.

Количество напыленного палладия в образцах оценивалось атомным отношением [Pd]/[C], рассчитанным из отношения интенсивностей линий $Pd3d$ и $C1s$ с учетом факторов атомной чувствительности (табл. 1). Величина [Pd]/[C] варьировала в интервале от 0.0067 до 0.0227. Несмотря на значительный разброс в поверхностных концентрациях палладия, средний размер его частиц в исследованных образцах, по данным сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и/или растровой электронной микроскопии (РЭМ), с ростом [Pd]/[C] увеличивался всего лишь от 3 до 6 нм, что оправдывало проведение качественного сравнения результатов воздействия NO_2 на углеродный носитель в образцах Pd/ВОПГ.

Образцы с нанесенным Pd обрабатывали диоксидом азота, получаемым при термическом разложении нитрата свинца, используя источник, устройство и принцип работы которого описаны в работе [31]. Взаимодействие с NO_2 осуществляли при поддержании на образце температуры, близкой к комнатной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры $C1s$ для образцов палладия на ВОПГ до (рис. 1а) и после (рис. 1б)

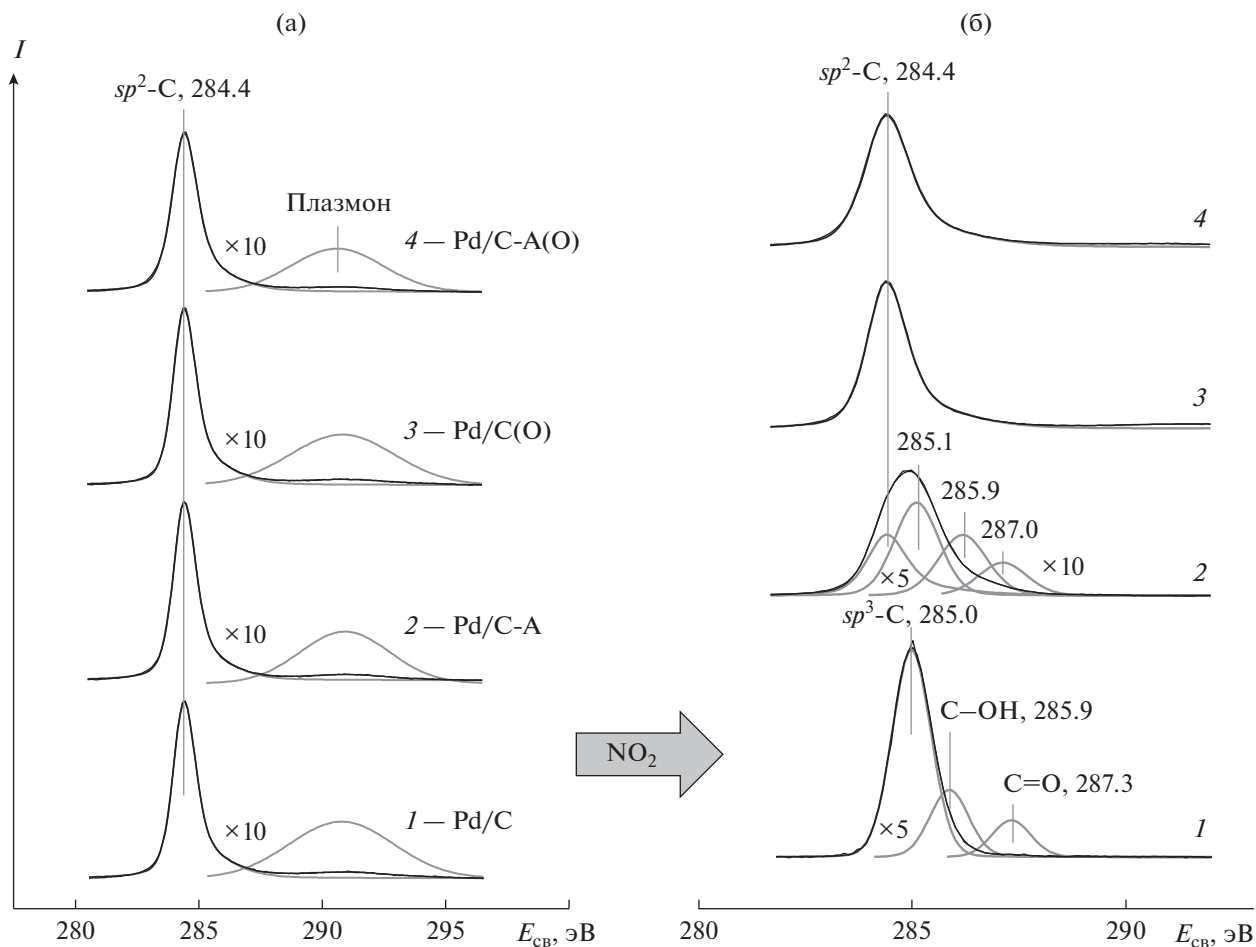


Рис. 1. Спектры $C1s$ образцов Pd, нанесенного на ВОПГ с различной предварительной подготовкой поверхности, до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

обработки в NO_2 . Перед нанесением металла графит был подвергнут различным процедурам предварительной подготовки. Условия, в которых обрабатывали графит и в которых в дальнейшем выполняли взаимодействие полученных образцов палладия с NO_2 , указаны в табл. 1. Во всех спектрах, представленных на рис. 1а, присутствует линия с энергией связи $E_{св} = 284.4$ эВ и характерной асимметричной формой, которая отвечает sp^2 -гибридному углероду в составе графита [32–36]. На “хвосте” линии виден пик плазмонных потерь при 290.6 эВ [33–35, 37, 38]. После взаимодействия с NO_2 спектр образца, приготовленного напылением Pd на исходный ВОПГ (Pd/C), претерпевает существенные изменения, которые проявляются в исчезновении линии с $E_{св} = 284.4$ эВ, принадлежащей sp^2 -гибридному углероду, и появлении новых линий с большими значениями энергии связи (рис. 1б, спектр 1). Дополнительные линии $C1s$, зарегистрированные в спектре 1 после взаимодействия с NO_2 , были отнесены sp^3 -

гибридным атомам углерода, не имеющим связей с атомами кислорода (285.0 эВ) [34, 39–42], атомам углерода с одинарными связями C–O в эфирных и фенольных группах (285.9 эВ) [26, 40–47] и двойными связями C=O в карбонильных группах (287.3 эВ) [26, 43, 46, 48–51].

Похожие изменения происходят и в образце палладия, напыленного на графит, предварительно подвергнутый ионному травлению (Pd/C-A) (рис. 1б, спектр 2), но, судя по присутствию в спектре линии с $E_{св} = 284.4$ эВ, степень превращения sp^2 -углерода при этом ниже, чем в образце Pd/C. В случае окисленных образцов, в методику приготовления которых была включена стадия обработки углеродного носителя атмосферным воздухом, регион $C1s$ не претерпевал каких-либо существенных изменений, как это следует из попарного сравнения соответствующих спектров 3 и 4 на рис. 1а и 1б.

На рис. 2 приведены спектры образцов, записанные в регионе Pd3d до (рис. 2а) и после

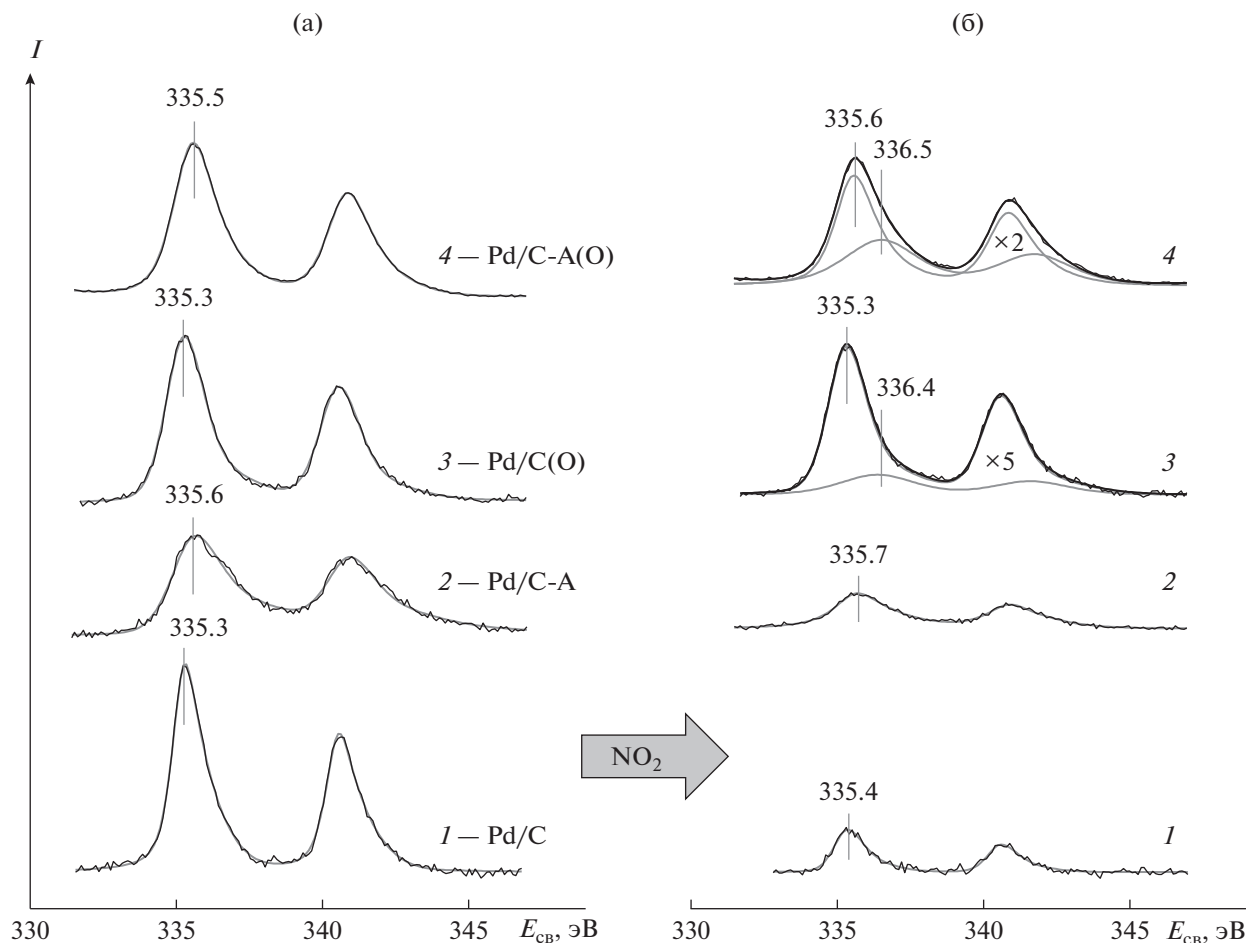


Рис. 2. Спектры Pd3d образцов Pd, нанесенного на ВОПГ с различной предварительной подготовкой поверхности, до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

(рис. 2б) обработки в NO_2 . У всех образцов в исходном состоянии (рис. 2а) спектр представлен одним дублетом с энергией связи $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.3\text{--}335.6$ эВ и асимметричной формой спин-орбитальных компонент, характерной для палладия в металлическом состоянии. Энергия связи в образцах несколько выше, чем у массивного металла (335.2 эВ), что соответствует $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2})$ наночастиц палладия, нанесенных на углеродные носители [24, 26, 38, 52–54]. После взаимодействия с NO_2 образцов Pd/C и Pd/C-A положение линий Pd3d и их форма не претерпевают существенных изменений, что указывает на сохранение частицами палладия их первоначального металлического состояния (рис. 2б). В то же время интенсивность линий Pd3d падает. В окисленных образцах Pd/C(O) и Pd/C-A(O) снижение интегральной интенсивности линии Pd3d после взаимодействия с NO_2 не столь заметно, но при этом наблюдается появление второго дублета с энергией связи $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.4\text{--}336.5$ эВ, который следует отнести оксиду палладия [55–65]. В об-

разце Pd/C-A(O) доля PdO в общем количестве нанесенного палладия составляет $\sim 23\%$. При взаимодействии с NO_2 палладий в окисленных образцах демонстрирует поведение, схожее с ранее исследованной системой Pd/Сибунит, для которой образование оксида палладия наблюдалось после обработки в NO_2 при давлении $10^{-6}\text{--}10^{-5}$ мбар и температурах $T \geq 200^\circ\text{C}$ [27].

До проведения взаимодействия с NO_2 Оже-спектры образцов в регионе Pd- $M_{45}IV$ характеризуются двумя линиями с кинетическими энергиями 326.4–327.3 и 331.0–331.9 эВ (рис. 3а), которые следует приписать мелким частицам металлического палладия [62]. Поскольку положение линий после взаимодействия остается практически прежним, можно сделать вывод о том, что значительная часть палладия во всех образцах сохраняет металлическое состояние (рис. 3б). Для массивного оксида палладия PdO в данном регионе регистрируется одна широкая линия со сложной формой, среднее значение кинетической энергии которой $E_{\text{кин}} \approx 325$ эВ [61]. Наиболее су-

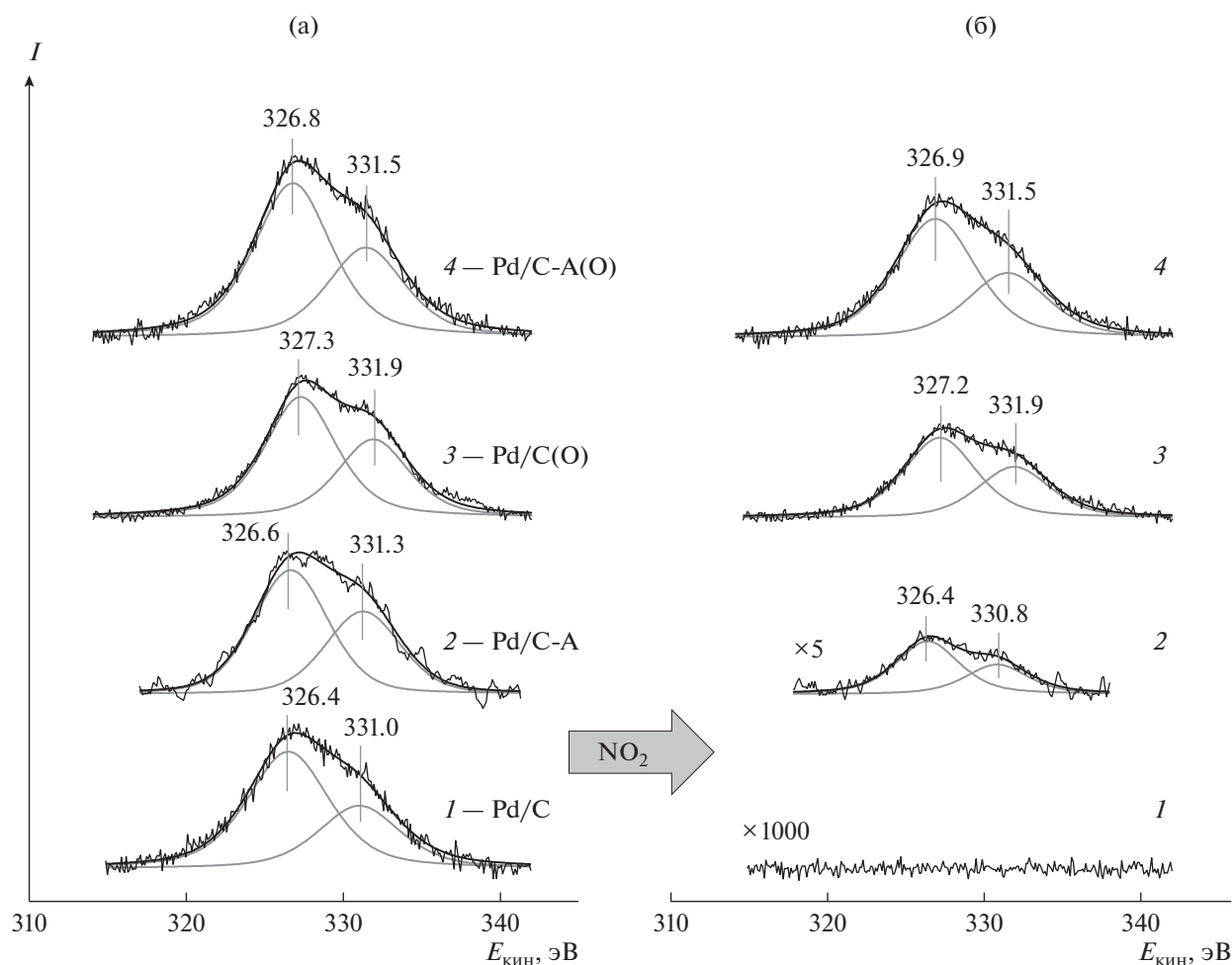


Рис. 3. Оже-спектры в регионе Pd- $M_{45}VV$ образцов Pd, нанесенного на ВОПГ с различной предварительной подготовкой поверхности, до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

шественные изменения после обработки в NO_2 происходят с интенсивностями линий Pd- $M_{45}VV$. Линии многократно ослабевают у образца Pd/C-A, а в спектре образца Pd/C становятся ненаблюдаемыми. Напротив, у окисленных образцов интенсивности Оже-линий уменьшаются незначительно (рис. 3б, спектры 3 и 4).

Снижение интенсивности линий палладия в результате взаимодействия образцов Pd/ВОПГ с NO_2 может происходить вследствие протекания двух различных процессов — увеличения размера частиц нанесенного металла (спекания) и внедрения частиц в приповерхностную область носителя (инкапсулирования). В обоих случаях при сохранении общего количества нанесенного палладия интенсивность падает за счет экранировки сигнала, в первом случае — для части атомов Pd другими атомами этого же металла, а во втором случае — для всех атомов в частицах Pd материалом носителя. Необходимо отметить, что Оже-линия Pd- $M_{45}VV$ чувствительнее к экранировке,

чем фотоэмиссионная линия Pd3d, благодаря существенно меньшей величине кинетической энергии у Оже-электронов, что обуславливает для них меньшую глубину выхода. Это должно приводить к более значительному ослаблению Оже-сигнала по сравнению с сигналом фотоэмиссионной линии, что и видно из спектров, представленных на рис. 2 и 3 для образцов Pd/C и Pd/C-A. Если взаимодействие с NO_2 ведет только к спеканию частиц палладия без их инкапсулирования носителем, то отношение интенсивностей двух линий, $I_{M_{45}VV}/I_{3d}$, по мере роста размера частиц должно снижаться с асимптотическим приближением к величине, присущей массивному металлу [28, 29]. Однако для образцов Pd/C и Pd/C-A падение отношения интенсивностей после обработки в NO_2 настолько велико, что его нельзя объяснить исключительно спеканием частиц. Таким образом, следует признать, что в процессе взаимодействия данных образцов с NO_2 происходит внедрение частиц металлического палладия в графит

[28, 29]. Для образцов Pd/C(O) и Pd/C-A(O) отношение интенсивностей уменьшается не столь существенно, и, следовательно, можно считать, что внедрение частиц палладия в носитель если и происходит, то в весьма незначительной степени.

Исследование линий кислорода для образцов, содержащих палладий, затруднено ввиду взаимного перекрывания линий $O1s$ и $Pd3p_{3/2}$. Тем не менее, для образцов Pd/C-A (рис. 4а) и Pd/C-A(O) (рис. 4б) удалось выполнить анализ данного спектрального региона и сравнить поведение этих образцов в отношении их взаимодействия с NO_2 . В спектре носителя ВОПГ-A (рис. 4а, спектр 1) присутствует одна малоинтенсивная линия $O1s$ с энергией связи 532.5 эВ. Спектр того же носителя, предварительно обработанного в кислороде, ВОПГ-A(O), характеризуется двумя линиями с $E_{св}(O1s) = 531.2$ и 533.0 эВ и значительно большей интенсивностью (рис. 4б, спектр 1). Эти линии могут быть отнесены кислородсодержащим соединениям углерода соответственно с эфирными C—O—C или фенольными C—OH [26, 41, 43–46] и с карбонильными C=O [26, 43, 46, 48–51] группами. При анализе спектров в данном регионе для образцов с нанесенным палладием эти линии $O1s$ были учтены в предположении, что их энергии связи, ширина на половине высоты и отношение интенсивностей $I_{O1s(531.2)}/I_{O1s(533)}$ такие же, как и в спектре носителя ВОПГ-A(O) без палладия. При таких допущениях энергия связи линии $Pd3p_{3/2}$ в образцах Pd/C-A и Pd/C-A(O) до взаимодействия с NO_2 составляет 532.8 и 532.5 эВ соответственно (рис. 4а, спектр 2, и рис 4б, спектр 2), что на 0.3–0.5 эВ больше величины, измеренной для массивного палладия [55], вероятно, вследствие малого размера частиц. Металлическое состояние частиц подтверждается появлением у линии $Pd3p_{3/2}$ плазмона, отстоящего от основной линии на ~6 эВ выше по шкале энергий связи [55, 56]. Интенсивность линий кислорода в окисленном образце Pd/C-A(O) заметно уменьшается, а в образце Pd/C-A линии $O1s$ становятся неразличимыми на фоне линии $Pd3p_{3/2}$, по-видимому, в результате экранировки частицами палладия носителя со связанными с его поверхностью атомами кислорода. После обработки Pd/C-A в NO_2 в рассматриваемом регионе резко возрастает интенсивность линии $O1s$, приобретающей значение $E_{св} = 533.5$ эВ, тогда как линия $Pd3p_{3/2}$ становится едва различимой на ее фоне (рис. 4а, спектр 3). У образца Pd/C-A(O) интенсивность линий $O1s$ увеличивается не столь существенно, но при этом обнаруживается изменение распределения между состояниями кислорода в пользу соединений с эфирными и фенольными группами, которым отвечает линия с энергией связи ~531 эВ (рис. 4б, спектр 3). Линия, принадлежащая палладию, претерпевает небольшое смещение в сторону

бóльших энергий связи на ~0.2 эВ, и интенсивность ее слегка уменьшается (рис. 4б, спектр 3).

Ранее устойчивость к окислителям углеродного носителя в системе Pd/C была нами продемонстрирована на примере взаимодействия образцов Pd/Сибунит с NO_2 , и было высказано предположение о том, что она обусловлена поверхностным кислородом, присутствующим в составе Сибунита [27]. В настоящем исследовании, а также в работах [28, 29] было показано, что взаимодействие NO_2 с палладием, нанесенным методом вакуумного напыления на графит, поверхность которого практически не содержит кислорода, уже при комнатной температуре приводит к интенсивному окислению углеродного материала, сопровождаемому разрушением 10–15 и более графеновых слоев и образованию поверхностных кислородсодержащих соединений углерода. Введение в состав ВОПГ кислорода путем его предварительной обработки на воздухе перед напылением палладия приводит к тому, что графит в системе Pd/O-ВОПГ становится устойчивым по отношению к NO_2 . При этом устойчивость графита возрастает с увеличением поверхностной концентрации кислорода. Основываясь на данном наблюдении, мы предполагаем, что как в Сибуните, так и в подвергнутом окислению графите атомы кислорода на поверхности углеродного материала блокируют центры, на которых могло бы инициироваться окисление. Максимально достигнутое в настоящей работе атомное отношение $[O]/[C]$ у ВОПГ-A после обработки на воздухе равно 0.024, что существенно меньше, чем у использованного в работе [27] Сибунита, для которого в исходном состоянии $[O]/[C]$ составляло 0.100, а после прогрева в вакууме при 300 и 600°C соответственно 0.075 и 0.058. Следует отметить, что в образце, приготовленном на ВОПГ, подвергнутом ионному травлению (Pd/C-A), графит демонстрирует несколько меньшую склонность к окислению, нежели в образце на ВОПГ, отожженном в вакууме (Pd/C). Такой результат кажется необычным, так как содержащий значительную концентрацию поверхностных дефектов ВОПГ-A должен бы легче окисляться в NO_2 . Ранее нами было высказано предположение, что наблюдаемая разница в поведении, вероятно, связана с большим содержанием палладия в образце Pd/C ($[Pd]/[C] = 0.0067$), нежели в образце Pd/C-A ($[Pd]/[C] = 0.0047$). Однако в свете полученных в настоящей работе результатов следует заключить, что причина состоит, по-видимому, в присутствии некоторого количества кислорода на поверхности ВОПГ-A ($[O]/[C] = 0.0035$), которого оказывается в несколько раз больше, чем у ВОПГ ($[O]/[C] = 0.0004$).

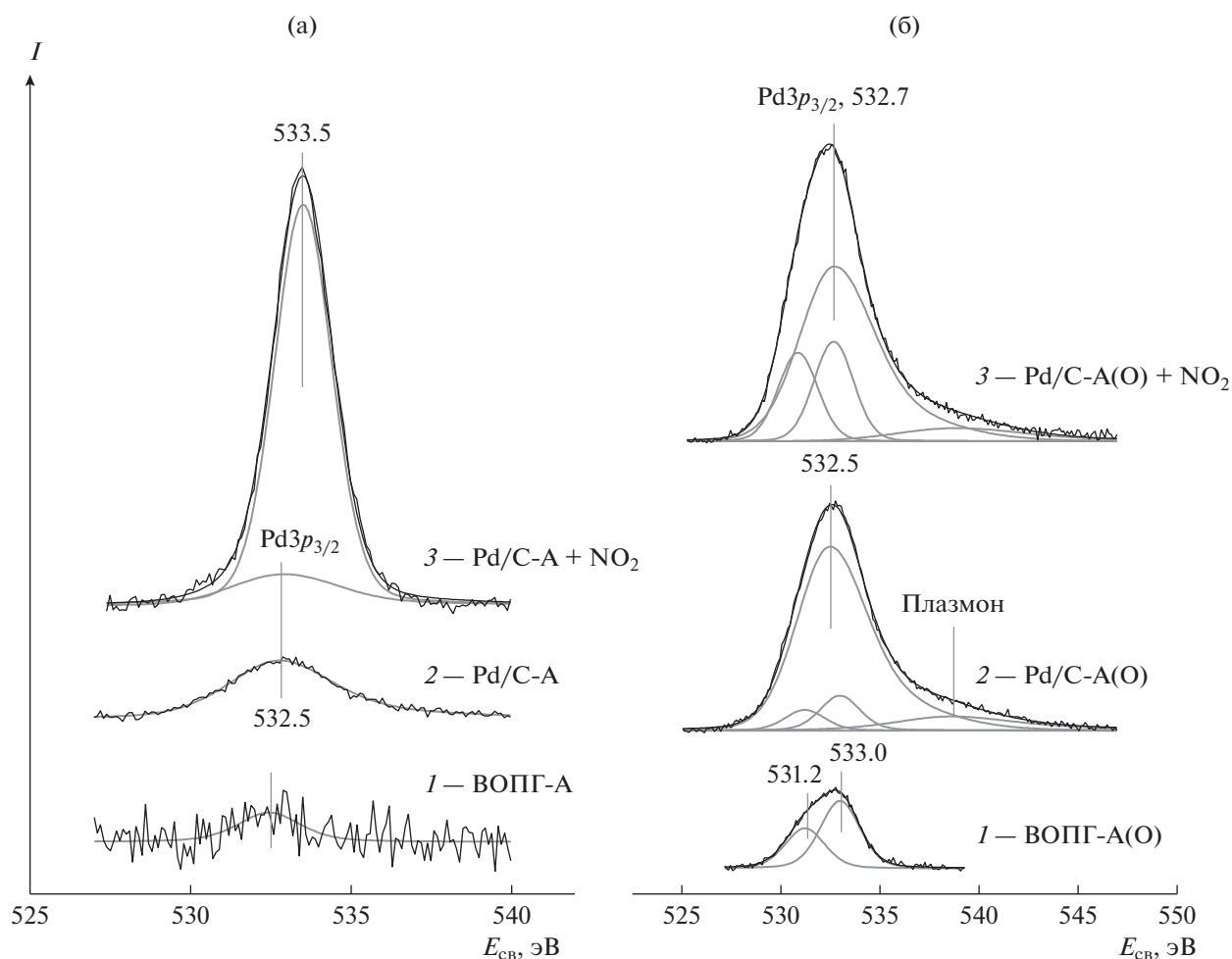


Рис. 4. Спектры в регионе $O 1s + Pd 3p_{3/2}$ графита, подвергнутого ионному травлению – ВОПГ-А (а, 1) – и дополнительной обработке на воздухе при $300^\circ C$ – ВОПГ-А(О) (б, 1), а также образцов палладия, нанесенного на ВОПГ-А (а) и ВОПГ-А(О) (б) до (2) и после (3) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты показывают, что введение кислорода в состав поверхности ВОПГ на стадии приготовления модельных образцов с нанесенным палладием кардинально меняет их свойства по отношению к последующему взаимодействию с диоксидом азота. Так, обработка в NO_2 образцов Pd/C и Pd/C-A, для получения которых в качестве носителя использован ВОПГ с минимальным содержанием поверхностного кислорода, сопровождается интенсивным окислением графита и внедрением частиц палладия в его приповерхностные слои. В результате в спектрах РФЭС происходит резкое уменьшение интенсивности фото- и в еще большей степени Оже-линий палладия вследствие экранировки металла материалом носителя. При взаимодействии с NO_2 окисленных образцов Pd/C(O) и Pd/C-A(O), приготовленных с использованием ВОПГ с относительно высоким содержанием

кислорода на поверхности ($[O]/[C] \approx 0.01-0.02$), углеродный носитель остается практически неизменным, а частицы палладия окисляются с образованием оксида PdO. Кроме того, отношения интенсивностей линий палладия и углерода изменяются при этом незначительно, и, следовательно, структура поверхности в таких образцах не испытывает существенного разрушения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” (рентгеновский фотоэлектронный спектрометр SPECS).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.М. Сорокину и А.Н. Саланову за определение размера частиц нанесенного палладия методами сканирующей туннельной и растровой электронной микроскопии (СТМ и РЭМ) соответственно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoon B., Wai C.M. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 17174.
2. Mori A., Miyakawa Y., Ohashi E., Haga T., Maegawa T., Sajiki H. // Org. Lett. 2006. V. 8. P. 3279.
3. Делий И.В., Симакова И.Л. // Изв. Акад. Наук, сер. хим. 2008. Т. 57. С. 2020.
4. Deliy I.V., Simakova I.L., Ravasio N., Psaro R. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 357. P. 170.
5. Monguchi Y., Mizuno M., Ichikawa T., Fujita Y., Murakami E., Hattori T., Maegawa T., Sawama Y., Sajiki H. // J. Org. Chem. 2017. V. 82. P. 10939.
6. Althikrallah H., Kunstmann-Olsen C., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1171.
7. Ukisu Y., Miyadera T. // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 81. P. 305.
8. Chen L., Yang K., Liu H., Wang X. // Carbon. 2008. V. 46. P. 2137.
9. Yuan Z., Stephan R., Hanf M.C., Becht J.M., Le Drian C., Hugentobler M., Harbich W., Wetzel P. // Eur. Phys. J. D. 2011. V. 63. P. 401.
10. Song S., Wang Y., Yan N. // Molec. Cat. 2018. V. 454. P. 87.
11. Li F., Zhang B., Wang E., Dong S. // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 422. P. 27.
12. Gao G.-Y., Guo D.-J., Li H.-L. // J. Power Sources. 2006. V. 162. P. 1094.
13. Mazumder V., Sun S. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 4588.
14. Chen L., Hu G., Zou G., Shao S., Wang X. // Electrochem. Comm. 2009. V. 11. P. 504.
15. Yermakov Y.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolev V.A., Likhonobov V.A., Chuvilin A.V., Bogdanov S.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. P. 435.
16. Simonov P.A., Likhonobov V.A. Physicochemical Aspects of Preparation of Carbon-Supported Noble Metal Catalysts. In: Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces. CRC Press, Eds. A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas. 2003, Ch. 12, P. 409.
17. Simakova O.A., Simonov P.A., Romanenko A.V., Simakova I.L. // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. V. 95. P. 3.
18. Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Качевский С.А., Голубина Е.В., Смирнов В.В., Стахеев А.Ю., Телегина Н.С., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 784.
19. Gudarzi D., Simakova O.A., Hernández Carucci J.R., Biasi P.D., Eränen K., Kolehmainen E., Turunen I., Murzin D.Y., Salmi T. // Chem. Eng. Trans. 2010. V. 21. P. 925.
20. Романенко А.В., Воропаев И.Н., Абдуллина Р.М., Чумаченко В.А. // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 33.
21. Симонов П.А., Романенко А.В., Лихолобов В.А. // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 40.
22. Бельская О.Б., Мироненко Р.М., Гуляева Т.И., Тренихин М.М., Лихолобов В.А. // Изв. Акад. Наук, сер. хим. 2018. № 1. С. 71.
23. Lokteva E.S., Golubina E.V. // Pure Appl. Chem. 2019. V. 91. P. 609.
24. Golub F.S., Beloshapkin S., Gusel'nikov A.V., Bolotov V.A., Parmon V.N., Bulushev D.A. // Energies. 2019. V. 12. P. 3885.
25. Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Теме-рев В.Л., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. С. 479.
26. German D., Pakrieva E., Kolobova E., Carabineiro S.A.C., Stucchi M., Villa A., Prati L., Bogdanchikova N., Corberán V.C., Pestryakov A. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 115.
27. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Симонов П.А., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. С. 602.
28. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. С. 568.
29. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. С. 893.
30. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Co, 1992.
31. Калинин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. С. 371.
32. Schnyder B., Allia D., Kotz R., Siegenthaler H. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 173. P. 221.
33. Yang D.-Q., Sacher E. // Surf. Sci. 2002. V. 504. P. 125.
34. Rousseau B., Estrade-Szwarckopf H., Thomann A.-L., Brault P. // Appl. Phys. A. 2003. V. 77. P. 591.
35. Blume R., Rosenthal D., Tessonnier J.-P., Li H., Knop-Gericke A., Schlögl R. // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 2871.
36. Susi T., Pichler T., Ayala P. // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 177.
37. Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 8932.
38. Favaro M., Agnoli S., Perini L., Durante C., Gennaro A., Granozzi G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 2923.
39. Merel P., Tabbal M., Chaker M., Moisa S., Margot J. // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 136. P. 105.
40. Utsumi S., Honda H., Hattori Y., Kanoh H., Takahashi K., Sakai H., Abe M., Yudasaka M., Iijima S., Kaneko K. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 5572.
41. Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 2014. V. 195. P. 145.

42. Kovtun A., Jones D., Dell'Elce S., Treossi E., Liscio A., Palermo V. // *Carbon*. 2019. V. 143. P. 268.
43. Stanczyk K., Dziembaj R., Piowowska Z., Witkowski S. // *Carbon*. 1995. V. 33. P. 1383.
44. Kostecki R., Schnyder B., Allia D., Song X., Kinoshita K., Kotz R. // *Thin Solid Films*. 2001. V. 396. P. 36.
45. Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Anson A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fierro J.L.G., Maser W.K. // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 2247.
46. Hou S., Su S., Kasner M.L., Shah P., Patel K., Madarang C.J. // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 501. P. 68.
47. Ghosh B., Sarma S., Pontsho M., Ray S.C. // *Diamond Relat. Mater.* 2018. V. 89. P. 35.
48. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R.D., Stankovich S., Jung I., Field D.A., Ventrice C.A., Ruoff R.S. // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 145.
49. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R. // *Catal. Today*. 2010. V. 150. P. 2.
50. Ganguly A., Sharma S., Papakonstantinou P., Hamilton J. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 17009.
51. Ansón-Casaosa A., Puértolas J.A., Pascual F.J., Hernández-Ferrera J., Castell P., Benito A.M., Maser W.K., Martínez M.T. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 301. P. 264.
52. Nosova L.V., Stenin M.V., Nogin Yu.N., Ryndin Yu.A. // *Appl. Surf. Sci.* 1992. V. 55. P. 43.
53. Aiyer H.N., Vijayakrishnan V., Subbanna G.N., Rao C.N.R. // *Surf. Sci.* 1994. V. 313. P. 392.
54. Glyzdova D.V., Afonasenkov T.N., Khranov E.V., Leont'eva N.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Shlyapin D.A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 600. P. 117627.
55. Смирнов М.Ю., Клембовский И.О., Калинин А.В., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. С. 750.
56. Zemlyanov D., Azalos-Kiss B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeirotas S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B. // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 983.
57. Kibis L.S., Titkov A.I., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Boronin A.I. // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. P. 9248.
58. Peuckert M. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 2481.
59. Fleisch T.H., Mains G.J. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 5317.
60. Pillo T., Zimmermann R., Steiner P., Hufner S. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997. V. 9. P. 3987.
61. Militello M.C., Simko S.J. // *Surf. Sci. Spectra*. 1997. V. 3. P. 395.
62. Brun M., Berthet A., Bertolini J.C. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1999. V. 104. P. 55.
63. Mirkelamoglu B., Karakas G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 299. P. 84.
64. Titkov A.I., Salanov A.N., Koscheev S.V., Boronin A.I. // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 4119.
65. Wang J., Yun Y., Altman E.I. // *Surf. Sci.* 2007. V. 601. P. 3497.

Stabilization of a Carbon Support by Surface Oxygen with Respect to Nitrogen Dioxide in the Pd/HOPG Model System

M. Yu. Smirnov¹, *, A. V. Kalinkin¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

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

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) method has been used to study the effect of oxygen on the surface of a carbon support on the result of NO₂ interaction with model systems prepared by evaporation of palladium on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). For Pd/HOPG samples with an atomic ratio [O]/[C] ≤ 0.0035, graphite oxidized with the destruction of its structure to a depth of 10–15 graphene layers. In this case, palladium particles remained in the metallic state and penetrated into the subsurface layer of the support due to the deep oxidation of the adjacent carbon atoms. At the atomic ratio [O]/[C] ≈ 0.01–0.02, the result of the interaction changed dramatically. In this case, the HOPG remained stable, and the palladium particles were oxidized to form an oxide. This finding explained the high stability of supported palladium catalysts prepared on Sibunit carbon supports in reactions of oxidation catalysis.

Keywords: palladium, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), NO₂, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)