

ISSN 0453-8811

Том 64, Номер 2

Март - Апрель 2023



# КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)

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



# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 64, Номер 2, 2023

---

---

## ОБЗОРЫ

Каталитические методы получения высших 2-кетонов: перспективы *Вакер*-системы в реакции окисления  $\alpha$ -олефинов

*Ю. А. Родикова, Е. Г. Жижина* 121

Машинное обучение и анализ больших данных в области катализа

*В. Г. Филиппов, Я. А. Михайлов, А. В. Елышев* 139

---

Влияние добавок CO<sub>2</sub> на некаталитическую конверсию природного газа в синтез-газ и водород

*А. Р. Ахуньянов, А. В. Арутюнов, П. А. Власов, В. Н. Смирнов, В. С. Арутюнов* 153

Кинетические закономерности окисления тетрагидрофурана, инициированного 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом

*Л. Р. Якупова, Р. А. Насибуллина, Р. Л. Сафиуллин* 173

Кинетические особенности элонгации нуклеиновых кислот как многостадийной последовательной ферментативной реакции

*А. В. Луковенков, В. И. Быков, С. Д. Варфоломеев* 181

Исследование кинетических особенностей реакций гидродесульфуризации, гидродеазотирования и гидрирования соединений тяжелого нефтяного сырья на сульфидных Ni<sub>6</sub>PМо<sub>n</sub>W<sub>(12-n)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах гидроочистки

*А. В. Моисеев, Н. М. Максимов, П. С. Солманов, В. А. Тыщенко* 189

Разложение аммиака на кобальт-силикагелевых катализаторах синтеза Фишера–Тропша

*Р. Е. Яковенко, Т. В. Краснякова, А. Н. Салиев, М. А. Шилов, А. В. Волик, А. П. Савостьянов, С. А. Митченко* 203

Влияние гидридной и карбидной фаз наночастиц палладия на частоты колебаний адсорбированных на их поверхности молекул

*О. А. Усольцев, Б. О. Проценко, А. Ю. Пневская, А. Н. Булгаков, А. Л. Бугаев* 216

Получение композитных углерод-силикатных материалов, их исследования и испытания для приготовления гетерогенных биокатализаторов низкотемпературного синтеза сложных эфиров

*Г. А. Коваленко, Л. В. Перминова, В. В. Гойдин, А. В. Заворин, С. И. Мосеенков, В. Л. Кузнецов* 227

Исследование регенерации катализатора Rh/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> / $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl после автотермического риформинга дизельного топлива

*В. А. Шилов, В. Н. Рогожников, Д. И. Потемкин, П. В. Снытников* 243

---

---



УДК 542.97::542.943::547.313+546.98

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСШИХ 2-КЕТОНОВ: ПЕРСПЕКТИВЫ ВАКЕР-СИСТЕМЫ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

© 2023 г. Ю. А. Родикова<sup>а</sup>, \*, Е. Г. Жижина<sup>а</sup><sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: rodikova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 26.09.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 02.12.2022 г.

Проанализированы и обобщены разработанные за последние 60 лет методы получения неразветвленных 2-кетон $\alpha$ ов C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub> каталитическим окислением линейных  $\alpha$ -олефинов. Особое внимание уделено рассмотрению каталитической *Вакер*-системы, важной для промышленного органического синтеза, и предложенных методов ее модификации. Обсуждены методы управления селективностью реакции, рассмотрена роль сокатализаторов, окислителей и лигандов.

**Ключевые слова:** металлокомплексный катализ, *Вакер*-окисление,  $\alpha$ -олефины, 2-кетон $\alpha$ ы, Pd-содержащие каталитические системы

DOI: 10.31857/S0453881123020065, EDN: GNRGKD

### Содержание

- I. Введение
- II. Традиционная *Вакер*-система и ограничения ее применимости
- III. Альтернативные методы окисления  $\alpha$ -олефинов
- IV. Методы модификации *Вакер*-системы
- Использование бинарных водно-органических сред
- Окисление в присутствии катализаторов межфазного переноса
- Системы PdCl<sub>2</sub> + Ох: переход на альтернативные окислители
- Бесхлоридные системы
- Пероксосоединения ROOH в качестве стехиометрических окислителей
- Использование *ex situ* Pd-комплексов в качестве катализаторов
- Гетерогенные системы
- Гетерополисоединения в качестве сокатализаторов
- V. Заключение

### I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие науки требует постоянной модернизации “устаревающих” технологий и их переоценки в соответствии с современными мировыми тенденциями. Усовершенствование существующих промышленных производств путем перехода на энерго-, природо- и ресурсосберегающие технологии — одно из перспективных направлений снижения антропогенного воздействия человека на окружающую среду, развиваемых современными исследователями [1, 2].

Неразветвленные 2-кетон $\alpha$ ы, содержащие от 6 до 14 атомов углерода в цепи, находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Они выступают в качестве химических реагентов для проведения органических синтезов, производства спиртов, карбоновых кислот и их производных, используются при получении смазочных материалов, вкусовых и ароматических добавок [3]. Кроме того, они являются компонентами душистых веществ, добавляемых в средства по уходу за тканями для маскировки неприятных запахов [4].

Существующие способы синтеза 2-кетон $\alpha$ ов многочисленны. Например, в учебной литературе описаны методы гидратации алкинов, ацилирования металлорганических соединений, окисле-

**Сокращения и обозначения:** ДМФА — N,N-диметилформамид; АсОН — уксусная кислота; ТГФ — тетрагидрофуран; СН<sub>3</sub>CN — ацетонитрил; КМП — катализатор межфазного переноса; ЦД — циклодекстрин; ПЭГ — полиэтиленгликоль; ЦТАБ — бромид гексадецилтриметиламмония; ОДО — обратимо действующий окислитель; Ох — окислитель; ДМАА — N,N-диметилацетамид; БХ — *n*-бензохинон; ГПС — гетерополисоединение; ГПК — гетерополикислота; ГПС-*x* — ванадийсодержащее гетерополисоединение, *x* — число атомов ванадия(V) в составе; BPS — дисульфат батофенантролина; Brphen — батофенантролин; L — лиганд; S — селективность.

ния или дегидрирования вторичных спиртов, присоединения реагентов Гриньяра к нитрилам и другие [5, 6] (схема 1). Однако большинство из них основано на использовании труднодоступного сырья, получение которого приводит к огромным шламовым отходам, и агрессивных токсич-

ных реагентов. Лишь немногие – гидратация алкинов и окисление вторичных спиртов – были реализованы в промышленности. Тем не менее, у этих методов также есть свои ограничения, что нацеливает современных исследователей на их модификацию [7].

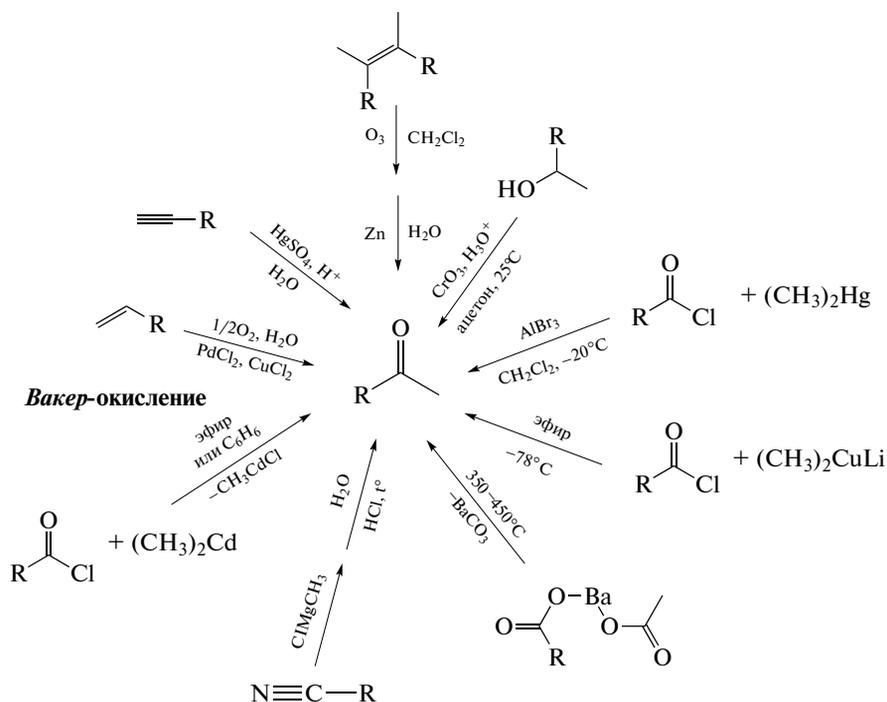


Схема 1. Методы получения 2-кетонов.

Переход на каталитические методы получения востребованных органических соединений из доступных предшественников с одновременным снижением числа промежуточных стадий и образующихся отходов – одно из современных направлений эволюции синтетической химии, реализующихся в свете развития “зеленой” химии [8, 9]. По этой причине значительное внимание привлекает синтез 2-кетонов окислением соответствующих 1-алкенов ( $\alpha$ -олефинов) в присутствии разнообразных Pd-содержащих каталитических систем, являющихся модификациями традиционной гомогенной хлоридной  $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$  *Вакер*-системы [10]. В современной литературе доступен ряд обзоров и монографий, посвященных *Вакер* (*Wacker*)-окислению  $\alpha$ -олефинов, однако они рассматривают эту систему с точки зрения получения различных производных в целом [11–16]. Для полноценного развития данного направления и создания экологичных технологий синтеза высших 2-кетонов необходим комплексный анализ разработанных методов и подходов, выявление их особенностей и недостатков. В связи с этим целью настоящей работы является обзор наиболее эффективных каталитических методов преоб-

разования линейных  $\alpha$ -олефинов в востребованные 2-кетоны  $\text{C}_6\text{--C}_{14}$ , описанных в литературе. Основное внимание уделено важной для промышленного органического синтеза и металлокомплексного катализа *Вакер*-системе, методам повышения ее активности и селективности (*S*).

## II. ТРАДИЦИОННАЯ ВАКЕР-СИСТЕМА И ОГРАНИЧЕНИЯ ЕЕ ПРИМЕНИМОСТИ

Один из перспективных методов синтеза 2-кетонов, который интенсивно исследуется с конца 50-х гг. XX века, – стехиометрическая реакция хлористого палладия с олефинами в водном растворе, при которой  $\text{PdCl}_2$  восстанавливается до металла (I). В качестве окислителя для восстановленной формы палладия первоначально было предложено использовать соль двухвалентной меди (соли других металлов показали более низкую эффективность), которая регенерирует палладий (II), переходя в одновалентную форму, а затем сама легко окисляется кислородом (III), замыкая каталитический цикл. Такой окислительно-восстановительный процесс (IV), детально разработанный на примере синтеза ацетальдеги-

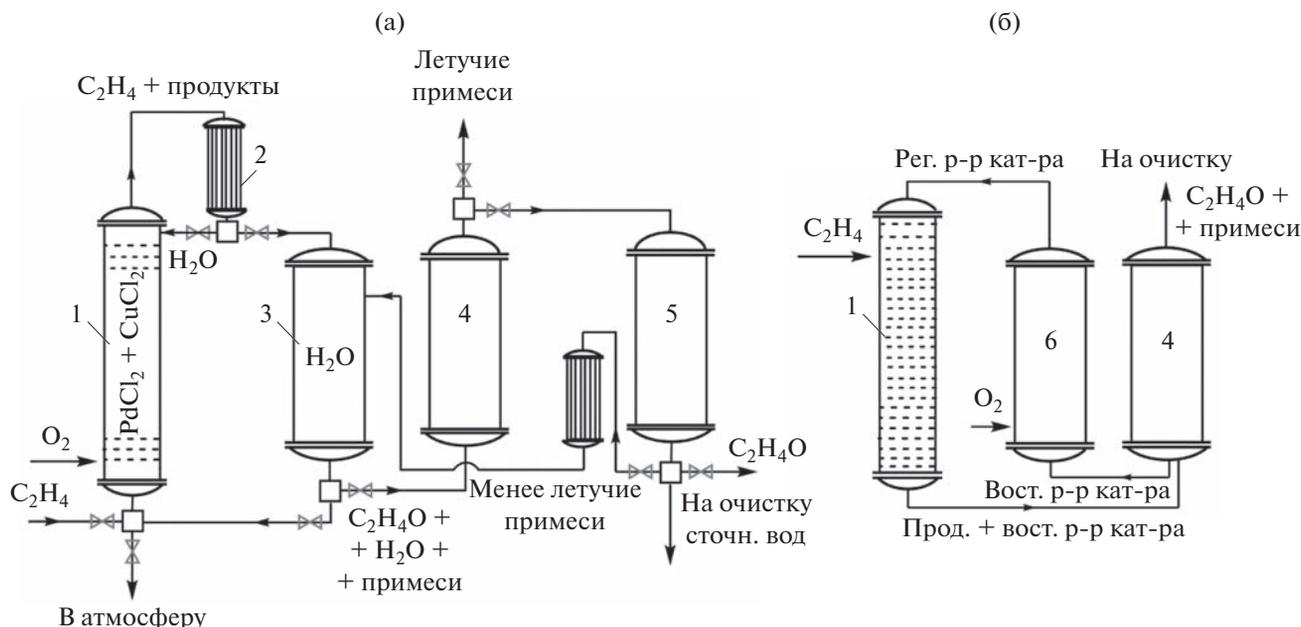
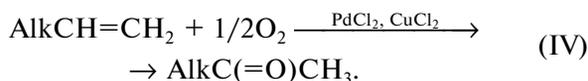
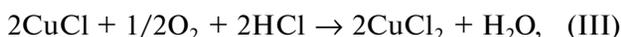
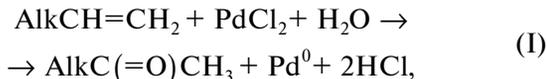


Рис. 1. Схема одностадийного (а) и двухстадийного (б) процесса окисления этилена в ацетальдегид: 1 – реактор, 2 – холодильник, 3 – абсорбер, 4 – отпарная колонна, 5 – ректификационная колонна, 6 – регенератор.

да из этилена и внедренный в промышленность в 1958–60-х гг. фирмами “Wacker-Chemie” и “Farbwerke Hoechst”, получил название *Вакер*-процесса<sup>1</sup> [10, 17].



В первой пилотной установке окисление олефинов исследовали в гетерогенном варианте путем пропускания смеси сырого этилена и кислорода над твердотельным катализатором Pd/C. Од-

нако дезактивация и короткий срок службы катализатора привели к дальнейшему изучению процесса в гомогенном варианте [18]. В настоящее время *Вакер*-окисление этилена по реакции (IV) успешно реализуется с использованием барботажных колонн в двух- и одностадийном исполнении (рис. 1) при температуре 100–130°C и давлении 0.3–1.0 МПа, обеспечивая образование ацетальдегида с выходом выше 95% [19]. Данный процесс пришел на смену гидратации ацетилену по М.Г. Кучерову (V) [20] и методу А.Е. Фаворского и М.Ф. Шостаковского (VI) [21], применение которых стало сокращаться в связи с их меньшей экологичностью и более высокой стоимостью ацетилену при его меньшей доступности [22]:



Первая стадия *Вакер*-процесса (IV), разработанного на примере этилена, представляет собой образование комплекса между этиленом и Pd-катализатором, находящимся в растворе в виде тетрахлооропалладата  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , с отщеплением  $\text{Cl}^-$ . Последующие стадии, как и их описание в виде кинетических уравнений, сильно зависят от реакционных условий и используемого модельного субстрата [15, 18].

Так, согласно ряду исследований, значительный вклад в которые внесла группа акад. И.И. Моисеева [23–25], следующим этапом процесса является замещение молекулой воды второго хлоридного лиганда (L) в координационной сфере палладия, находящегося в *транс*-положении по отношению к координированному этилену. Последующее отщепление протона  $\text{H}^+$  приводит к формированию *транс*-комплекса

<sup>1</sup> В зарубежных изданиях данный процесс также встречается под названием “Wacker–Hoechst Process”.

$[(C_2H_4)PdCl_2(OH)]^-$  (I), трансформация которого с образованием частиц  $\beta$ -гидроксиэтилпалладия  $[HOCH_2CH_2PdCl_2]^-$  (II) через внедрение  $\alpha$ -олефина по связи Pd–OH требует *цис*-расположения данных лигандов. Для объяснения возможности дальнейшего протекания процесса было выдвинуто предположение о существовании этапа *цис-транс*-изомеризации *транс*-комплекса I, предшествующего образованию II. Один из предложенных механизмов этой стадии рассматривает возможность образования тригональной бипирамиды в результате атаки молекулы воды по пятой координате квадратного *транс*-комплекса I [26, 27]. По другому механизму [18] в координационной сфере *транс*-комплекса I происходит замещение второй молекулой воды хлоридного лиганда в *цис*-положении по отношению к  $\alpha$ -олефину с последующей диссоциацией  $H^+$  иона. Получившийся комплекс затем претерпевает замещение *транс*-ОН-лиганда обратно на хлорид-ион в присутствии  $H^+$  с отщеплением молекулы воды и появлением комплекса I с *цис*-расположением лигандов. Трансформация последнего через реакцию *цис*-гидроксипалладирования дает комплекс II, внутри которого происходит 1,2-миграция гидрид-иона с образованием  $[CH_3CH(OH)PdCl_2]^-$  (III). Точный механизм этапов формирования I и II, а также завершающего этапа – восстановительного элиминирования комплекса III с выделением ацетальдегида – до сих пор остается дискуссионным.

С другой стороны, использование высоких концентраций хлорид-ионов, стерически затрудненных субстратов, реакционных сред с низким содержанием воды в присутствии конкурентных лигандов и т.д. может затруднять стадию *цис-транс*-изомеризации *транс*-комплекса I, приводя к протеканию процесса через *транс*-гидроксипалладирование. Существующие гипотезы о механизмах реакций Pd-катализируемого окисления детально рассмотрены в работах [15, 28].

Реакция *Вакер*-окисления сыграла значительную роль в развитии гомогенного металлокомплексного катализа. Показав высокую эффективность, она стала отправной точкой для разработки различных Pd-катализируемых процессов, в том числе окисления высших линейных 1-алкенов с получением карбонильных соединений [29, 30]. Традиционное *Вакер*-окисление  $\alpha$ -олефинов по наименее гидрированному атому углерода двойной связи с образованием 2-кетонов открывало широкую перспективу разработки эффективных методов синтеза таких соединений по аналогии с ацетальдегидом. Однако использование системы  $PdCl_2/CuCl_2/O_2$  для окисления неразветвленных 1-алкенов, содержащих более трех атомов C в цепи, показало, что ее активность и селективность падают с ростом количества углерода. Так, в случае пропилена его окисление при 50–120°C и давлении 9.8 МПа приводило к образованию ацетона с выходом 99%. Двухстадийная технология была разрабо-

тана фирмой “Hoechst AG” [31]. Окисление же *n*-бутенов при 100°C и давлении до 4.5 МПа давало метилэтилкетон уже с  $S \approx 80\%$  [19].

Анализ полученных данных выявил ряд недостатков традиционной *Вакер*-системы при ее адаптации к окислению высших  $\alpha$ -олефинов, наиболее существенными из которых стали высокая коррозионная активность, низкие скорость реакции и выход целевого кетона, осаждение металлического палладия и  $CuCl$  в ходе реакции, образование хлорированных производных, а также Pd-катализируемая изомеризация двойной связи.

Первоначально попытки увеличения активности каталитической системы были основаны на повышении концентрации медных солей, необходимых для эффективного протекания реакции (II). Однако это приводило к росту коррозионной активности гомогенной системы и количества образующихся хлоркетонов (при окислении *n*-бутенов, например, выход хлоркетонов достигал 10–30%). С другой стороны, для большей стабильности системы и предотвращения кластеризации переходных атомов палладия использовали кислоту  $HCl$ , что оказывало благоприятное влияние на реакции (II) и (III), а также способствовало возрастанию устойчивости хлоридных комплексов  $Cu(I)$ . Тем не менее, присутствие  $HCl$  снижало скорость реакции (I), имеющую обратную пропорциональность по отношению к  $[H^+]$ , и вызывало рост хлорирующей способности  $Cu(II)$ .

Таким образом, возможные методы контроля активности и селективности гомогенной хлоридной *Вакер*-системы без изменения ее состава оказались малоэффективными из-за их противоположного влияния на этапы (I)–(III) и отдельные ее параметры. Это ограничило распространение традиционной *Вакер*-системы на окисление других 1-алкенов помимо этилена и пропилена.

### III. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

В 1975 г. Н. Rogers и соавт. [32] предприняли попытку разработать метод окисления терминальных олефинов, включающий реакции, отличные от традиционного *Вакер*-процесса. В качестве объекта для исследований была выбрана система  $Hg^{II}$ -содержащий компонент/реагент Джонса. В присутствии предложенной системы  $(EtCO_2)_2Hg/CrO_3-H_2SO_4-H_2O$  на первом этапе происходит оксимеркурирование олефина с образованием производного 2-гидроксиалкилртути, которое затем окисляется под действием реагента Джонса в кето-производное. Кислотный гидролиз последнего приводит к соответствующему 2-кетону и исходному  $Hg^{II}$ -содержащему компоненту. За 8 ч реакции при 25°C в среде ацетон/ $H_2O$  выход 2-октанона в такой системе составил 82%.

Позднее, в 1978 г., Н. Mimoun и соавт. показали [33], что изолированные или *in situ* образо-

вавшиеся частицы Rh-O<sub>2</sub> способны окислять терминальные олефины в 2-кетоны в мягких условиях по аналогии с *Вакер*-системой. Ряд высших 2-кетонов с  $S \geq 98\%$  при умеренной

конверсии был получен за 4 ч при использовании трехкомпонентной каталитической системы RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O/Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (схема 2а).

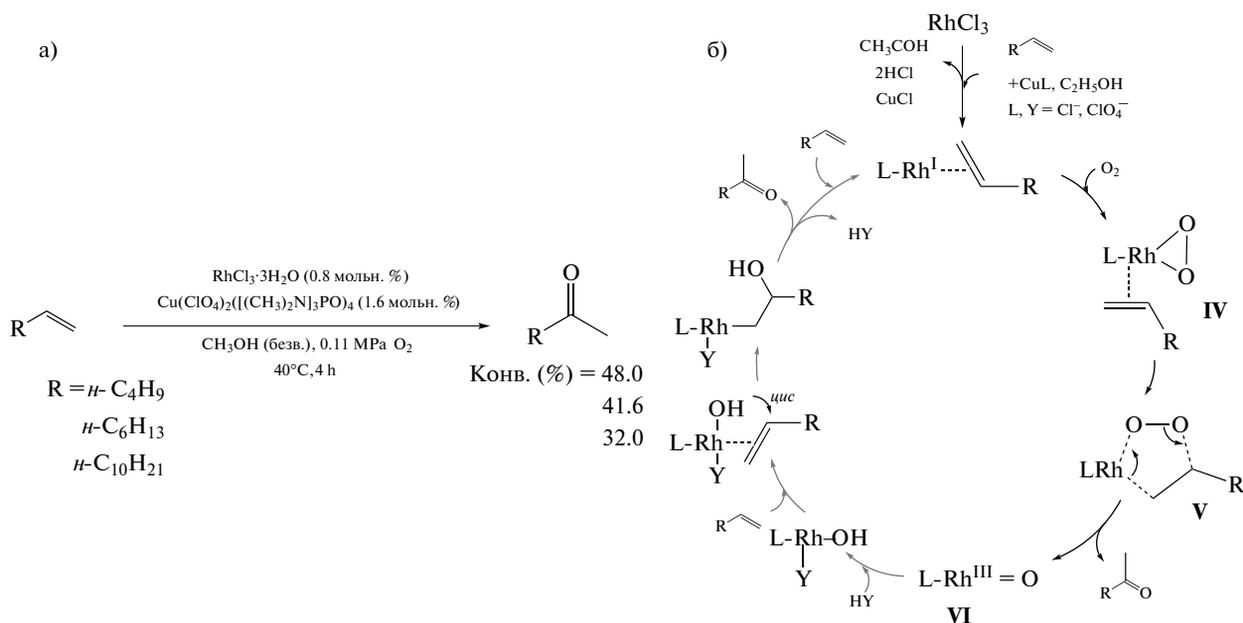


Схема 2. Окисление  $\alpha$ -олефинов в присутствии каталитической системы RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O/Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (а) и схема каталитического цикла (б).

Авторы предложили механизм (схема 2б), согласно которому на первом этапе происходит окисление растворителя до ацетальдегида с одновременным формированием комплекса Rh<sup>I</sup>-олефин. Следующий этап – активация молекулярного кислорода – протекает посредством образования пероксокомплекса IV, превращающегося в металлоцикл V. Возможность возникновения подобного металлоцикла была исследована в работе [34] на примере окисления 1-алкенов и тетрацианоэтилена в присутствии [Rh(AsPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>A<sup>-</sup> (A = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Разложение металлоцикла дает целевой кетон и оксо-производное VI, участвующее в окислении второй молекулы субстрата по классическому *Вакер*-механизму. Было установлено, что увеличение объема воды отрицательно влияет на активность каталитической системы, в то время как введение дегидратирующего агента (2,2-диметоксипропана) и небольших количеств HCl производит противоположный эффект. Показано, что содержание продуктов изомеризации двойной связи не превышает 10% от непрореагировавшего субстрата, причем их окисления до соответствующих кетонов не наблюдается. Тем не менее, ряд недостатков, среди которых низкая конверсия субстрата (менее 60%), окисление растворителя до ацетальдегида, а также осаждение

CuCl в ходе реакции (до 85%), были выявлены для предложенной системы.

#### IV. МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ *ВАКЕР*-СИСТЕМЫ

В последующие годы большинство предложенных методов получения высших 2-кетонов было основано на реакциях Pd-катализируемого окисления  $\alpha$ -олефинов с применением различных добавок и модификаций, нацеленных на решение обнаруженных для традиционной системы проблем.

##### *Использование бинарных водно-органических сред*

Ограничения традиционной хлоридной *Вакер*-системы привели к интенсивному исследованию различных методов ее модификации. Одна из причин снижения активности и селективности системы PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> заключается в ухудшении растворимости субстрата в водном растворе катализатора с ростом длины углеродной цепи. Для решения проблемы уменьшения растворимости высших  $\alpha$ -олефинов в воде и, как следствие, падения скорости и эффективности взаимодействия субстрата с водным раствором катализатора было предложено использовать *бинарные водно-органические среды*.

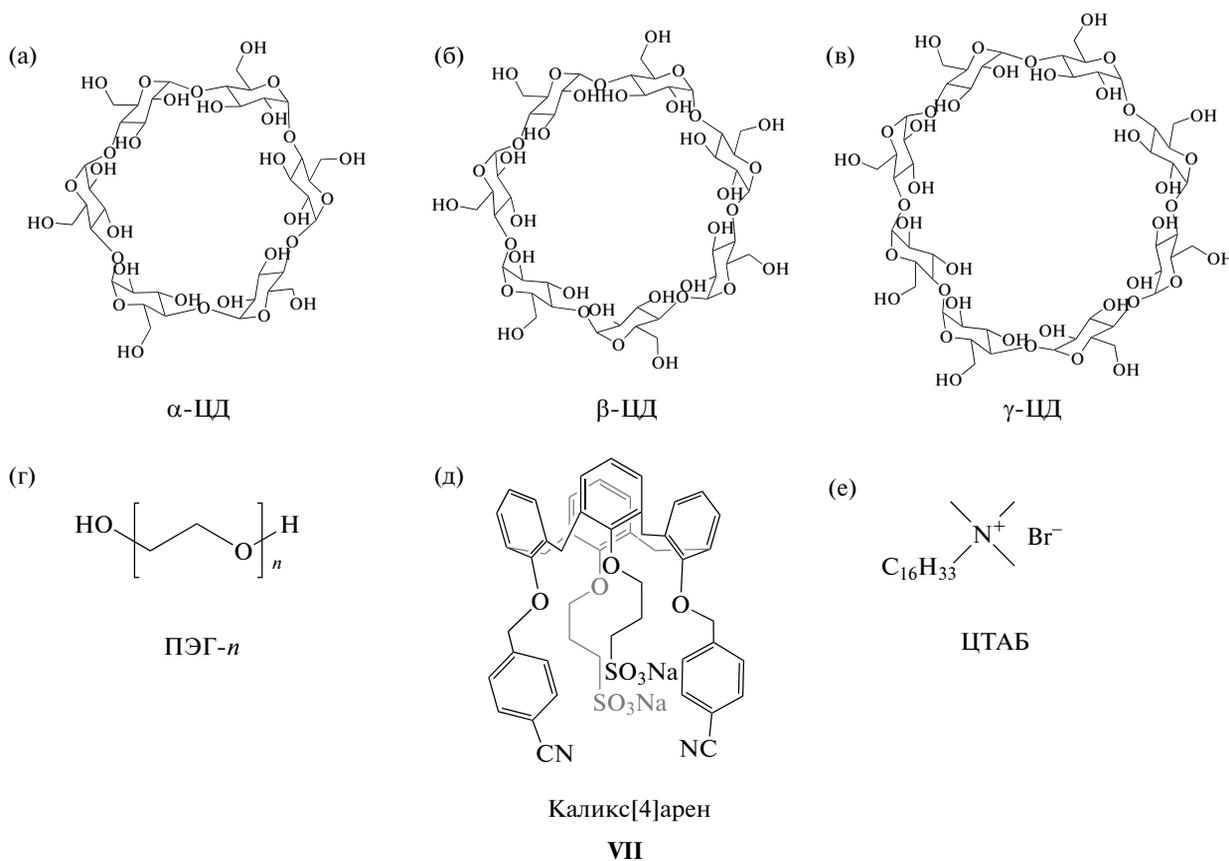
Так, в 1964 г. W. Clement и С. Selwitz изучали окисление 1-додецена в присутствии традиционной *Вакер*-системы  $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$ , но применяли в качестве растворителя смесь  $\text{H}_2\text{O}/\text{N,N}$ -диметилформамид (ДМФА) [35]. В результате прикапывания субстрата в течение 3.5 ч при температуре 60–70°C и объемном содержании воды в смеси 12–17% авторам удалось получить выход 2-деканона 87%. Было отмечено, что использование других смешивающихся с водой растворителей, таких как диметилсульфоксид, ацетон, уксусная кислота (AcOH), тетрагидрофуран (ТГФ), диоксан и ацетонитрил ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), приводит к уменьшению наблюдаемого выхода 2-кетона по сравнению с ДМФА. Введение субстрата прикапыванием позволило авторам значительно снизить скорость конкурирующей реакции изомеризации 1-алкена, а применение бинарной водно-органической системы улучшило массоперенос между субстратом и катализатором.

При окислении 1-децена в присутствии аналогичной системы в среде  $\text{H}_2\text{O}/\text{сульфолан}$  (1 : 1), описанном в патенте компании “Phillips Petroleum Company” [36], был получен 2-деканон с  $S \approx 96.1\text{--}97.8\%$  за 4 ч при 80°C и давлении кислорода 0.83–1.03 МПа. Конверсия субстрата составила  $\leq 56\%$ .

Таким образом, использование бинарных водно-органических сред с подходящим коэффициентом взаимной растворимости обеспечило улучшение массообмена между средами, сократив тем самым время реакции и повысив выход целевых кетонов. Это закрепило применение бинарных сред практически во всех последующих работах. Однако другие проблемы, среди которых образование побочных хлорпроизводных и высокая коррозионная активность, по-прежнему сохранялись.

#### Окисление в присутствии катализаторов межфазного переноса

Наряду с проведением процесса окисления в бинарных средах в 70–90-х гг. XX в. ряд исследователей также предпринял попытку решить проблему низкой скорости реакции окисления высших  $\alpha$ -олефинов в водной среде путем использования катализаторов межфазного переноса (КМП), призванных облегчать взаимодействие между компонентами, находящимися в разных фазах. Различные соединения, такие как циклодекстрины (ЦД), полиэтиленгликоли (ПЭГ), калликс[4]арены и четвертичные аммониевые соли, были изучены с этой целью (схема 3).



**Схема 3.** Соединения, применяемые в качестве КМП в реакциях окисления  $\alpha$ -олефинов: а –  $\alpha$ -циклодекстрин ( $\alpha$ -ЦД); б –  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД); в –  $\gamma$ -циклодекстрин ( $\gamma$ -ЦД); г – полиэтиленгликоль (ПЭГ- $n$ ); д – модифицированный каликс[4]арен; е – бромид гексадецилтриметиламмония (ЦТАБ).

Так, в 1986 г. авторы [37] показали возможность получения 2-кетон $\text{ов}$   $\text{C}_8\text{--C}_{10}$  с выходом 62–76%, окисляя соответствующие 1-алкены с помощью каталитической системы  $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2/\alpha\text{-ЦД}$  при температуре 60–75°C в течение 8–10 ч. Увеличение длины углеродной цепи выше  $\text{C}_{10}$  привело к резкому снижению выхода кетон $\text{ов}$  до значений ниже 15%.

В том же году Н. Zahalka и соавт. исследовали окисление ряда диенов и терминальных алкенов  $\text{C}_{4+}$  в водной среде в присутствии аналогичной системы с добавлением  $\beta\text{-ЦД}$  [38]. Окисляя 1-децен в течение 48 ч при 65°C и атмосферном давлении, авторы получили 2-деканон с выходом 61%. В качестве побочных продуктов наблюдалось образование изомерных деценов, количество которых значительно увеличивалось с ростом длины углеродной цепи субстрата.

В отличие от систем, содержащих ЦД в роли КМП, использование ПЭГ оказалось менее эффективным. Так, авторы [39] получили смесь 2-, 3- и 4,5-деканонов с выходом 68% при селективности образования 2-деканона 88%, окисляя 1-децен в водной среде при 65°C системой  $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$  в присутствии ПЭГ-400 как КМП. Было отмечено, что замена  $\text{PdCl}_2$  на  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  приводит к аналогичному результату, в то время как рост (ПЭГ-1000) или снижение (ПЭГ-200) длины цепи полиэтиленгликоля способствует снижению суммарного выхода кетон $\text{ов}$ .

Позднее А. Максимов и соавт. в своей работе [40] изучили окисление линейных 1-алкенов  $\text{C}_6\text{--C}_{12}$  в водной среде, применяя  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{O}_2$  и водорастворимый комплекс палладия(II) с каликс[4]ареном, модифицированным *para*-бромметилбензонитрилом и 1,3-пропансультоном (VII). Синтез комплекса с соотношением палладий : лиганд = 1 : 2 проводили интенсивным перемешиванием смеси  $\text{PdCl}_2$  и лиганда VII при 60°C в течение 2 ч. С участием такой системы при 50°C и давлении кислорода 0.5 МПа за 2 ч реакции выход 2-гептанона на 1-ом и 2-ом циклах реакции составил 89 и 87% соответственно. Достижение близких значений выхода 2-гексанона и 2-октанона (88 и 83%) потребовало увеличения времени реакции до 8 ч.

Как видно из описанных примеров, использование ЦД и каликс[4]аренов в составе *Вакер*-системы в качестве КМП позволяет осуществлять окисление 1-алкенов в отсутствие органического растворителя. Такой подход обеспечивает образование ряда высших 2-кетон $\text{ов}$  со значениями конверсии и селективности более 80%, а также облегчает выделение продуктов. Следует отметить, что применение подобных КМП ограничивается размерами переносимой молекулы (наблюдается субстратная селективность). Это ведет к резкому снижению выхода продукта и/или значительному увеличению времени реакции при

окислении 1-алкенов, не соответствующих полости “хозяина”. Также в таких системах происходит конкурентное заполнение полости ЦД при накоплении продукта (2-кетона), что требует введения в систему повышенных количеств КМП. Потенциальным решением подобной проблемы является модификация гидроксильных групп ЦД, приводящая к снижению их взаимодействия с карбонильными производными и увеличению стабильности комплекса “гость–хозяин”. Однако это устраняет проблему лишь частично.

В патенте [41] 1979 г., принадлежащем компании “Phillips Petroleum Company”, показана возможность окисления олефинов кислородом в двухфазной водно-органической среде состава  $\text{H}_2\text{O}/\text{хлорбензол}$  (1 : 1) при использовании каталитической системы  $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$  в присутствии добавок хлорида щелочного или щелочно-земельного металла ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и др.) в качестве источника  $\text{Cl}^-$ -ионов и бромида гексадецилтриметиламмония (ЦТАБ) в качестве сурфактанта. В такой системе 2-гексанон образовывался с  $S > 98\%$  при температуре 105°C и давлении кислорода 0.55 МПа за 5–6 ч. Конверсия 1-гексена при этом варьировалась в интервале 67–75%, превышая в 3.5 раза значения, достигаемые в отсутствие сурфактанта.

В последующих патентах, принадлежащих той же компании, была заявлена возможность получения различных кетон $\text{ов}$ , содержащих от 3 до 20 атомов углерода, в том числе 2-кетон $\text{ов}$ , окислением олефинов кислородом или кислородсодержащим газом в присутствии каталитической системы Pd-содержащий компонент/Cu-содержащий компонент/сурфактант и смеси растворителей состава вода/фторуглеродное соединение/органический соразтворитель [42, 43]. В качестве примера в патентах фигурирует реакция окисления 1-додецена с селективностью образования 2-додеканона выше 99% при конверсии субстрата 98%, которую проводили при температуре 120°C и давлении кислорода 2.76 МПа в течение 2 ч в присутствии каталитической системы  $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2/\text{ЦТАБ}$  в среде  $\text{H}_2\text{O}/\text{перфторпентан}/\text{декан}$ . В отсутствие перфторпентана в составе растворителей наблюдается снижение конверсии субстрата на 13%.

Описанные примеры показывают, что КМП играют важную роль в системах, компоненты которых находятся в разных фазах. В ряде случаев они способны интенсифицировать взаимодействие органического субстрата с водным раствором каталитической системы без использования дополнительных соразтворителей. Следует отметить, что разработка катализаторов, объединяющих в одной молекуле свойства металлокомплекса и поверхностно-активного вещества со способностью к образованию включений типа “гость–хозяин”, представляется весьма перспективной с точки зрения достижения кооператив-

ного связывания и возможности предориентации субстрата. Тем не менее, требуются дальнейшие исследования в данной области.

*Системы PdCl<sub>2</sub> + Ох: переход на альтернативные окислители*

Важная особенность традиционной *Вакер*-системы – присутствие хлорид-ионов Cl<sup>-</sup> в высоких концентрациях, которые не только являются лигандами для Pd<sup>2+</sup> и Cu<sup>+</sup>, стабилизируя их в растворе в виде Pd<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Cu<sup>I</sup>Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>, но и обеспечивают с термодинамической и кинетической точек зрения возможность регенерации Pd<sup>0</sup> → Pd<sup>2+</sup> и функционирования ионов Cu<sup>2+</sup> в качестве обратимо действующих окислителей (ОДО) по уравнениям (II) и (III) за счет достижения подходящих значений окислительно-восстановительных потенциалов пар Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>0</sup> и Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> [44]

В то же время комплексообразование α-олефина с Pd-катализатором с появлением [(олефин)PdCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> и последующая координация H<sub>2</sub>O с переходом к комплексу [(олефин)PdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] приводят к отщеплению двух хлорид-ионов. Но именно присутствие Cl<sup>-</sup> одновременно служит причиной и ряда значимых недостатков хлоридной *Вакер*-системы при окислении олефинов > C<sub>4</sub>, среди которых образование хлорированных производных и снижение скорости реакции, имеющей обратную квадратичную зависимость по отношению к концентрации хлорид-ионов [18, 45]:

$$-\frac{d[\text{олефин}]}{dt} = \frac{k[\text{олефин}][\text{PdCl}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]}$$

Для снижения количества хлорпроизводных в ряде работ были исследованы системы PdCl<sub>2</sub> + + окислитель (Ох), в которых в качестве Ох использовали бесхлоридные соединения.

Так, Т. Mitsudome и соавт. предложили простую и регенерируемую систему для окисления терминальных алкенов в соответствующие 2-кетоны без применения сокатализаторов или восстанавливающих агентов, состоящую из PdCl<sub>2</sub> и молекулярного кислорода в качестве единственного реокислителя Pd<sup>0</sup> [46]. В такой системе в среде N,N-диметилацетамид (ДМАА)/H<sub>2</sub>O за 3 ч реакции при 80°C и давлении кислорода 0.61 МПа авторам удалось получить ряд высших 2-кетонов C<sub>6</sub>–C<sub>20</sub> с выходом 81–88% при конверсии соответствующих 1-алкенов 82–88%. Повторное использование каталитической системы на 2-ом и 3-ем циклах в реакции окисления 1-децена показало умеренное снижение выхода 2-деканона до ~80% по сравнению с первым циклом (85%). Отделение непрореагировавшего субстрата и продуктов реакции проводили экстракцией *n*-гептаном с последующей декантацией полученного раствора. Было показано, что начальная скорость

реакции зависит от давления кислорода и концентрации катализатора и не зависит от концентрации субстрата. Применение ДМАА в качестве растворителя, по предположению авторов, облегчает регенерацию частиц Pd<sup>0</sup> кислородом, а также препятствует их агрегации.

R. Fernandes и соавт. уделили значительное внимание поиску альтернативного окислителя для регенерации палладия, способного заменить хлорид меди(II) и предотвратить появление различных хлорпроизводных. В качестве таких соединений были предложены сульфат железа(III) [47] и оксид хрома(VI) [48], которые при окислении 1-алкенов C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> и C<sub>14</sub> обеспечивали образование соответствующих 2-кетонов в присутствии PdCl<sub>2</sub> с выходом до 96% в среде CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (7 : 1) за 1–6.5 ч реакции при умеренном нагревании. Следует отметить, что в случае Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> окисление проводили в атмосфере N<sub>2</sub>, поскольку в кислородной атмосфере процесс протекал с более низкой эффективностью. Так, за 30 ч реакции выход 2-деканона в атмосфере O<sub>2</sub> составил 75%.

A. Smith и соавт. исследовали окисление 1-децена в мягких условиях в присутствии системы PdCl<sub>2</sub>/Cu(OAc)<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> в среде AcNMe<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (7 : 1) [49]. Выход 2-деканона при этом составил 84%.

Приведенные примеры показывают, что существуют различные альтернативные окислители, способные обеспечивать регенерацию Pd<sup>0</sup> по уравнению (II) с достаточной эффективностью. Однако вопрос регенерации предлагаемых Ох по уравнению (III) в реакционных условиях с замыканием каталитического цикла реакции (IV) остается во многих работах малоизученным.

*Бесхлоридные системы*

В традиционной *Вакер*-системе регенерация палладия по уравнению (II) в действительности протекает с возникновением активных частиц PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, которые в ходе реакции (I) диссоциируют с образованием двух эквивалентов Cl<sup>-</sup>, снижающих скорость реакции. Переход на системы PdCl<sub>2</sub>/бесхлоридный Ох не позволяет полностью преодолеть недостатки системы PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, поскольку в отсутствие достаточного количества хлорид-ионов нарушается термодинамическое равновесие между комплексами Pd<sup>2+</sup> и Pd<sup>0</sup>, что приводит к осаждению последнего. В связи с этим целью многочисленных исследований стал поиск альтернативных компонентов каталитической системы PdX<sub>2</sub> + Ох – лигандов, обладающих возможностью обеспечить аналогичную хлорид-ионам функцию и эффективность протекания реакций (I) и (II), а также окислителей Ох, способных регенерировать палладий, превращая стехиометрическую реакцию взаимодействия палладия с олефинами в каталитическую. Разработка ста-

бильной бесхлоридной системы, столь же эффективной, как *Вакер*-система в реакции получения ацетальдегида, стала приоритетной задачей.

Компания “Catalytica Associates” предложила гомогенную каталитическую систему [50, 51], содержащую помимо  $\text{PdX}_2$  и  $\text{CuY}_2$  соединение из класса нитрилов  $\text{RC}\equiv\text{N}$  в качестве лиганда. Различные анионы, такие как  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ , исследовались как X и Y. Было установлено, что основными побочными продуктами в такой системе являются изомерные 2- и 3-алкены, которые затем превращаются в соответствующие кетоны. В отсутствие нитрила регенерация  $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{2+}$  не наблюдается, тогда как увеличение его содержания в системе не оказывает влияния на конверсию, но способствует росту селективности получения целевого 2-кетона. Полная конверсия гексена-1 при образовании 2-гексанона с  $S = 53.4\%$  была достигнута за 8 ч реакции при температуре  $60^\circ\text{C}$  и давлении кислорода 0.55 МПа в присутствии системы  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2/\text{Cu}(\text{BF}_4)_2/\text{CH}_3\text{CN}$ .

Позднее, в 1990 г., D. Miller и D. Wayne исследовали возможность ускорения реакции окисления циклических и терминальных олефинов введением добавок неорганических кислот с комплексообразующими анионами [52]. Авторы показали, что окисление 1-децена с помощью каталитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/n$ -бензохинон (БХ) в присутствии сильных минеральных кислот приводит к многократному ускорению реакции (~42 раза) при высоких значениях конверсии и селективности:

$$\begin{array}{l} \text{HBF}_4 \geq \text{HNO}_3 > \text{HClO}_4 > \\ 99 \text{ и } 84\% \geq 93 \text{ и } 83\% > 98 \text{ и } 79\% > \\ > \text{H}_2\text{SO}_4 \geq \text{HCl} \\ > 93 \text{ и } 64\% \geq 0 \text{ и } - \end{array}$$

Реакцию проводили в среде ацетонитрил/ $\text{H}_2\text{O}$  (7 : 1) при  $60^\circ\text{C}$  в течение 10 мин при мольном отношении субстрат/ $\text{Pd}^{2+}$ /БХ/кислота равном 1 : 0.02 : 0.9 : 1.25. В качестве побочных продуктов наблюдалось образование 5–10% 3-деканона и 3–4% деканала, а также 4-деканона (для  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 14%). Было установлено, что замена  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  на  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{PdSO}_4$  не влияет на активность каталитической системы и суммарный выход кетонов, в то время как повышение концентрации кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) способствует монотонному росту содержания кетонов с перегибом в интервале концентраций кислоты 0.30–0.45 М. Наблюдаемое ускорение реакции авторы связывают с возможным возрастанием электрофильности  $\text{Pd}^{\text{II}}$  и его реакционной способности по отношению к олефинам, которое может достигаться за счет протонирования координированного лиганда, легкости удаления не-

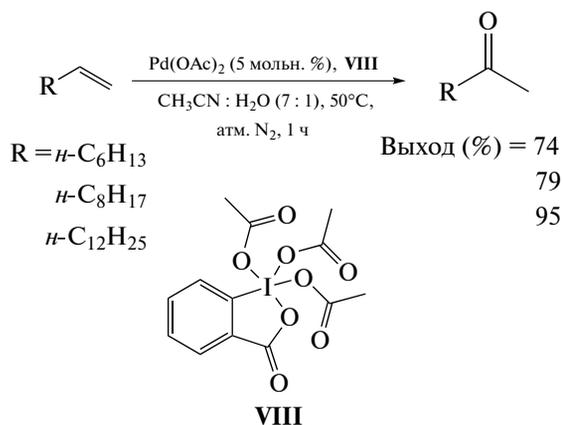
комплексообразующих анионов или увеличения скорости обмена лигандами в присутствии  $\text{H}^+$ .

Данный метод, несмотря на высокую эффективность, имеет ряд ограничений, связанных со стабильностью реагентов и продуктов реакции в кислых средах, коррозионной активностью сильных минеральных кислот, а также трудностями выделения продуктов реакций.

Похожая система была представлена В. Моранди и соавт. в патенте [53]. Авторы получили 86% выход 2-додеканона с  $S = 97.5\%$ , окисляя 1-додецен при комнатной температуре в течение 16 ч с использованием каталитической системы  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2/\text{БХ}$ . Дикаатионный комплекс палладия синтезировали смешением  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  с  $\text{HBF}_4$  в системе растворителей ДМАА/ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  с соотношением 3.5 : 3.5 : 1.

Окисление 1-октена с выходом соответствующего кетона 83% за 6 ч было выполнено авторами [54] с применением системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{O}_2$  (0.1 МПа) в среде ДМСО/ $\text{H}_2\text{O}$  (10 : 1) в присутствии трифторуксусной кислоты при  $70^\circ\text{C}$ .

Позднее D. Chaudhari и R. Fernandes исследовали систему  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /периодинан Десса–Мартина (VIII) в среде  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (7 : 1) при температуре  $50^\circ\text{C}$  в атмосфере азота [55] (схема 4). За 1 ч реакции такая система обеспечила выход 2-тетрадеканона 95%, однако выходы кетонов  $\text{C}_8$  и  $\text{C}_{10}$  составили 74 и 79% соответственно.



**Схема 4.** Окисление  $\alpha$ -олефинов в присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /периодинан Десса–Мартина.

В 2019 г. авторы [56] описали модифицированную *Вакер*-систему, состоящую из комплекса  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  и фоторедокс-катализатора  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ , способного окислять  $\text{Pd}^0$  обратно в активную форму  $\text{Pd}^{2+}$  под действием света в присутствии  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При облучении такой системы при  $120^\circ\text{C}$  в среде ДМФА/ $\text{H}_2\text{O}$  (6 : 1) в течение 36 ч с использованием люминесцентной лампы мощностью 11 Вт выход 2-тетрадеканона составил 87%.

Из представленных примеров видно, что большинство предложенных систем обеспечивают сохранение или улучшение показателей хлоридной системы  $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$  при переходе к высшим  $\alpha$ -олефинам, решая при этом проблему высокой коррозионной активности и образования хлорпроизводных. Замещение хлорид-ионов нитрильными лигандами при одновременном применении бесхлоридных окислителей является в целом эффективным методом модификации традиционной *Вакер*-системы, способствующим сохранению ее активности и стабильности в ходе реакции. При этом используемый лиганд должен соответствовать ряду требований: 1) связывать  $\text{Pd}^0$ , препятствуя его осаждению в ходе реакции; 2) обладать умеренной комплексообразующей силой и беспрепятственно отщепляться при образовании комплекса  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -олефин; 3) иметь низкую способность к смещению положительного заряда  $\text{Pd}^{2+}$ . Наиболее предпочтительны моодентатные электронодефицитные лиганды.

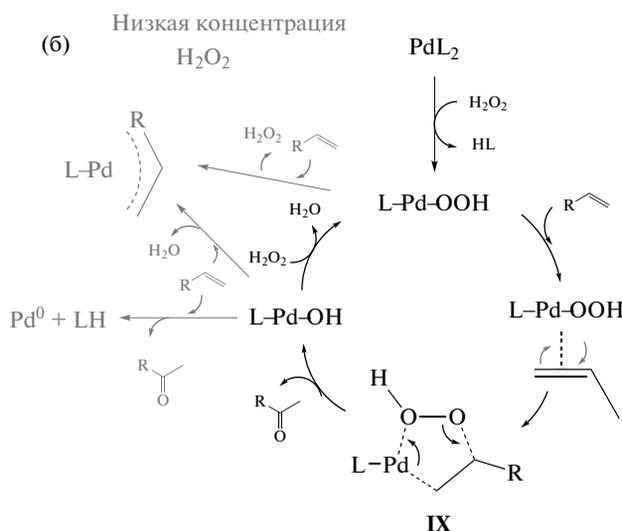
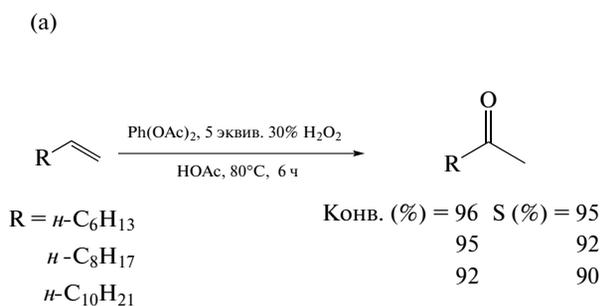


Схема 5. Окисление  $\alpha$ -олефинов в присутствии каталитической системы  $\text{Pd(OAc)}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  (а) и схема каталитического цикла (б).

Согласно предложенному механизму (схема 5б), в такой системе на первой стадии образуется активный интермедиат  $\text{Pd}-\text{OOH}$ , который затем координируется с субстратом, превращаясь в псевдоциклический пероксидный интермедиат IX, внутри которого происходит перенос кислорода. В то время как источником кислорода в молекуле кетона в случае традиционной *Вакер*-системы служит вода, а кислород выступает в качестве терминального окислителя (см. уравнения (I)–(III)), в  $\text{H}_2\text{O}_2$ -опосредованном окислении источником кислорода является терминальный окислитель –  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Следует отметить, что данная система требует использования избытка пероксида водорода ( $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{субстрат}] \geq 5$ ) для компенсации непро-

### Пероксосоединения $\text{ROOH}$ в качестве стехиометрических окислителей

Экологическая безопасность, отсутствие побочных продуктов и, как следствие, дополнительных процедур очистки целевого соединения и утилизации отходов выгодно отличают пероксид водорода от других окислителей, содержащих активный кислород. В связи с этим возможность использования  $\text{H}_2\text{O}_2$  в качестве безотходного “зеленого” окислителя исследуется едва ли не во всех областях синтетической химии, в том числе и в реакциях  $\text{Pd}$ -катализируемого окисления  $\alpha$ -олефинов [57].

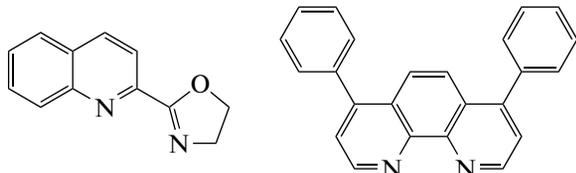
Так, авторы [58] предложили окислять терминальные олефины в соответствующие кетоны с помощью  $\text{Pd(OAc)}_2$  и 30% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  в среде  $\text{AcOH}$  в отсутствие галогенид-ионов и сокатализаторов. Применение описанной системы обеспечило образование ряда 2-кетонов с  $S \approx 90\text{--}95\%$  и конверсией 1-алкенов 92–96% при  $80^\circ\text{C}$  за 6 ч (схема 5а).

дуктивного разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и обеспечения полноты протекания реакции, а также для предотвращения осаждения палладия. Изомерные кетоны образуются в качестве побочных продуктов.

В том же году в работе [59] Н. Mitoim и соавт. показали, что селективное стехиометрическое окисление терминальных олефинов в метилкетоны в мягких условиях может быть выполнено в присутствии тетрамерных комплексов  $[\text{RCO}_2\text{Pd}(\text{OO}t\text{-Bu})_4]$  ( $\text{R} = -\text{CCl}_3, -\text{CF}_3, -\text{CH}_3, -\text{C}_3\text{F}_{11}$ ), осаждение которых наблюдается в результате замещения карбоксилат-аниона группой  $t\text{-BuOO}^-$  при перемешивании смеси  $\text{Pd(RCO}_2)_2$  и 80%  $t\text{-BuOOH}$  при комнатной температуре в течение 2 ч. Наиболее активным среди синтезированных оказался ком-

плекс  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Pd}-\text{OO}t\text{-Bu}$ , в присутствии которого за 10 мин реакции при  $20^\circ\text{C}$  в безводном бензоле выход  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_8$  кетонов составил 98% в расчете на Pd. На основании полученных данных авторы предложили механизм, включающий аналогично схеме 5b следующие этапы: 1) координирование терминального олефина с образованием пероксидного  $\pi$ -олефинового комплекса; 2) нуклеофильное *cis*-пероксипалладирование в координационной сфере металла с появлением псевдоциклического пятичленного аддукта; 3) разложение псевдоциклического комплекса посредством разрыва связи O—O с последующим  $\beta$ -гидридным сдвигом с выделением кетона и *трет*-бутоксипалладиевого комплекса; 4) регенерация исходного катализатора а) в присутствии избытка *t*-BuOOH замещением группы *t*-BuO<sup>-</sup> на более нуклеофильную *t*-BuOO<sup>-</sup> с возникновением *t*-BuOH или б) в отсутствие избытка *t*-BuOOH замещением *t*-BuO<sup>-</sup> второй молекулой олефина с формированием  $\pi$ -аллильного комплекса и *t*-BuOH.

В 2009 г. В. Michel и соавт. описали высокоактивную каталитическую систему Pd(хинолин-2-оксазолин) $\text{Cl}_2/\text{AgSbF}_6/70\%$  раствор *t*-BuOOH, обеспечивающую превращение 1-децена в 2-деканон с выходом 86% за 20 мин в мягких условиях [60]. Реакцию проводили в темноте в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , постепенно нагревая предварительно охлажденную в ледяной бане смесь до комнатной температуры. Катализатор получали в виде оранжевого порошка за 16 ч при перемешивании хинолин-2-оксазолина (X) в качестве бидентатного лиганда и  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в атмосфере  $\text{N}_2$ . Метод отличается высокой скоростью целевой реакции, однако требует предварительной активации Pd-катализатора избытком 70% раствора *t*-BuOOH.



Хинолин-2-оксазолин (X)

Bphen

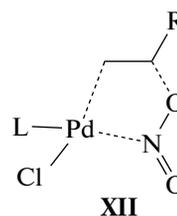
Позднее авторы [61] исследовали окисление 1-октена в качестве модельного субстрата 50%-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 экв.) в присутствии комплекса  $\text{L}-\text{Pd}(\text{MeCN})_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ , синтезированного *ex situ* смешением лиганда и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в подходящем растворителе при комнатной температуре с последующим добавлением трифторметансульфоновой кислоты. В такой системе наибольший выход 2-октанона 80% при конверсии субстрата >99% достигался за 24 ч при температуре  $27^\circ\text{C}$  в ацетоне с батофенантролином (Bphen) в качестве лиганда.

Приведенные примеры показывают, что системы Pd-катализатор/пероксосоединение в яв-

ном или модифицированном виде имеют высокий потенциал для разработки “зеленых” процессов окисления  $\alpha$ -олефинов, обеспечивая в ряде случаев достаточно короткие времена реакций при больших значениях выхода продукта в мягких условиях. Однако сверхстехиометрическое применение ROOH является общим недостатком подобных систем.

#### Использование *ex situ* Pd-комплексов в качестве катализаторов

В 1981 г. М. Andrews и К. Kelly предложили проводить окисление олефинов в кетоны кислородом в присутствии комплекса  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{ClNO}_2$  (XI), способного претерпевать окислительно-восстановительные превращения с образованием полимерного нитрозопроизводного  $[\text{PdCl}(\text{NO})]_n$  [62]. Такой комплекс, по сути, объединил в себе функции активного центра катализатора ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ ), лиганда, стабилизирующего палладий, ОДО, исключив тем самым необходимость использования дополнительного сокатализатора. Применяя методы ИК- и ЯМР-спектроскопии, авторы показали, что окисление протекает через быструю и обратимую координацию алкена с комплексом XI с последующим образованием пятичленного металлоцикла XII, внутри которого происходит перенос кислорода с нитрогруппы на  $\alpha$ -олефин. Такая система обеспечила селективное окисление децена-1 в 2-деканон при комнатной температуре в толуоле, однако достигаемые выходы оказались невысокими.



XII

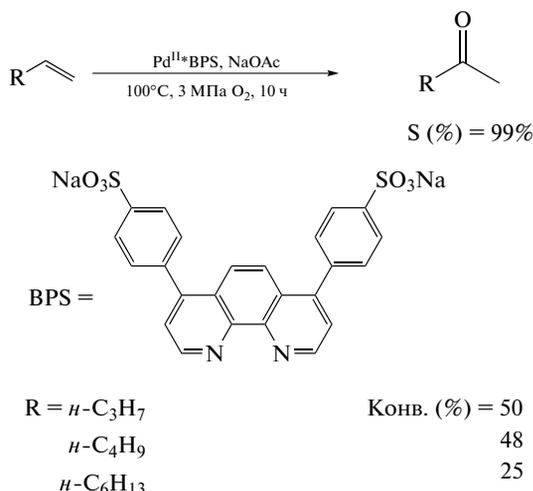
Позднее, в 1998 г., авторам [63] удалось выделить и охарактеризовать гетерометаллический полимерный комплекс состава  $[(\text{PdCl}_2)_2\text{CuCl}_2(\text{DMFA})_4]_n$  (XIII), полученный в мягких условиях взаимодействием  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  и  $\text{CuCl}$  с ДМФА в среде 1,2-дихлорэтана в атмосфере  $\text{O}_2$ . Было показано, что такой комплекс может катализировать окисление 1-децена в среде ДМФА/ $\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ , приводя к 2-деканону с умеренными выходами. Авторы полагают, что формирование XIII может протекать в системе  $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}/\text{O}_2/\text{DMFA}$  и вносить свой вклад в окисление алкенов наряду с традиционным рассмотрением процесса по уравнениям (I)–(III).

Умеренные значения конверсии в интервале 25–50% при *S* образования 2-кетонa 99% получили авторы [64, 65] при окислении 1-алкенов в присутствии водорастворимого комплекса, синтезированного взаимодействием  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  с дисульфатом батофенантролина (BPS) в  $\text{H}_2\text{O}$

(схема 6а). Реакцию проводили в течение 10 ч при температуре 100°C и давлении кислорода 3 МПа в водной среде. Согласно экспериментальным данным, использование устойчивого к окислению бидентатного диамина BPS в качестве лиганда стабилизирует Pd<sup>0</sup>, предотвращая его кластеризацию и осаждение в виде палладиевой черни, а также снижает редокс-потенциал пары Pd<sup>2+</sup>/Pd<sup>0</sup>, делая регенерацию Pd<sup>0</sup> в присутствии O<sub>2</sub> более благоприятной. Найденный дробный порядок по

палладию, равный ½, свидетельствует о возникновении димерных частиц Pd с двумя мостиковыми гидроксильными лигандами (XIV), которые диссоциируют при координации α-олефина с образованием комплекса XV типа *цис-I*, претерпевающего *цис*-гидроксипалладирование с формированием комплекса β-гидроксиалкилпалладия XVI. Разложение последнего приводит к генерации кетона и Pd<sup>0</sup>, стабилизированного BPS (схема 6б).

(а)



(б)

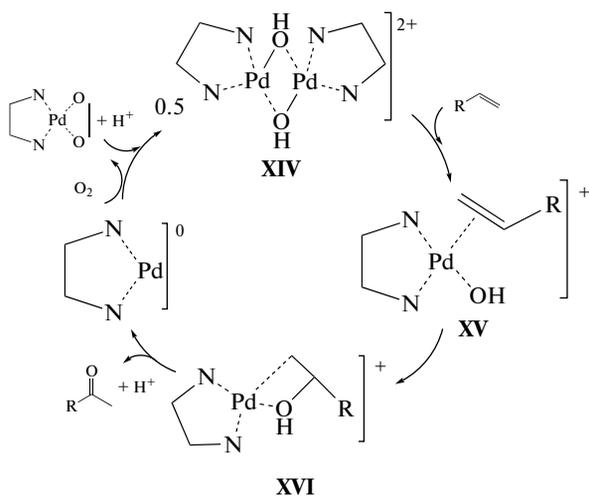


Схема 6. Окисление α-олефинов в присутствии комплекса Pd<sup>II</sup>\*BPS (а) и схема каталитического цикла (б).

### Гетерогенные системы

В литературе описано множество каталитических систем, эффективных в реакции окисления α-олефинов. Однако большинство из них страдает от выпадения Pd<sup>0</sup> в ходе реакции из-за ее длительности, а также отсутствия эффективных сокатализаторов, способных обеспечивать быструю регенерацию Pd<sup>2+</sup>. Основной способ достижения стабильности предложенных каталитических систем — использование органических лигандов, к строению и составу которых предъявляется ряд требований, описанных ранее. Это приводит к увеличению количества компонентов каталитической системы и ограничениям, связанным с проведением процесса только с применением раствора каталитического комплекса. В этой связи ряд исследователей поставил своей целью разработку высокоактивных гетерогенных катализаторов для процессов окислительной трансформации высших α-олефинов в 2-кетоны.

Так, в 1992 г. авторы [66] описали гетерогенный катализатор, представляющий собой прослойки модифицированного монтмориллонита, содержащие координированный Pd (схема 7).

Синтез катализатора осуществляли в толуоле прививкой 3-триэтоксисилильного производного к предварительно полученному Н-монтмориллониту при кипячении в инертной атмосфере с последующим взаимодействием образованного производного с Pd(PhCH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре в бензоле. Было установлено, что в присутствии избытка 30% раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при 80°C в среде AcOH такой интеркалят обеспечивает эффективное окисление ряда 1-алкенов C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub> в соответствующие 2-кетоны с выходом 90–96% при полной конверсии за 45–60 мин и может быть использован повторно. По мнению авторов, высокая эффективность подобной системы (TON = 4500 ч<sup>-1</sup>), превосходящая таковую для гомогенной системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в 10 раз, объясняется изменением электронного окружения Pd<sup>II</sup> в результате комплексообразования с силилалкиламинным бидентатным лигандом, а также поляризацией двойной связи субстрата благодаря кислотности межслоевого пространства монтмориллонита, создаваемого мостиковыми базальными атомами кислорода. При этом ограниченное межслоевое пространство интеркалята требует

определенной пространственной ориентации субстрата, что препятствует изомеризации двойной связи и обеспечивает рост селективности образования 2-кетона.

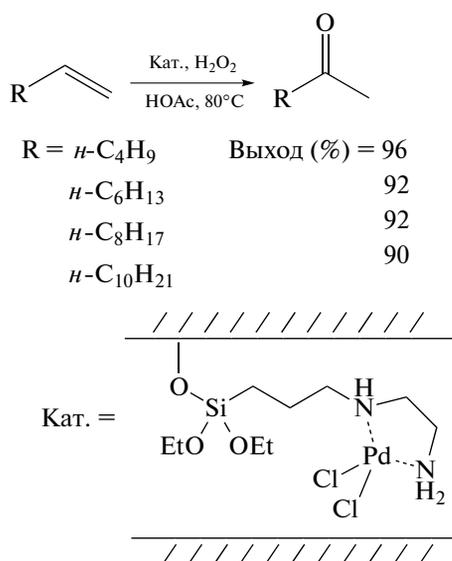


Схема 7. Окисление  $\alpha$ -олефинов в присутствии гетерогенного катализатора Pd/монтмориллонит.

Позднее М. Kulkarni и соавт. [67] описали окисление октена-1 в присутствии катализатора Pd<sup>0</sup>/C, используя KBrO<sub>3</sub> в качестве недорогого и легкодоступного терминального окислителя. Процесс вели в течение 12 ч в среде ТГФ/Н<sub>2</sub>O (4 : 1) при температуре 65°C с добавлением трехкратного избытка окислителя. Выход 2-октанона составил 84%.

В 2017 г. авторы [68] исследовали окисление ароматических и алифатических терминальных алкенов в соответствующие кетоны в присутствии наночастиц Pd<sup>0</sup>, нанесенных на ZrO<sub>2</sub>, в отсутствие сокатализаторов и кислот. В такой системе за 20 ч реакции в атмосфере O<sub>2</sub> выход C<sub>8</sub>- и C<sub>10</sub>-кетонс составил 90 и 68% соответственно. Окисление вели в среде ДМСО/Н<sub>2</sub>O при 80°C и давлении кислорода 0.2 МПа, предварительно активировав катализатор с применением O<sub>2</sub> (1 МПа) в автоклаве при 80°C в течение 1 ч в среде ДМСО. Возможность многоциклового использования такой системы была продемонстрирована на примере реакции окисления стирола в ацетофенон в 6 циклах. В последующих циклах снижение каталитической активности было более значительным в результате агрегации наночастиц Pd (размер частиц после 1-го и 8-го циклов увеличился с 4.2 до 25.1 нм).

Ряд кетонов C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> с выходом 78–81% был получен авторами [69] при окислении соответствующих 1-алкенов 30% раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 экв.) на гетерогенном катализаторе Pd<sup>0</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, приготовленном восстановлением с помощью NaBH<sub>4</sub> смеси PdCl<sub>2</sub> и синтезированного на отдельной стадии графитоподобного нитрида углерода g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Реак-

ции проводили в среде CH<sub>3</sub>CN/Н<sub>2</sub>O при температуре 25–55°C в присутствии оксида графена, обладающего свойством слабой кислоты. Катализатор показал хорошую гидролитическую устойчивость и умеренное снижение выхода ацетофенона при окислении стирола на 7% после пяти рециклов.

Несмотря на существующий в настоящее время высокий интерес исследователей к разработке гетерогенных систем, число публикаций, посвященных их применению для окисления 1-алкенов в 2-кетонс, остается ограниченным.

#### Гетерополисоединения в качестве сокатализаторов

Гетерополисоединения (ГПС) представляют собой обширный класс металл-кислородных полиядерных кластерных соединений, состав, строение и свойства которых могут варьироваться в широких пределах [70–72]. Еще в 60-х гг. XX в. было показано, что внедрение легко восстанавливаемых атомов ванадия(V) в состав металлатного каркаса различных ГПС приводит к появлению у них окислительных свойств, сила которых зависит от содержания ванадия. Это способствовало пристальному вниманию со стороны различных научных коллективов к данному типу соединений (преимущественно к ГПС структуры Кеггина (рис. 2)) и стало отправной точкой для их всестороннего исследования в качестве ОДО. Сегодня ванадийсодержащие ГПС – ГПС-*x* (*x* – число атомов ванадия(V) в составе) – находят применение во многих областях химии в качестве кислотных и окислительных катализаторов для трансформации различных органических соединений [73–78], в том числе в реакциях окисления  $\alpha$ -олефинов.

Так, серия патентов 1988–89 гг., принадлежащих компании “Catalytica Associates”, демонстрирует возможность получения высших 2-кетонс одностадийным окислением  $\alpha$ -олефинов кислородом под давлением с применением каталитической системы Pd-содержащий компонент/изоили гетерополианион в присутствии добавок переходного металла, пригодного к окислительно-восстановительным превращениям (Cu, Fe или Mn), и/или комплексобразующего лиганда из класса нитрилов (RC≡N) [79–81]. На примере окисления 1-гексена авторы показали, что введение в систему добавок в ряде случаев увеличивает значения конверсии и *S*, а также сокращает время реакции. Наилучшее соотношение данных показателей (96.4 и 87%) было достигнуто за 16 мин при использовании каталитической системы Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>9</sub>Pm<sub>6</sub>V<sub>6</sub>O<sub>40</sub>/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в среде H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 85°C и давлении кислорода 0.69 МПа в реакторе, обеспечивающем эффективное смешение фаз со скоростью до 2500 об/мин. Для ряда систем, в присутствии которых селективность возрастала до значений выше 99%, показатели конверсии сни-

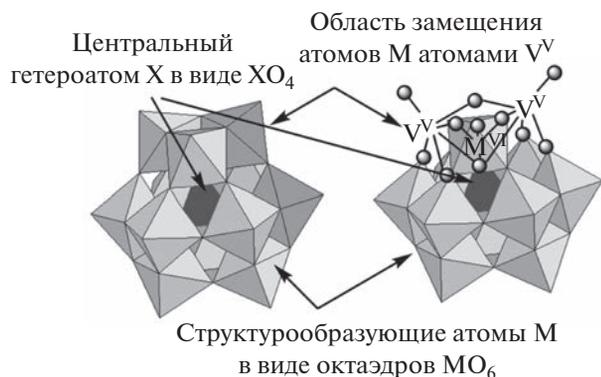


Рис. 2. Полиэдрическая модель  $\alpha$ -изомера ГПС структуры Кеггина состава  $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$ .

жались до  $\sim 30\%$ . Окисление 1-октена в аналогичных условиях в течение 141 мин привело к образованию 2-октанона с  $S = 65\%$  при конверсии субстрата 86%.

Окисление 1-децена системой  $PdCl_2/O_2$  в присутствии водного раствора молибдованадофосфорной гетерополикислоты (ГПК), содержащей от 2 до 8 атомов ванадия(V), в среде  $H_2O$ /сульфолан (1 : 1), описанное в patente компании “Phillips Petroleum Company” [36], позволило получить 2-деканон с  $S$  в интервале 96.1–97.8% за 4 ч при  $80^\circ C$  и давлении кислорода 0.83–1.03 МПа. Конверсия субстрата при этом составила 31.3–45.1%.

Позднее E. Monflier и соавт. описали многокомпонентную каталитическую систему для окисления терминальных олефинов, включающую  $PdSO_4/H_9PMo_6V_6O_{40}/CuSO_4/O_2$ , а также замещенный  $\beta$ -ЦД. Было показано, что каталитические свойства  $\beta$ -ЦД могут быть улучшены подбором подходящих функциональных групп, определяющих его растворимость в водной и органической фазах [82]. Наилучшим среди исследованных оказался гептакис(2,6-ди-О-метил)- $\beta$ -ЦД, обладающий хорошей растворимостью в водной фазе и частичной растворимостью в органической. В присутствии этой системы при  $80^\circ C$  и атмосферном давлении 100%-ное преобразование 1-децена в водной среде с выходом 2-деканона 98% происходило за 6 ч [83, 84]. Достижение

близких значений выхода гомологов 2-деканона, таких как 2-ундеканон и 2-тетрадеканон, потребовало увеличения времени реакции в 4 и 15 раз соответственно [85]. По предположению авторов, в такой системе происходит частичное замещение протонов с формированием  $Su$ –ГПС-х-комплекса, проявляющего высокую активность в реокислении  $Pd^0$ . Кроме того, обладая липофильной полостью хозяина,  $\beta$ -ЦД образует комплекс включения с субстратом, облегчая тем самым его массоперенос между органической и водной фазами. Изомерные алкены были идентифицированы в качестве побочных продуктов.

T. Yokota и соавт. показали возможность использования гомогенно-гетерогенной каталитической системы, состоящей из  $Pd(OAc)_2/C$ , раствора ГПС состава  $(NH_4)_5H_6PMo_4V_8O_{40}$  и  $O_2$ , для окисления 1-алкенов  $C_6$ – $C_{14}$  в соответствующие 2-кетоны с выходами 74–88% [86]. В качестве наиболее предпочтительных условий проведения процесса были выбраны температура  $60^\circ C$ , среда этанол/вода (19 : 1), время реакции 5.5 ч при медленном введении субстрата в течение 5 ч. Реакцию проводили в присутствии добавок  $NH_4Cl$  и  $MeSO_3H$ , введение которых, по предположению авторов, обеспечивает окисление изомерных алкенов и препятствует выпадению  $Pd^0$  соответственно. Тем не менее, изомерные 2- и 3-алкены с выходом 5–18% все же наблюдались в качестве побочных продуктов.

В 2009 г. J. Etedgui и R. Neumann описали метод, позволяющий селективно окислять терминальные алкены  $C_6$ – $C_9$  в соответствующие 2-кетоны, а также гексадиен-1,5 в 3-метилциклопентанон при температуре  $150^\circ C$  в среде ДМАА/ $H_2O$  с помощью  $N_2O$  в качестве терминального окислителя [87]. Реакцию вели в течение 18 ч в присутствии металлорганического полиоксометаллатного гибридного катализатора  $Pd^{II}(15\text{-краун-5-фенантролин})Cl_2-H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ , синтезированного по схеме 8. Образование желто-оранжевого нерастворимого комплекса XVII было подтверждено методами элементного анализа, УФ-Вид- и ИК-спектроскопии, электроспрей ионизационной масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

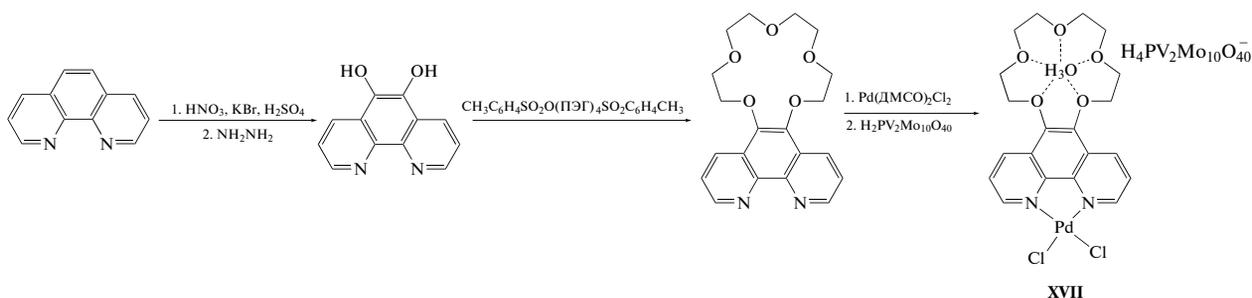


Схема 8. Схема синтеза металлорганического полиоксометаллатного гибридного катализатора  $Pd^{II}(15\text{-краун-5-фенантролин})Cl_2-H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ .

Авторами настоящего обзора также ведутся интенсивные исследования реакции окисления высших  $\alpha$ -олефинов в присутствии V-содержащих ГПС, наченные на реализацию отечественного экологичного процесса синтеза высших 2-кетон, обеспечивающего получение не только отдельных кетон, но и всего ряда  $C_6$ – $C_{14}$ . Прототипом к представленному исследованию стала работа К.И. Матвеева и Г.М. Максимова, опубликованная в 1995 г. [88] (заявка на изобретение от 15.01.1981). В указанном изобретении авторы предложили каталитическую систему, состоящую из  $PdSO_4$  и натриевой соли фосфорномолибдованадиевой ГПК структуры Кеггина брутто-состава  $Na_yH_{3+x-y}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ , содержащей от 1 до 4 атомов ванадия(V). ГПС-х получали замещением атомов  $Mo^{VI}$  в фосфорномолибденовой ГПК состава  $H_3PMo_{12}O_{40}$  на  $V^V$  путем ее растворения в растворе метаванадата натрия и  $H_3PO_4$ . Окисление 1-алкенов проводили в присутствии указанного катализатора в водно-метанольном растворе (50–90 об. % MeOH) при температуре 50–90°C и давлении кислорода 0.1–0.5 МПа. Такой способ обеспечивал  $S$  образования 2-кетон 95–98% при конверсии 1-алкенов 31–92%. Возможность регенерации каталитической системы в патенте не обсуждалась.

К основным недостаткам предложенной каталитической системы [88] можно отнести низкие значения ее активности и производительности вследствие невысокого содержания атомов ванадия в составе ГПС-х. Так, в 0.20 М растворе  $Na_3H_4PMo_8V_4O_{40}$  (раствор с наибольшим содержанием  $V^V$  из предложенных в прототипе) концентрация ванадия составляет всего 0.80 моль/л, что не обеспечивает полной конверсии исходных 1-алкенов. Как следствие, в условиях реакции происходит быстрое восстановление атомов  $V^V$  до  $V^{IV}$  и резкое снижение редокс-потенциала системы ( $E$ ) до значения  $\sim 0.6$  В, из-за чего раствор ГПС-х теряет свою способность окислять образующуюся в ходе целевой реакции восстановленную форму  $Pd^0$  до активной формы  $Pd^{II}$ . Это провоцирует образование палладиевой черни и постепенную дезактивацию катализатора. Аналогичным недостатком обладают и другие предложенные системы  $Pd +$  ГПС-х, основанные на применении ГПС с низким содержанием ванадия(V).

Совершенствование методов синтеза фосфорномолибдованадиевых ГПК позволило сотрудникам ИК СО РАН разработать новые высокованадиевые ГПС-х брутто-состава  $H_aP_zMo_yV_xO_b$  ( $z = 1-3$ ,  $y = 8-18$ ,  $x = 1-12$ ,  $a = 2b - 6y - 5(x + z)$ ,  $b = 40-89$ ) [89], использование которых легло в основу создания новой эффективной технологии получения 2-кетон  $C_5$ – $C_{10}$  с  $S > 97\%$  при конверсии субстрата выше 99% (заявка на изобретение № W22035099 от 21.06.2022). Согласно предложенному способу, синтез 2-кетон  $C_5$ –

$C_{10}$  проводится путем каталитического окисления 1-алкенов в двухфазной водно-органической среде при применении смешивающегося с водой органического растворителя в присутствии гомогенной каталитической системы, состоящей из  $Pd(OAc)_2$  и 0.20–0.30 М водного раствора кислой натриевой соли ГПК состава  $NaH_{10}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$  ( $Pd^{II} + NaГПК-7P_4$ ). Реакция осуществляется в двухстадийном режиме: целевая реакция протекает при температуре 75–95°C и атмосферном давлении в течение 9–10 ч, регенерация катализатора выполняется на отдельной стадии кислородом или кислородсодержащим газом (воздухом) в автоклаве при температуре 150–170°C и парциальном давлении кислорода 0.4–0.5 МПа в течение 15–20 мин.

Предложенная каталитическая система отличается высокой концентрацией ванадия (1.4–2.1 моль/л). Это обеспечивает достаточный запас окислительной емкости для эффективного протекания процесса, позволяя снизить загрузки компонентов катализатора, увеличить эффективность каталитической системы, а также упростить аппаратное оформление целевой реакции за счет ее проведения при атмосферном давлении. Кроме того, система  $Pd^{II} + NaГПК-7P_4$  пригодна к многоцикловоому использованию по реакциям (I) + (II) и (III) с сохранением конверсии и селективности, не требует дополнительных агентов и КМП. В настоящее время работы в данном направлении продолжают.

Приведенные исследования показывают, что гомогенные и гетерогенные Pd-содержащие каталитические системы, включающие ГПС-х, имеют хорошую перспективу для разработки эффективных методов окисления высших  $\alpha$ -олефинов. В большинстве случаев предложенные процессы отличаются мягкими условиями и не требуют повышенного давления, обеспечивая при этом высокие значения конверсии субстрата и селективности образования 2-кетон. Отметим, что применяемый ОДО должен не только обладать способностью принимать электроны с  $Pd^0$ , окисляя его до  $Pd^{2+}$ , но и быстро регенерироваться для завершения каталитического цикла. Лишь ограниченное число ГПС-х способно выполнять обе задачи эффективно.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в литературе представлено большое число разработок, позволяющих выполнять селективное окисление терминальных алкенов в соответствующие 2-кетон как с использованием гомогенных, так в присутствии гетерогенных каталитических систем. Как видно, в целом стратегия перехода на бесхлоридные системы при сохранении  $Pd^{II}$  в качестве активного компонента каталитической системы оправдывает свое применение. Основными достижениями новых си-

стем Pd + O<sub>x</sub> по сравнению с “хлоридными” становятся рост целевых значений конверсии и S, увеличение скорости окисления высших α-олефинов благодаря использованию многофазных систем, добавок и КМП, а также решение проблемы образования хлорированных производных, требующих выделения и утилизации.

Проведенные фундаментальные и прикладные исследования кинетических закономерностей и технологических особенностей превращения линейных α-олефинов в востребованные 2-кетоны открывают реальные перспективы для создания нового поколения относительно простых гомогенных и гетерогенных Pd-катализируемых процессов, пригодных для синтеза востребованных 2-кетонов с учетом современных требований “зеленой” химии. Внедрение подобных процессов позволит переориентировать связанные с применением 2-кетонов промышленные отрасли (фармацевтическая и лакокрасочная отрасли, производство бытовой химии, парфюмерных и косметических изделий) на современные экологичные технологии и будет способствовать снижению себестоимости производимой этими отраслями продукции. Тем не менее, анализ представленных публикаций позволяет сделать вывод, что работы по созданию новых катализаторов и поиску современных технологических решений в данной области все же далеки от завершения. Ряд недостатков, среди которых использование повышенного давления в интервале 0.5–6 МПа, ограниченность информации о стабильности каталитической системы и возможности ее многоциклового применения, недоработанные методы отделения и регенерации каталитической системы, по-прежнему требуют устранения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheldon R.A. // *Green Chem.* 2007. V. 9. P. 1273.
2. *Eco-Friendly Synthesis of Fine Chemicals*. Ed. Ballini R. RSC Publishing, 2009.
3. Balakrishnan M., Arab G.E., Kunbargi O.B., Gokhale A.A., Grippo A.M., Toste F.D., Bell A.T. // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 3577.
4. Пат. 2371472 РФ, 2009.
5. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. *Органическая химия*. Т. 3. Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2010. С. 20.
6. Травень В.Ф. *Органическая химия: учебное пособие для вузов в 3 т.* Т. 2. Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2015, 433 с.
7. Arends I.W.C.E., Sheldon R.A. *Modern Oxidation Methods* / Ed. Bäckvall J.-E. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. P. 83–118.
8. Anastas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press, 1998.
9. Tang S., Bourne R., Smith R., Poliakov M. // *Green Chem.* 2008. V. 10. P. 268.
10. Smidt J., Hafner W., Jira R., Sedlmeier J., Sieber R., Kojer H., Rüttinger R. // *Angew. Chem.* 1959. V. 71. P. 176.
11. Cornell C.N., Sigman M.S. // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 1903.
12. Gligorich K.M., Sigman M.S. // *Chem. Commun.* 2009. P. 3854.
13. McDonald R.I., Liu G., Stahl S.S. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 2981.
14. Sigman M.S., Werner E.W. // *Acc. Chem. Res.* 2012. V. 45. № 6. P. 874.
15. Темкин О.Н. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 5. С. 595.
16. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г. // *Катализ в промышленности*. 2021. Т. 21. № 1–2. С. 67.
17. Pat. 1049845 DE, 1959.
18. Jira R. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. V. 1 / Eds. Cornils B., Herrmann W.A. Weinheim: VCH, 1996. P. 374.
19. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. Санкт-Петербург: АНО НПО “Профессионал”, 2005, 2007. С. 51.
20. Jira R., Laib R.J., Bolt H.M. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 1985. V. A1. P. 31.
21. Трофимов Б.А., Иванов А.В. // *Вестник СПбГУ*. Сер. 4. 2014. Т. 1. № 59. С. 558.
22. *Органическая химия: Учебн. пособие*. 2-е изд., испр. и доп. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2001. С. 478.
23. Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Сыркин Я.К. // *Докл. АН СССР*. 1962. Т. 147. С. 399.
24. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К. // *Докл. АН СССР*. 1963. Т. 153. С. 140.
25. Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Сыркин Я.К. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1963. С. 1147.
26. Моисеев И.И. π-Комплексы олефинов в жидкофазном окислении. Москва: Наука, 1970. 270 с.
27. Henry P.M. // *J. Org. Chem.* 1973. V. 38. P. 2415.
28. Keith J.A., Henry P.M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 9038.
29. Jira R. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. V. 1 / Eds. Cornils B., Herrmann W.A. Weinheim: VCH, 2002. P. 386.
30. Tsuji J. *Innovations in Organic Synthesis*. Chichester: Wiley, 1995. 549 p.

31. *Smidt J., Krekeler H.* // *Per. Refiner.* 1963. V. 42. P. 149.
32. *Rogers H.R., McDermott J.X., Whitesides G.M.* // *J. Org. Chem.* 1975. V. 40. № 24. P. 3577.
33. *Mimoun H., Machirant M.M.P., Seree de Roch I.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. № 17. P. 5437.
34. *Igersheim F., Mimoun H.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978. P. 559.
35. *Clement W.H., Selwitz C.M.* // *J. Org. Chem.* 1964. V. 29. № 1. P. 241.
36. Pat. 4507506 US, 1985.
37. *Harada A., Hu Y., Takahashi S.* // *Chem. Lett.* 1986. P. 2083.
38. *Zahalka H.A., Januszkiewicz K., Alper H.* // *J. Mol. Catal.* 1986. V. 35. P. 249.
39. *Alper H., Januszkiewicz K., Smith D.J.H.* // *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. № 19. P. 2263.
40. *Максимов А.Л., Бучнева Т.С., Караханов Э.А.* // *Нефтехимия.* 2003. Т. 43. № 3. С. 173.
41. Pat. 4152354 US, 1979.
42. Pat. 4448892 US, 1984.
43. Pat. 4532362 US, 1985.
44. *Jira R., Freiesleben W.* *Organometallic Reactions.* V. 3. Eds.: *Becker E., Tsutsui M.* NY: John Wiley, 1972.
45. *Grate J.H., Hamm D.R., Mahajan S.* // *Mol. Eng.* 1993. V. 3. P. 205.
46. *Mitsudome T., Umetani T., Nosaka N., Mori K., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. № 3. P. 481.
47. *Fernandes R.A., Chaudhari D.A.* // *J. Org. Chem.* 2014. V. 79. № 12. P. 5787.
48. *Fernandes R.A., Bethi V.* // *Tetrahedron.* 2014. V. 70. P. 4760.
49. *Smith A.B., Cho Y.S., Friestad G.K.* // *Tetrahedron Lett.* 1998. V. 39. P. 8765.
50. Pat. 4738943 US, 1988
51. Pat. 4847421 US, 1989.
52. *Miller D.G., Wayner D.D.M.* // *J. Org. Chem.* 1990. V. 55. P. 2924.
53. Pat. 9096519 B2 US, 2015.
54. *Wang Y.-F., Gao Y.-R., Mao S., Zhang Y.-L., Guo D.-D., Yan Z.-L., Guo S.-H., Wang Y.-Q.* // *Org. Lett.* 2014. V. 16. № 6. P. 1610.
55. *Chaudhari D.A., Fernandes R.A.* // *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. № 5. P. 2113.
56. *Ho Y.A., Paffenholz E., Kim H.J., Orgis B., Rueping M., Fabry D.C.* // *ChemCatChem.* 2019. V. 11. № 7. P. 1889.
57. *Michel B.W., Sigman M.S.* // *Aldrichimica Acta.* 2011. V. 44. № 3. P. 55.
58. *Roussel M., Mimoun H.* // *J. Org. Chem.* 1980. V. 45. № 26. P. 5387.
59. *Mimoun H., Charpentier R., Mitschler A., Fischer J., Weiss R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 1047.
60. *Michel B.W., Camelio A.M., Cornell C.N., Sigman M.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6076.
61. *Cao Q., Bailie D.S., Fu R., Muldoon M.J.* // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 2750.
62. *Andrews M.A., Kelly K.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 2894.
63. *Hosokawa T., Nomura T., Murahashi S.-I.* // *J. Organomet. Chem.* 1998. V. 551. P. 387.
64. *ten Brink G.-J., Arends I.W.C., Papadogianakis G., Sheldon R.A.* // *Chem. Commun.* 1998. P. 2359.
65. *ten Brink G.-J., Arends I.W.C., Papadogianakis G., Sheldon R.A.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. V. 194–195. P. 435.
66. *Rao Y.V.S., Rani S.S., Choudary B.M.* // *J. Mol. Catal.* 1992. V. 75. P. 141.
67. *Kulkarni M.G., Shaikh Y.B., Borhade A.S., Chavhan S.W., Dhondge A.P., Gaikwad D.D., Desai M.P., Birkhade D.R., Dhattrak N.R.* // *Tetrahedron Lett.* 2013. V. 54. P. 2293.
68. *Zhang Z., Kumamoto Y., Hashiguchi T., Mamba T., Murayama H., Yamamoto E., Ishida T., Honma T., Tokunaga M.* // *ChemSusChem.* 2017. V. 10. № 17. P. 3482.
69. *Gao X., Li Z., Yan W., Peng X.* // *J. Saudi. Chem. Soc.* 2020. V. 24. P. 663.
70. *Пон М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты: пер. с англ. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1990. 232 с.
71. *Максимов Г.М.* // *Успехи химии.* 1995. Т. 64. № 5. С. 480.
72. *Kozhevnikov I.V.* // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 1–2. P. 171.
73. *Neumann R.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 8. P. 3594.
74. *Zhizhina E.G., Odyakov V.F.* // *ChemCatChem.* 2012. V. 4. № 9. P. 1405.
75. *Albert J., Lüders D., Bösmann A., Guldi D.M., Wasserscheid P.* // *Green Chem.* 2014. V. 16. № 1. P. 226.
76. *Gromov N.V., Taran O.P., Delidovich I.V., Pestunov A.V., Rodikova Yu.A., Yatsenko D.A., Zhizhina E.G., Parmon V.N.* // *Catal. Today.* 2016. V. 278. № 1. P. 74.
77. *Rodikova Y., Zhizhina E.* // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2020. V. 130. № 1. P. 403.
78. *Gromov N.V., Medvedeva T.B., Sorokina K.N., Samoylova Y.V., Rodikova Y.A., Parmon V.N.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V.8. № 51. P.18947.
79. Pat. 4720474 US, 1988.
80. Pat. 4723041 US, 1988.
81. Pat. 4853357 US, 1989.
82. *Tilloy S., Bertoux F., Mortreux A., Monflier E.* // *Catal. Today.* 1999. V. 48. P. 245.
83. *Monflier E., Blouet E., Barbaux Y., Mortreux A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1994. V. 33. № 20. P. 2100.
84. *Monflier E., Tilloy S., Blouet E., Barbaux Y., Mortreux A.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996. V. 109. P. 27.
85. *Monflier E., Tilloy S., Fremy G., Barbaux Y., Mortreux A.* // *Tetrahedron Lett.* 1995. V. 36. № 3. P. 387.
86. *Yokota T., Sakakura A., Tani M., Sakaguchi S., Ishii Y.* // *Tetrahedron Lett.* 2002. V. 43. P. 8887.
87. *Ettedgui J., Neumann R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 1. P. 4.
88. Пат. 1031045 СССР, 1995.
89. Пат. 2230612 С1 РФ, 2004.

## Catalytic Methods for Producing Higher 2-Ketones: Prospects for the Wacker System in the Oxidation of $\alpha$ -Olefins

Yu. A. Rodikova<sup>1</sup>, \* and E. G. Zhizhina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Prosp. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: rodikova@catalysis.ru

**Abstract**—Methods developed over the past 60 years for the preparation of unbranched C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub> 2-ketones by catalytic oxidation of linear  $\alpha$ -olefins have been analyzed and summarized. Particular attention has been paid to the consideration of the catalytic Wacker system, which is important for industrial organic synthesis, and the proposed ways for its modification. Methods for controlling the reaction selectivity have been discussed, and the role of co-catalysts, oxidizing agents, and ligands has been considered.

**Keywords:** metal complex catalysis, Wacker oxidation,  $\alpha$ -olefins, 2-ketones, Pd-containing catalytic systems

УДК 004.85:54.061

## МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ БОЛЬШИХ ДАННЫХ В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА

© 2023 г. В. Г. Филиппов<sup>а</sup>, Я. А. Михайлов<sup>а</sup>\*, А. В. Ельшев<sup>а</sup><sup>а</sup>Тюменский государственный университет, группа TsyfroCatLab, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003 Россия

\*e-mail: y.a.mikhajlov@utmn.ru

Поступила в редакцию 11.06.2022 г.

После доработки 14.09.2022 г.

Принята к публикации 19.10.2022 г.

Быстрое развитие экспериментальных методов в каталитических исследованиях в последнее время позволяет получать большие объемы данных. Использование новых статистических и расчетных методов обработки, включающих в себя извлечение информации из экспериментальных данных и их непредвзятую интерпретацию, важно для ускорения развития и внедрения каталитических технологий. Извлечение информации может быть достигнуто с применением статистических подходов: PCA, MCR, ALS. В то же время алгоритмы машинного обучения начинают активно использоваться для интерпретации и построения описательных моделей. В настоящей статье рассматриваются основные методы машинного обучения и примеры их успешного применения для анализа данных инфракрасной и рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

**Ключевые слова:** катализ, ИК-спектроскопия, рентгеновская абсорбционная спектроскопия, машинное обучение, компьютерное моделирование

**DOI:** 10.31857/S0453881123020028, **EDN:** GMSQSK

### ВВЕДЕНИЕ

Большинство химических процессов, используемых в промышленности, осуществляется в присутствии катализаторов. Интенсивное развитие новых каталитических технологий и их внедрение в

практику, без сомнения, являются одними из важнейших компонентов устойчивого развития. Несмотря на быстро растущее число исследовательских работ в области катализа, понимание механизмов многих каталитических процессов остается сложной задачей. Часто это связано с тем, что целевой результат исследования – описательная модель каталитической системы. Такая эмпирическая модель связывает параметры или условия процесса и активность катализатора. Хотя данный подход дает возможность решать задачу оптимизации, он не является полностью предсказательным. Иными словами, он не может прогнозировать поведение системы для расширенного поля параметров. Кроме того, описательные модели не позволяют связать процессы, происходящие на молекулярном уровне, например структуру активных центров в ходе реакции и каталитическую активность.

В последнее время наука о данных активно внедряется в различные области естественных наук в качестве универсального инструмента для обработки и интерпретации результатов исследований (рис. 1). Развитие и стандартизация экспериментальных методов позволяет генерировать большое количество параметров, что делает возможным применение алгоритмов работы с большими данными. В области катализа этот подход в

**Сокращения и обозначения:** PCA (МГК) – метод главных компонент (Principal Component Analysis); MCR – задача разрешения кривых, ALS – чередующиеся наименьшие квадраты; XAS – рентгеновская абсорбционная спектроскопия; XANES – тонкая структура поглощения рентгеновского излучения вблизи края; EXAFS – расширенная тонкая структура поглощения рентгеновских лучей; ИИ – искусственный интеллект; МО – машинное обучение; НМО – неконтролируемое машинное обучение; КМО – контролируемое машинное обучение; SVM – метод опорных векторов; NIR – ближний инфракрасный (диапазон); GCN – обобщенное координационное число; MLR – многомерная линейная регрессия; LR – логистическая регрессия; DFT – теория функционала плотности; PDF – функция распределения вероятностей; HPSTM – сканирующая туннельная микроскопия высокого давления; DRIFT – ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье с диффузным отражением; ATR – ИК-спектроскопия ослабленного полного отражения; SVM – метод опорных векторов; LEED – дифракция электронов с низкими энергиями; MS – масс-спектрометрия; TDS – термодесорбционная спектроскопия; HREELS – спектроскопия высокого разрешения характеристических потерь энергии электронами; SERS – поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия; COOP – заселенность перекрывания кристаллических орбиталей; ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка; ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка.

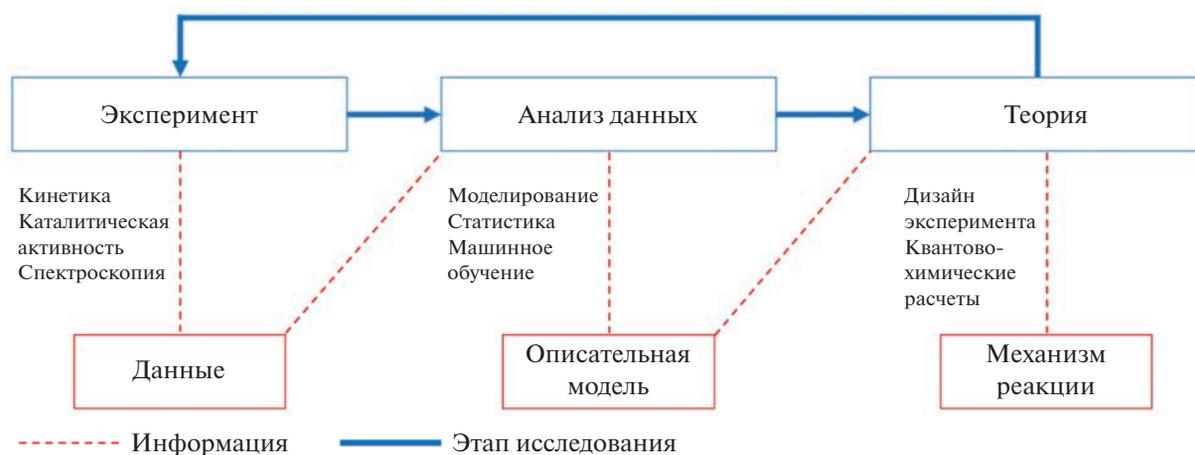


Рис. 1. Цикл каталитического исследования, основанный на данных.

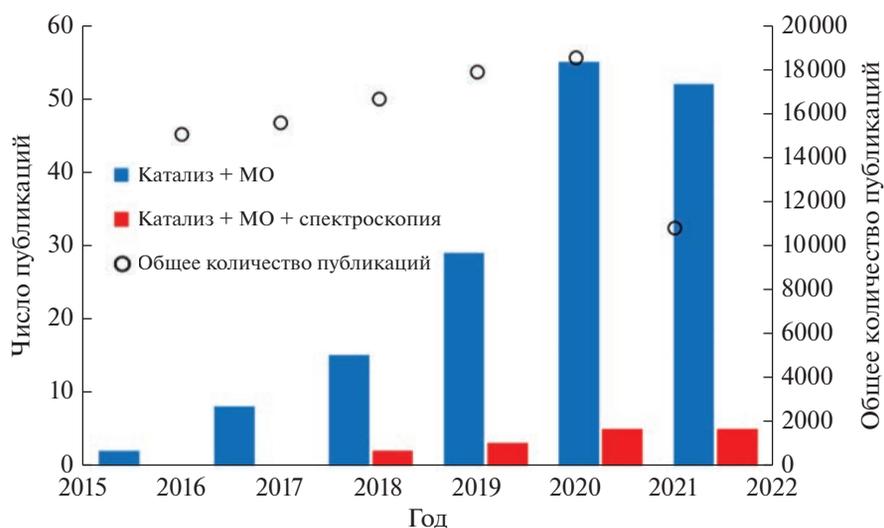


Рис. 2. Результаты запроса в Scopus: катализ, катализ + машинное обучение, катализ + машинное обучение + спектроскопия + микроскопия. Поиск осуществляли с учетом следующих критериев: scopus (catalysis + machine learning + spectroscopy microscopy) TITLE-ABS-KEY (catalysis AND machine AND learning AND spectroscopy) AND (LIMIT-TO (DOCTYPE, "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE, "re")).

перспективе может объединить разные аспекты каталитического процесса от молекулярного до реакторного уровня и значительно ускорить внедрение новых технологий и решений в химическую индустрию. Более того, с помощью неэмпирических квантово-механических расчетов можно осуществлять предсказательное моделирование и верифицировать кинетические схемы, используемые при проведении экспериментов и обработке получаемых данных [1, 2].

Первые работы, посвященные применению методов машинного обучения в катализе, появились в начале 2000-х гг. [3]. Вместе с ростом вычислительной мощности микропроцессоров и доступности программного обеспечения для ра-

боты с алгоритмами количество исследований с использованием машинного обучения как в катализе, так и в других областях науки значительно возросло. Тенденция применения *operando* методов для анализа каталитических систем, комплексность получаемых экспериментальных данных, а также необходимость их быстрой обработки в реальном времени привели к значительной заинтересованности в машинном обучении как инструменте для быстрой и эффективной интерпретации данных в последние несколько лет (рис. 2).

В настоящей работе мы представляем обзор современных методов машинного обучения с целью ознакомления с ними читателей, а также приводим отдельные примеры их совместного приме-



Рис. 3. Алгоритмы машинного обучения, наиболее часто применяемые в каталитических исследованиях.

нения с инструментами исследования в области гетерогенного катализа. Наша главная задача – привлечь широкое внимание химиков-катализаторов к возможностям использования машинного обучения в области характеристики катализаторов и связи их физико-химических свойств с активностью.

Первая часть статьи сконцентрирована на базовых принципах работы алгоритмов машинного обучения, успешно применяемых для исследования катализаторов. Вторая часть фокусируется на разборе примеров использования этих методов для интерпретации данных о свойствах каталитической системы, получаемых с помощью инфракрасной (ИК) и рентгеновской адсорбционной (ХАС) спектроскопии, являющихся одними из главных источников информации о структуре катализатора, которая часто может служить в качестве параметров каталитической активности. При этом возможность модифицирования рассматриваемых спектроскопических методов для *operando* исследования с непрерывным извлечением больших массивов данных о каталитической системе повышает интерес к их совместному применению с алгоритмами обработки данных.

### МЕТОДЫ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

В последние несколько лет тема искусственного интеллекта (ИИ) обрела значительную популярность. Увеличение вычислительной мощности компьютерных комплектующих и появление в них отдельных элементов для работы с ИИ, например тензорных ядер в видеокартах компании NVIDIA, обеспечили возникновение и широкое распространение таких технологий, как компьютерное зрение, автопилотируемые автомобили и т.д. Одной из областей технологии искусственного интеллекта является машинное обучение (МО). В отличие от традиционного программирования, где набор данных и алгоритм для его обработки поступают одновременно в компьютер для получения результата, в схеме с применением машинного обучения такой набор вместе с результатом исследования загружается в компьютер, который, в свою очередь, генерирует

алгоритм, связывающий входящие параметры между собой. Для корректной работы МО необходим большой объем эмпирической или теоретической информации. В зависимости от способа их обработки методы машинного обучения условно разделяют на неконтролируемые (НМО) и контролируемые (КМО). Алгоритмы, наиболее часто используемые в физико-химическом анализе, представлены на рис. 3. Целью КМО является установление отношений между спектром и параметрами структуры, основанных на наборе маркированных тренирующих данных, которые, например, включают спектры стандартных веществ с известной точной структурой. Для НМО задача заключается в выявлении паттернов в больших наборах экспериментальных данных без использования каких-либо маркеров и их кластеризации, которая представляет собой группировку отдельных значений в наборе данных в отдельные кластеры на основе конкретных комбинаций принадлежащих им характеристик. Выбор конкретного метода определяется в каждом конкретном случае и зависит от количества данных, их качества и поставленной задачи.

#### *Алгоритмы неконтролируемого машинного обучения*

**Метод  $k$ -средних.** Метод  $k$ -средних представляет собой один из наиболее популярных методов машинного обучения благодаря простоте и скорости применения на больших массивах данных. Принципиальной его задачей является распределение полученных данных по группировкам на основе их схожести между собой. Такие данные включают спектры сложных каталитических систем, в которых однозначно отнести спектроскопический сигнал к конкретному компоненту представляется затруднительным. Кроме того, такие кластеры могут быть использованы в контролируемых методах машинного обучения (рис. 4). Несмотря на простоту работы алгоритма, следует отметить, что применение метода требует предварительной нормализации поступающих данных, а также определения степени сходства между отдельными точками для формирования центров

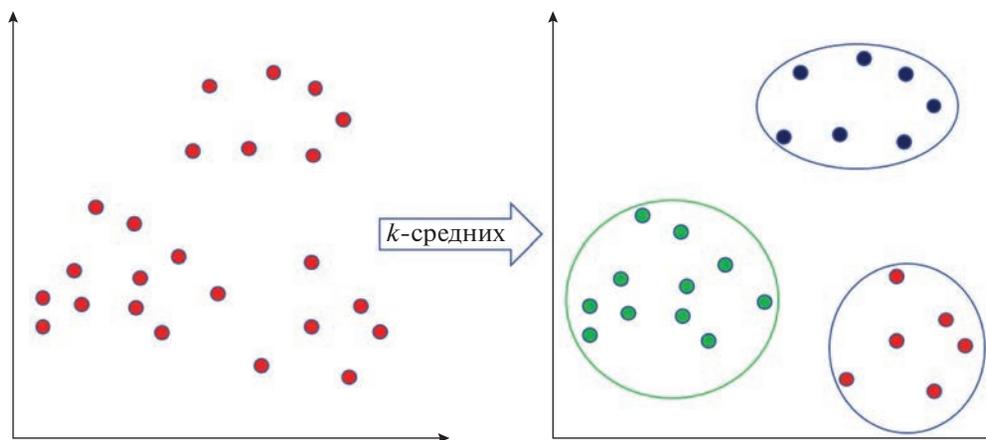
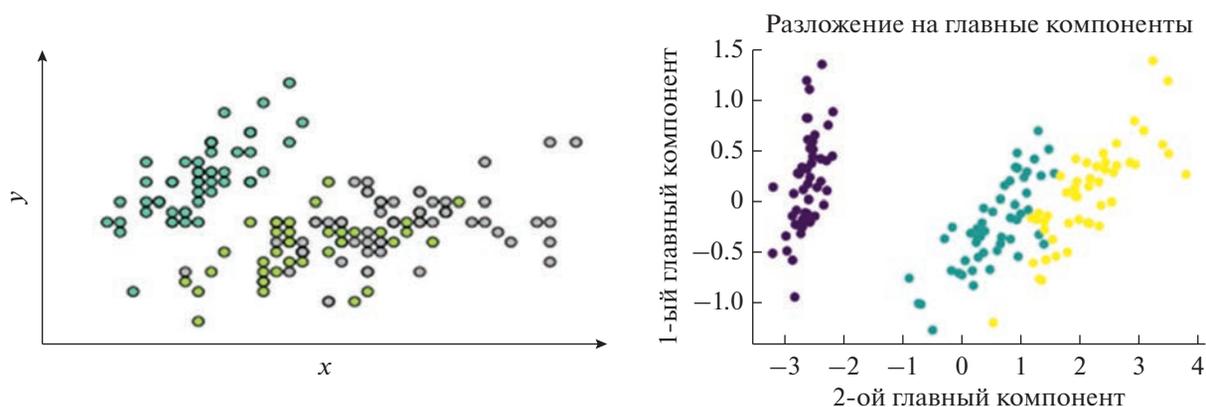
Рис. 4. Принцип работы  $k$ -средних.

Рис. 5. Обработка стандартного набора данных "iris" методом главных компонент.

кластеризации. Выбор оптимального числа групп " $k$ " для массива данных зависит от поставленной задачи, так как при небольшом значении получить локальную информацию становится проблематично, а существенное количество малых групп " $k$ " усложняет его обобщение [4].

**Метод главных компонент.** Метод главных компонент (МГК, PCA (Principal Component Analysis)) позволяет уменьшить размерность баз данных, увеличивая интерпретируемость, и минимизировать потерю информации (рис. 5) [5].

Иными словами, использование МГК сокращает число переменных, необходимых для описания системы. МГК предусматривает несколько этапов:

- 1) нормализацию данных;
- 2) расчет ковариационной матрицы;
- 3) расчет собственных векторов и значений для определения главных компонент;
- 4) выбор характеристического вектора;

5) выстраивание данных вдоль оси главных компонент.

Результаты МГК не всегда имеют интуитивную физическую интерпретацию, поэтому применение данного метода сводится к поиску параметров системы с последующим их использованием в других методах. Например, с помощью МГК осуществляют анализ изображений энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии наночастиц для определения количества фаз в анализируемом объеме.

#### *Алгоритмы контролируемого машинного обучения*

**Метод  $k$ -ближайших соседей.** Метод  $k$ -ближайших соседей – непараметрический классификационный алгоритм, т.е. он не делает каких-либо предположений на элементарном наборе данных. Для классификации объект присваивается тому классу, который является наиболее распространенным среди  $k$ -соседей данного элемента, классы которых уже известны [6]. Например, новые данные должны быть отнесены к классу А или В

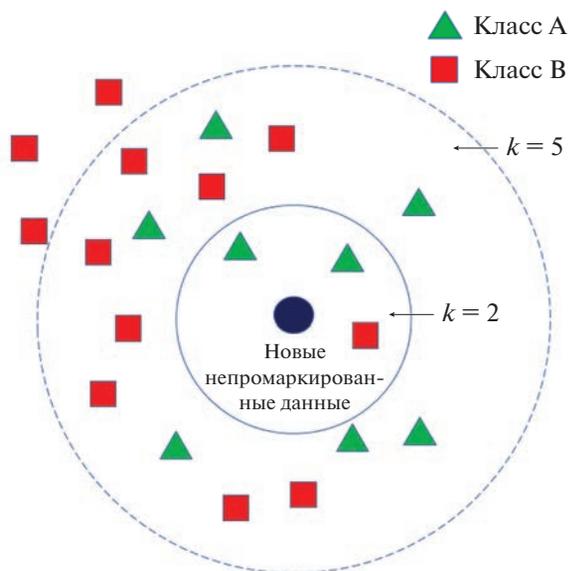


Рис. 6. Метод  $k$ -ближайших соседей.

(рис. 6). Если  $k = 2$ , то данные присваивают классу А, поскольку в круге два треугольника и один квадрат, если  $k = 5$ , данные относят к классу В, так как квадратов во внешнем круге больше, чем треугольников. Таким образом в исследованиях органических катализаторов для гомогенного катализа методом  $k$ -ближайших соседей было установлено, что лиганды с похожей активностью имеют тенденцию группироваться вместе [7].

**Дерево принятия решений.** Метод “дерево принятия решений” является типичным индукционным алгоритмом и представляет собой функцию в форме данных ( $x$ ) и соответствующий результат  $f(x)$ , используется для нахождения функции новой порции данных ( $x$ ), сфокусированной на правилах классификации, отображаемых в виде дерева решений (рис. 7). Убывающим рекурсивным способом алгоритм сравнивает атрибуты между внутренними узлами дерева решений, оценивает убывающие ветви в соответствии с различными

атрибутами узла и позволяет сделать вывод, исходя из узлов листьев. На протяжении от корня до листового узла существует конъюнктивное правило, и все дерево решений отвечает группе дизъюнктивных правил выражения.

Популярность применения метода “дерево принятия решений” для классификации данных обуславливает наличие большого количества разработанных алгоритмов, таких как: ID3, C4.5, PUBLIC, CART, CN2, SLIQ, SPRINT и т.д. [8]. К достоинствам метода относят скорость классификации, а также высокие результаты при наличии шумов. Недостатком может быть изменение общего вида дерева решений при внесении небольших корректировок в исследуемые данные [9].

**Линейная регрессия.** Линейная регрессия относится к статистическому методу, в котором независимые переменные  $x$  используются для предсказания зависимых переменных  $y$  (рис. 8). Различают несколько видов линейной регрессии: простую, в которой значение зависимой переменной определяется как  $y = \beta_0 + \beta_1x + \epsilon$ , и многомерную (MLR), где  $y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \dots + \beta_mx_m + \epsilon$ , где  $\beta$  – коэффициент регрессии,  $\epsilon$  – ненаблюдаемая случайная величина, которая добавляет “шум” к линейной зависимости между зависимой переменной и регрессорами. Также существуют более сложные модели, которые включают квадратичные параметры и взаимодействие между ними [3]. Линейная регрессия часто применяется для анализа теоретических данных, полученных в ходе эксперимента, например, совместно с теорией функционала плотности (DFT). Авторы работы [10] предсказывают методами линейной регрессии значения энергии адсорбции ключевых интермедиатов в реакции разложения оксида азота (NO) на металлических наночастицах.

**Нейронные сети.** Нейронные сети объединяют группу методов машинного обучения, в основе которых лежит имитация функционирования центральной нервной системы (головного мозга) человека для решения поставленных задач. В

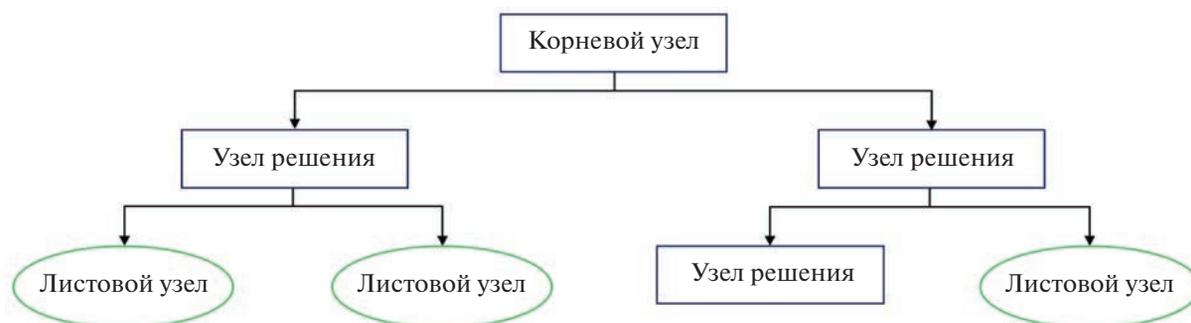


Рис. 7. Схематичное изображение алгоритма метода “дерево принятия решений”.

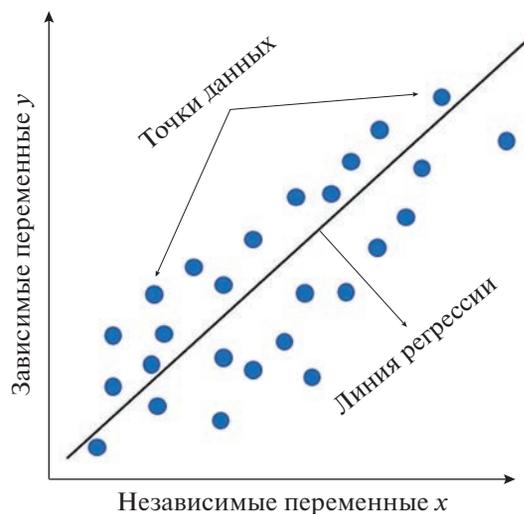


Рис. 8. Линейная регрессия.

нейросетях общепринято выделять три главных слоя связанных между собой нейронов: *входной*, содержащий независимые переменные (изображения, числовые и текстовые данные); *скрытый* с активирующей функцией (сигмоидой) [11]; *выходной* с полученным результатом (рис. 9). Для корректной работы нейронных сетей предварительно проводят их обучение на тренировочных массивах данных с последующей проверкой адекватности построенной модели. Отметим, что подробный разбор применения нейронных сетей в области катализа рассматривается в статье авторов Н. Li, Z. Zhang, Z. Liu [12].

### РЕНТГЕНОВСКАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (XAS)

Традиционно рентгеновскую абсорбционную спектроскопию можно разделить на два класса — тонкую структуру поглощения рентгеновского излучения вблизи края (XANES) и расширенную тонкую структуру поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) — в зависимости от положения рассматриваемой области относительно белой линии спектра [13]. Обе области содержат ценную информацию о степени окисления и координации атомов и часто используются в каталитических исследованиях, в том числе в исполнении *operando*, когда измерения соответствующих параметров проводятся на активном катализаторе. Широкое применение XAS ограничивалось необходимостью применения дорогостоящих синхротронов и отсутствием математического аппарата для количественного анализа полученных спектров. Оба метода в течение длительного времени использовались лишь для качественного анализа, например измерения края, наличия сдвига в зависимости от присутствия или отсутствия кон-

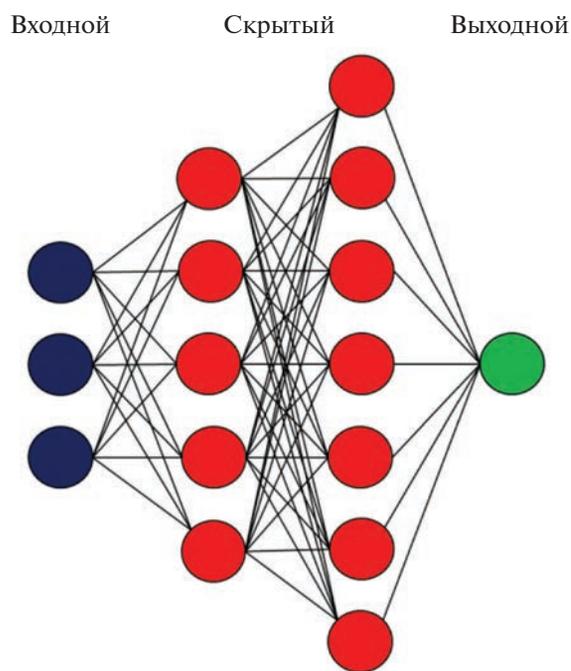


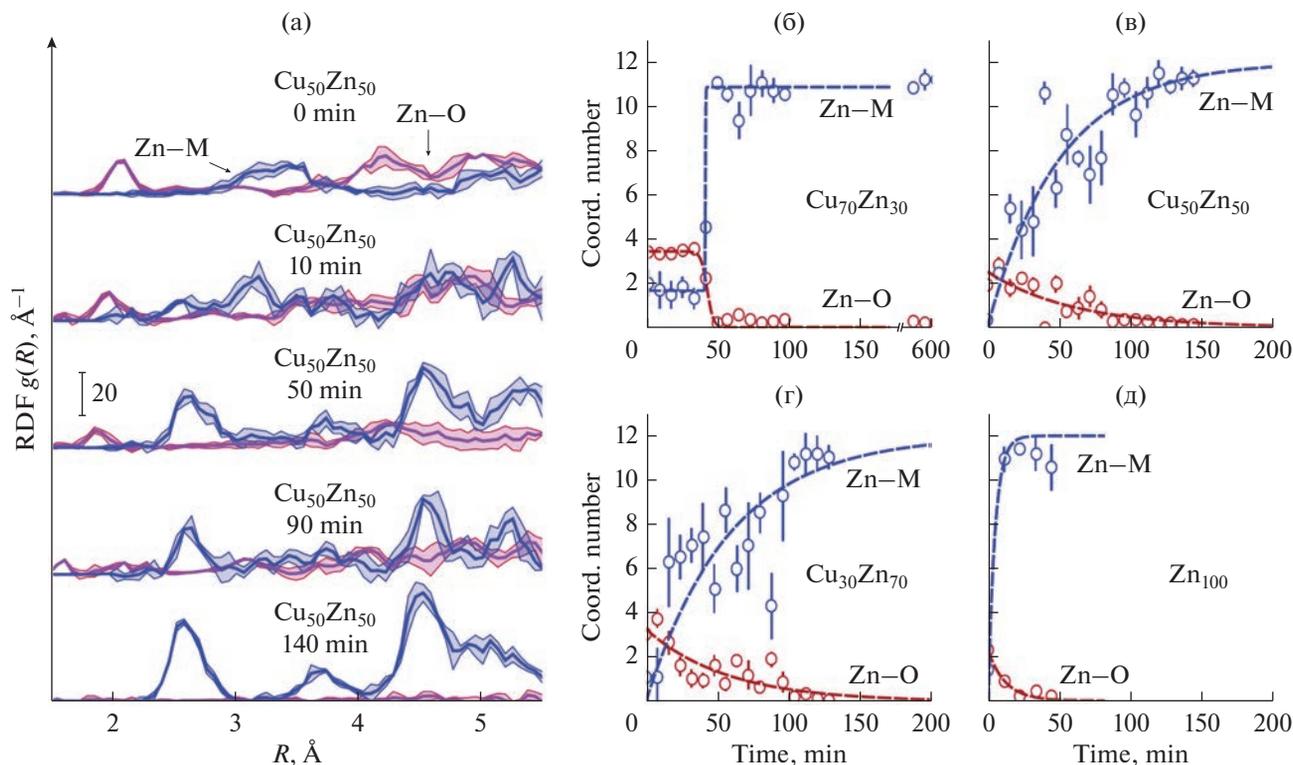
Рис. 9. Схема слоев нейронной сети.

кретных отпечатков. Однако с появлением первых алгоритмов для расчета теоретических спектров на основе локальных гипотетических структур популярность XANES и EXAFS значительно выросла.

Необходимость быстрой обработки больших массивов теоретических и экспериментальных данных рентгеновской абсорбционной спектроскопии, а также усложнение каталитических моделей привели к активному развитию и распространению алгоритмов машинного обучения в этой области.

#### *Базы данных для алгоритмов машинного обучения в XAS*

Корректная работа нейронных сетей и контролируемого машинного обучения обусловлены использованием большого количества качественных обучающих данных. Эти два подхода решают задачи применения доступных баз данных экспериментальных спектров XAS [14] и получения моделированных спектров. Так, спектры XANES можно смоделировать в программном обеспечении FEFF, не требующем большой вычислительной мощности [15], а для EXAFS таким решением может стать IFEFFIT [16]. Создание базы данных спектров XANES и EXAFS в каталитических системах предполагает прямое моделирование спектра индивидуального катализатора, наночастиц, кластеров и т.д. Поскольку существующие базы данных [17] сведены к спектрам четко опре-



**Рис. 10.** (а) – Развитие неполной функции парной корреляции (RDF) для наночастицы  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$ , полученной нейросетью на основе времязависимых данных EXAFS  $k$ -края цинка (Zn); (б–д) – временные зависимости интегрированных областей под первым Zn–O RDF-пиком (координационное число первой оболочки Zn–O) и под первым Zn–M RDF-пиком (координационное число первой оболочки Zn–M) для медно-цинкового нанокатализатора и для  $\text{Zn}_{100}$ -наночастиц. Адаптировано из [18]. Распространяется на условиях лицензии Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence. Adapted from [18]. Licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

деленных порошков, их применимость к анализу каталитических систем (гетерогенных катализаторов, наночастиц, биметаллических сплавов и т.д.) ограничена информацией о состоянии окисления и координационном окружении.

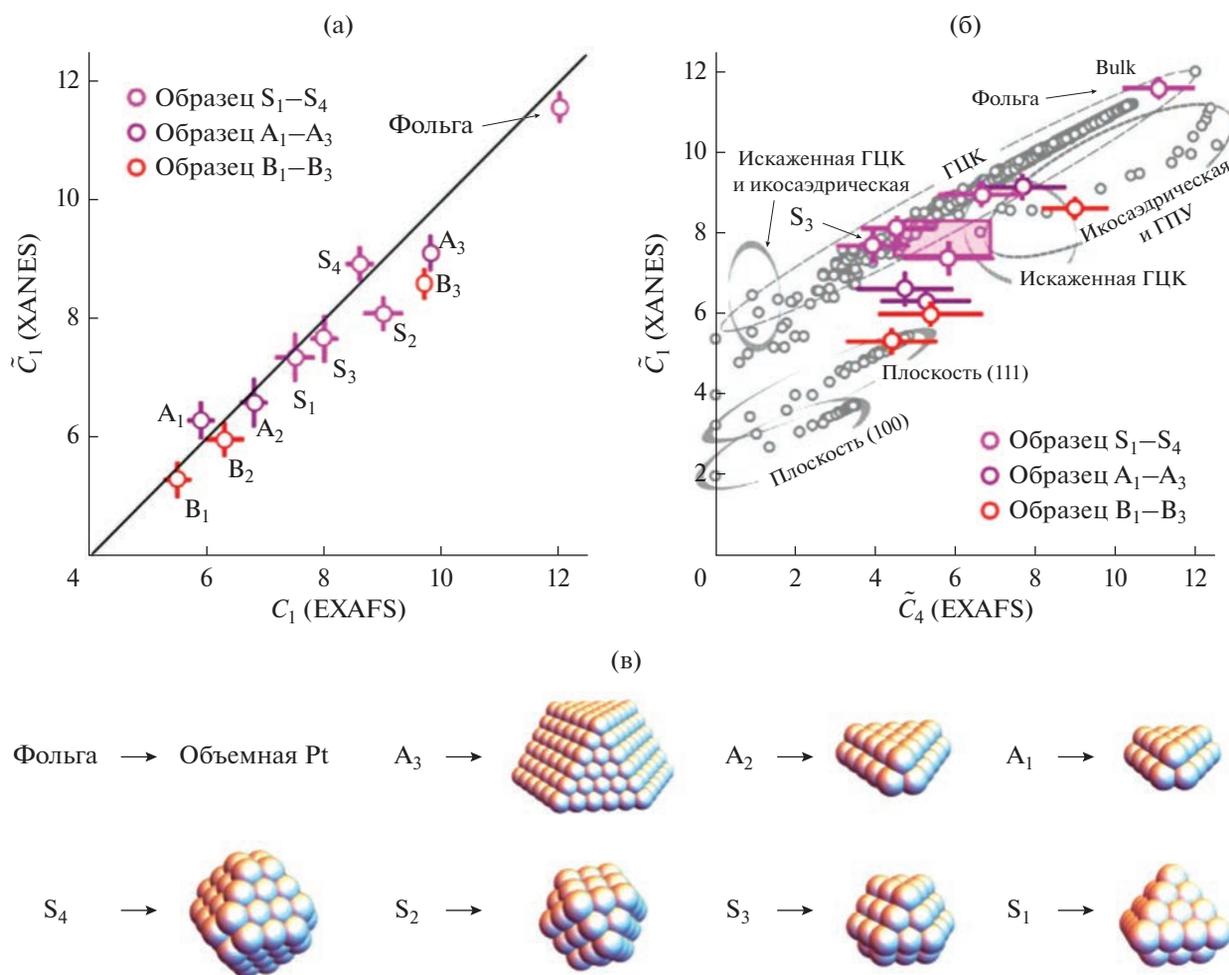
*Применение контролируемого машинного обучения*

Перед применением обученной нейронной сети для обработки реальных экспериментальных данных необходимо удостовериться в адекватности построенного алгоритма с помощью референсных материалов, спектры которых известны или могут быть достоверно смоделированы. В работе Timoshenko J. et al. [18] предсказанные нейросетью структурные модели наночастиц сравнивали с теоретическими EXAFS-спектрами, полученными методом RMC (Reverse Monte Carlo)–EXAFS. В этом же исследовании авторы продемонстрировали возможность быстрой обработки большого количества экспериментальных спектров биметаллического CuZn-нанокатализатора, что позволило наблюдать времязависимое изменение локальной структуры вокруг каталитиче-

ски активных компонентов в реакционных условиях (рис. 10).

Успешное использование нейронной сети для метода XANES можно найти в работе Timoshenko J. et al. [19]. Нейросеть была обучена для построения 3D-модели металлического платинового нанокатализатора, нахождения скрытых связей между особенностями спектров XANES и геометрией катализатора, что привело к увеличению чувствительности XANES-спектров металлических наночастиц до четвертой координационной оболочки и позволило определять размер и форму частицы (рис. 11).

Стоит отметить, что для наиболее эффективного применения КМО необходим выбор алгоритма, подходящий для решения специфических задач. Одной из них является определение оксидов металлов по спектру XANES. В общем случае выбор формы оксид/не оксид производится путем сравнения степени сдвига в пике XANES, полученного в ходе эксперимента или теоретической симуляции, с референтным пиком XANES чистого вещества; при этом высок риск недостоверного отнесения, связанный с человеческим фактором. В работе [20] оценивали восемь алго-



**Рис. 11.** Координационные числа (КЧ), предсказанные нейросетью по экспериментальным данным XANES. (а) – Сравнение координационных чисел первой оболочки, предсказанных нейросетью, и результатов традиционного EXAFS-анализа для платиновой наночастицы на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (б) – КЧ, предсказанные нейросетью для четвертой координационной оболочки. Серые пустые круги соответствуют КЧ для платиновых модельных кластеров с разными размерами и формами. Кластеры получены с применением кубической гранцентрированной (КГЦ) структурной платины, усеченной вдоль плоскостей (100) или (111), а также для кластеров типа “икосаэдр” и “ГПУ” (гексагональная плотноупакованная решетка). Пурпурный прямоугольник на рис. 11б показывает доверительную область для КЧ, полученных для образца S<sub>3</sub> с помощью анализа MS-EXAFS. (в) – Соответствующие возможные 3D-модели частиц. Рисунок адаптирован с разрешения из [19] (Copyright 2017 American Chemical Society). Adapted with permission from [19]. Copyright 2017 American Chemical Society.

ритмов КМО для установления параметров состояний оксидов десятью XANES спектрами, которые были отобраны из SPring-8 Experimental Data Repository System Portal. По результатам исследований авторы пришли к выводу – логистическая регрессия (LR) имеет наибольшую точность, равную 80%, и это единственный алгоритм из всех протестированных, который может успешно различить оксидное состояние и не оксидное. Ошибочный выбор в случае CuO и NbO связан с их слабой окисленностью. Несмотря на это, машинное обучение может надежно прогнозировать степень окисления металлов в оксидах

по данным XAS. Таким образом, подобный алгоритм упрощает определение оксидного состояния в отсутствие эталонных спектров.

#### Использование неконтролируемого машинного обучения

Изучение механизмов каталитических реакций с помощью *operando* спектроскопии может быть осложнено одновременным наличием наблюдательных компонентов (spectator species), промежуточных продуктов реакции и активных центров. В таких случаях применение контроли-

руемых методов машинного обучения и нейронных сетей ограничивается ввиду отсутствия однозначной модели, соответствующей полученному ансамблю спектров [21]. В этих ситуациях предпочтительно использование неконтролируемого машинного обучения, которое дает возможность решить две основные задачи: группирование и уменьшение размерности. Задача кластеризации заключается в поиске нескольких спектров, описывающих весь набор данных и сведения об образце, в то время как уменьшение размерности помогает определить параметры в наборе данных, которые являются наиболее “очевидными” или вариативными, а также позволяет избежать предвзятости наблюдателя [22]. В EXAFS в качестве таких параметров могут выступать амплитуда, форма, фаза, частота колебаний или позиция главных пиков в Фурье-преобразованных спектрах, в то время как для XANES это позиция края поглощения и интенсивность белой линии [23].

В исследовании степени окисления железа в комплексных катализаторах FeMoBi в процессе аммоксидирования пропилена [24] для анализа спектров XANES авторы отдали предпочтение использованию PCA, поскольку линейный комбинированный анализ не мог предложить независимое от модели определение числа независимых компонентов. Авторы показали, что число главных компонентов, необходимых для воспроизведения всех 6 экспериментальных спектров, равно 2. Стандартные соединения  $Fe_2(MoO_4)_3$  и  $Li_2Fe(MoO_4)_3$  были хорошо воспроизведены путем комбинирования этих двух главных компонентов, и целевое преобразование было выполнено с основы абстрактных компонентов до основы, соответствующей двум стандартам.

Повышение скорости и доступности рентгеновской спектроскопии, включая возможность ее применения с методами *operando*, в сочетании с достаточно прямой интерпретацией приводят к увеличению популярности использования указанного метода в исследованиях гетерогенных каталитических систем. Стоит отметить, что этот метод позволит получить большой набор качественных и количественных данных, расширить возможности самого метода, а также провести быструю и непредвзятую интерпретацию результатов. При этом расширение существующих и создание новых баз данных, содержащих экспериментальные и теоретические спектры реальных катализаторов, могут ускорить интегрирование рентгеновской спектроскопии с теорией.

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

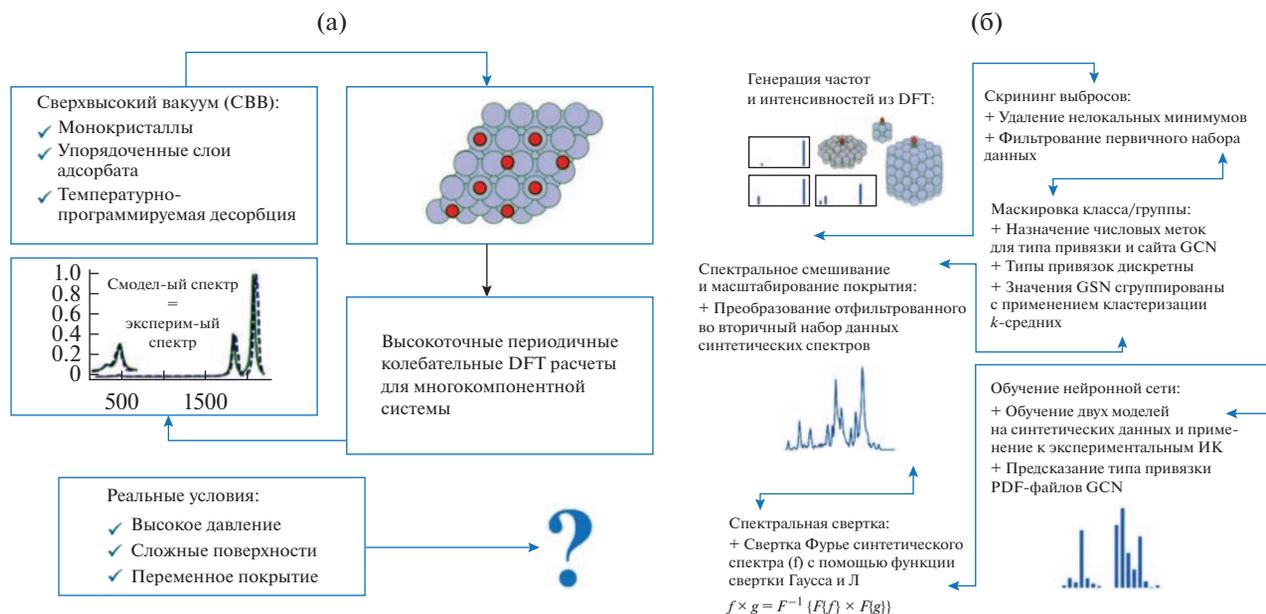
ИК-спектроскопия является одним из самых распространенных методов молекулярной спектроскопии и занимается изучением взаимодействия инфракрасного излучения с веществом пу-

тем поглощения, излучения или отражения. Эти взаимодействия определяются строением молекулы и связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями или, в классической интерпретации, с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений. Число и частоты полос зависят, во-первых, от числа образующих молекулу атомов, масс атомных ядер, геометрии и симметрии равновесной ядерной конфигурации, и во-вторых, от потенциального поля внутримолекулярных сил. Таким образом, колебательные спектры представляют собой чрезвычайно специфические и чувствительные характеристики молекул, чем и объясняется широкое применение их в химических исследованиях [25].

Позволяя напрямую наблюдать взаимодействия между сорбированными молекулами и катализаторами, ИК-спектроскопия также является одним из наиболее эффективных спектроскопических методов анализа химии поверхности гетерогенных катализаторов. Основные преимущества ИК-спектроскопии в гетерогенном катализе – высокая чувствительность метода по отношению к адсорбатам на поверхности катализатора и их структуре, возможность применения ИК в различных конфигурациях (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье с диффузным отражением (DRIFT) и ИК-спектроскопия ослабленного полного отражения (ATR)), а также относительная доступность и экспрессность метода.

Зачастую отнесение сигналов ИК-спектроскопии – эмпирический процесс, применимый только к относительно простым спектрам и веществам. Интерпретация ИК-спектров осложняется тем, что их аккуратное квантово-химическое моделирование все еще довольно затратно. Результатом анализа, особенно для сложных систем, которыми и являются большинство катализаторов, становятся неразрешенные пики, и перед исследователями встает сложный вопрос о моделировании не отдельных веществ, а целого ансамбля того, что находится в катализаторе.

Эта проблема расхождения теории и эксперимента в науке о материалах известна как “materials gap” и наиболее сильно проявляется при интерпретации ИК-спектров. “Materials gap” описывает пробел в данных между упрощенными модельными системами и сложными реальными катализаторами. В целом теоретические исследования поверхности катализатора ограничиваются модельными системами, такими как поверхности монокристаллов с четко определенными кластерами, в то время как реальные катализаторы обычно представляют собой частицы неправильной формы, которые случайным образом распределены на материалах с высокой удельной поверхностью. Эта проблема может быть решена



**Рис. 12.** Подход, объединяющий экспертные знания и спектроскопические данные для устранения “materials gap”. “Materials gap” (а) и соответствующий рабочий процесс для его устранения (б). Адаптировано из [30]. Распространяется на условиях лицензии Creative Commons CC BY license. Adapted from [30]. Distributed under the terms of the Creative Commons CC BY license.

путем сильного упрощения систем, на которых могут проводиться расчеты, или повышения точности расчетов, что приводит к резкому увеличению затрачиваемых на расчеты ресурсов. Таким образом, идеальным решением является соблюдение баланса точность–размер системы.

Однако сегодня машинное обучение становится новым инструментом во многих областях химической и физической науки и потенциально позволяет преодолеть разрыв между необходимостью высокоточных вычислений и ограниченной вычислительной мощностью. На практике для анализа ИК-спектра уже давно применяются различные методы машинного обучения. Так, Ellis et al. использовали метод множественной линейной регрессии для классификации различных видов мышечной пищи (говядина, баранина, свинина, курица, индейка) на основе соответствующих ИК-спектров [26]. Howley et al. идентифицировали наркотики, содержащие ацетаминофен, по спектрам комбинационного рассеяния, с использованием метода PCA для сокращения многомерных спектральных данных и улучшения прогностической эффективности некоторых известных методов машинного обучения [27]. Zou et al. обучили модель SVM на спектрах ближнего инфракрасного (NIR) диапазона для идентификации порошка окситетрациклина [28].

Недавние успехи в количественной оценке на основе данных ИК-спектроскопии включают в себя возможность определения коэффициентов экстинкции для конкретных участков спектра в

сочетании с деконволюцией пиков, интегрированием и априорными предположениями о размерах частиц и распределении покрытия адсорбатом [29].

В работе [30] авторы представили “первые принципы” количественной методологии поверхностно-селективной ИК-спектроскопии и интегрировали их с подходами, основанными на анализе данных, постановкой задач, зависящих от химии, и экспериментальными данными для устранения “materials gap”. Схематическое изображение “materials gap” и общая методология его устранения зоны приведены на рис. 12.

Процесс преодоления “разрыва в материалах” происходит следующим образом. С применением теории функционала плотности (DFT) генерируются спектры отдельных молекул CO, хемосорбированных на разных участках наночастиц Pt. После удаления нелокальных минимумов (выбросов) каждой точке данных присваиваются метки, которые описывают структуру материала. Координационная среда сайта количественно определяется его значением обобщенного координационного числа (GCN). С помощью кластеризации *k*-средних присваиваются значения GCN дискретным группам GCN, затем применяется суррогатная модель для расширения отфильтрованного первичного набора данных на основе DFT до вторичного набора данных сложных спектров. Эта суррогатная модель включает коэффициенты масштабирования покрытия, которые количественно связывают сдвиги в частотах и интенсив-

ности первичного набора фильтрованных данных с пространственным покрытием. Последним шагом в суррогатной модели, основанной на физике, является спектральная свертка, выполняемая преобразованием Фурье для генерации синтетических комплексных спектров. Генерируются сотни тысяч сложных спектров, связанных с различным распределением занятых участков, различным покрытием и различной шириной линий. Суррогатная модель, управляемая данными, обучается на этих синтетических сложных спектрах для изучения микроструктуры. После обучения на синтетических комплексных спектрах модель применяют к экспериментальным спектрам [30].

Joshua Lansford и Dionisios Vlachos [30], с помощью синтетических ИК-спектров монооксида углерода на платине, реализовали полиномиальную регрессию с помощью ансамблей нейронных сетей для изучения функций распределения вероятностей (PDF), которые описывают места адсорбции и количественно определяют неопределенность прогноза, являющуюся следствием неточности применения идеальной модели к реальным системам. Они использовали полученные данные, чтобы вывести подробную микроструктуру поверхности из экспериментальных спектров и распространить эту методологию на другие системы.

Для обеспечения меры неопределенности в предсказанных PDF-файлах, когда модель применяется к экспериментальным спектрам, ансамбли из 200 нейронных сетей обучали на синтетических спектрах, сгенерированных с применением различных разделов первичных данных DFT. Вследствие этого вышеупомянутые ансамбли улавливают неопределенность модели, возникающую из первичных данных DFT, на основе которых генерируются синтетические ИК-спектры, дисперсии, связанной с коэффициентом масштабирования, и конкретного набора задействованных гиперпараметров.

Таким образом, авторы сгенерировали сотни тысяч сложных синтетических спектров с помощью свертки Фурье, которые адекватно покрывают все пространство состояний спектров CO, адсорбированного на наночастицах Pt.

С применением нейросетевых моделей решается обратная задача, где прогнозируется микроструктура поверхности, совпадающая с синтетическим, а в конечном счете и с экспериментальным спектрами. Занятые места адсорбции могут быть идентифицированы экспериментально только для очень простых поверхностей с упорядоченными слоями адсорбатов на монокристаллах методами сканирующей туннельной микроскопии высокого давления (HPSTM) [31] или дифракции электронов с низкими энергиями (LEED) [32] в сочетании с масс-спектрометрией (MS) и термодесорбционной спектроскопией (TDS). Такая

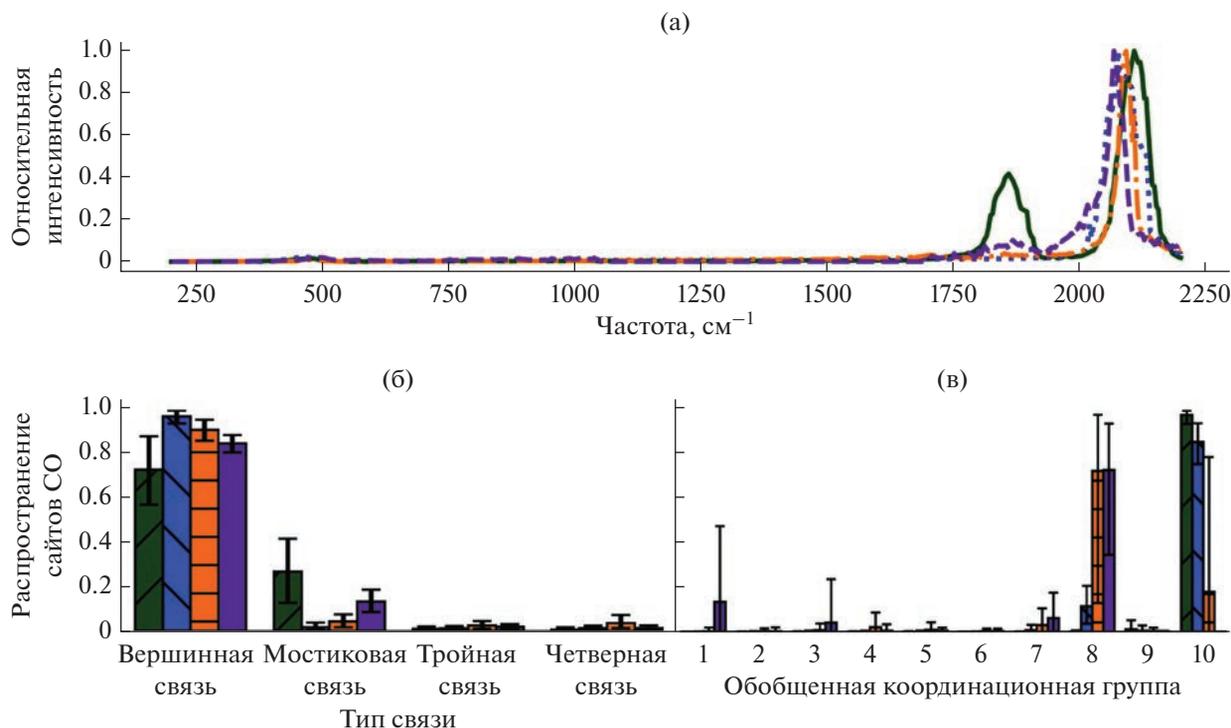
подробная научная характеристика поверхности недоступна для настоящих гетерогенных катализаторов.

Из-за отсутствия достаточного количества экспериментальных ИК-спектров, для которых была выполнена одновременная характеристика мест адсорбции CO и покрытия, Joshua Lansford и Dionisios Vlachos [30] тестировали структурную суррогатную модель с эффектами покрытия на четко определенных литературных экспериментальных данных спектроскопии высокого разрешения характеристических потерь энергии электронами (HREELS) и данных поверхностного комбинационного рассеяния.

На рис. 13а–13в показаны дискретизированные экспериментальные спектры, прогнозы модели обратного машинного обучения для типов и сред сайтов, а также диапазон предсказания 95%. Предполагается, что хемосорбированный CO на Pt(111) займет 70% верхних позиций и 30% мостиковых позиций. Покрытие CO высокое на уровне с низким индексом (группа 10), что соответствует экспериментальным результатам. Это свидетельствует, что большая часть данной поверхности действительно состоит из Pt(111).

В целом предсказания модели прекрасно согласуются с известной микроструктурой и охватом CO для ограниченного числа хорошо описанных исследований и дают уверенность в том, что предлагаемый метод может быть использован для анализа экспериментальных данных ИК-спектроскопии для устранения “materials gap”. Кроме того, авторы обнаружили, что включение низкочастотного диапазона спектров повышает вероятность совпадений и позволяет также определять NO на наночастицах Pt.

В дальнейшем Joshua Lansford и Dionisios Vlachos разработали физические концепции, включая энергию орбитального взаимодействия и интеграл перекрытия энергии, для объяснения и возможности предсказания способности тест-молекул различать структурные параметры катализатора [33]. Они рассматривали заселенность перекрытия кристаллических орбиталей (COOP) для конкретных молекулярных орбиталей и количественно оценивали характер их связей, который напрямую влияет на частоты колебаний. С использованием только одного расчета адсорбата из теории функционала плотности была вычислена энергия взаимодействия отдельных молекулярных орбиталей адсорбата с атомными орбиталями сайта на различных участках поверхности. Сочетание COOP с разрешенной молекулярной орбиталью и изменением энергии орбитального взаимодействия позволяло выбрать оптимальную молекулу зонда. Эти концепции были рассмотрены на примере трех молекул зонда, а именно CO, NO и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, на поверхностях Pt с различными координатами.



**Рис. 13.** Литературные данные по спектрам HREEL и поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии (SERS) для СО на платине, преобразованные в ИК-спектры, и предсказанная микроструктура: (а) – дискретизированные литературные спектры; (б), (в) – прогнозы модели обратного машинного обучения для типов и сред сайтов. Адаптировано из [30]. Распространяется на условиях лицензии Creative Commons CC BY license. Adapted from [30]. Distributed under the terms of the Creative Commons CC BY license.

национными числами для понимания того, какие орбитали металла взаимодействуют с орбиталями адсорбата и смещают частоты больше всего. Наконец, применяя ранее разработанную структуру машинного обучения [30], авторы показали, что модели, обученные на сотнях тысяч спектров  $C_2H_4$ , вычисленных с помощью DFT, превосходят модели, обученные с помощью спектров СО и NO.

Описанный метод может также использоваться для различных целевых параметров, которые могут быть спроектированы для оптимизации каталитической активности или других свойств химии поверхности, таких как селективность, устойчивость к коррозии и загрязнению, устойчивость к патогенам и грибкам, ширина запрещенной зоны на поверхности и проводимость, емкость и концентрация дефектов полупроводников.

Поскольку, как уже говорилось ранее, большинство катализаторов – это сложные системы, которые являются носителями не отдельных веществ, а целых ансамблей, полученные в ходе исследований результаты можно применять для моделирования отдельных, наиболее вероятных, структур. Принципиальная возможность моделирования подобных структур требует мультимодального подхода и является предметом будущих исследований. Использование методов, основан-

ных на “первых принципах”, поможет смоделировать структуры веществ и процессы, протекающие на катализаторах, что в свою очередь ускорит целевое создание новых каталитических систем.

## ОСНОВНЫЕ ТРУДНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МО В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА

Существует несколько проблем применения машинного обучения в области катализа. Наиболее распространенной проблемой для исследователей является небольшой объем данных. Поскольку абсолютный объем данных, относящихся к текущим исследованиям, невелик, очень часто бывает трудно продолжить МО на их основе. Один из способов решения вопроса нехватки данных – трансферное обучение, при котором информация и обученная модель МО переносятся из задач обучения с большим количеством данных на задачи, страдающие дефицитом данных [34].

Другая не менее важная проблема – это отсутствие общей структурированной базы данных электронных спектров, полученных за последние десятилетия. Наличие такой базы может способствовать применению моделей машинного обучения в области катализа, что не только ускоряет разработку модели, позволяя избежать избыточ-

ных дорогостоящих вычислений DFT, но также предполагает появление “эталонов” для тестирования моделей. Недавно была выпущена база данных Open Catalyst Dataset для разработки и тестирования моделей машинного обучения [35], которая обеспечивает траектории оптимизации в отношении многочисленных поверхностей и адсорбатов. Поскольку информация в базы данных попадает из разных источников, эти данные зачастую не согласованы из-за различных параметров расчета.

Стоит также упомянуть проблему предвзятости отношения к некоторым методам. В связи с явным преимуществом одних из них в плане применимости методов больших данных потенциально существует некоторая систематическая предвзятость в построении моделей, которые базируются на таких методах. Есть риск, что такие методы отлично смогут описывать соответствующие экспериментально наблюдаемые параметры модели, полученные с их использованием, но не будут отражать все детали поведения исследуемой системы. В плане выбора инструмента важно не допускать редуционизма и продолжать изучать каталитические системы в разных аспектах.

Машинное обучение способствовало огромному прогрессу во всех областях, особенно в области катализа. Синергетическая комбинация методов *ab initio* и машинного обучения сформировала мощную парадигму для понимания каталитических реакций и разработки новых катализаторов. С дальнейшим развитием теории катализа и методов МО ожидается, что для исследования и прогнозирования каталитических реакций на поверхностях будет применяться больше подходов, “основанных на данных” (data-driven, data-informed и data-inspired подходы).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наука о данных активно внедряется в различные области естественных наук в качестве универсального инструмента для обработки и интерпретации данных. Несмотря на успешное использование методов МО в материаловедении и молекулярных науках, в катализе эти методы пока слабо распространены. Тем не менее, нет никаких сомнений, что МО станет одним из главных способов описания механизмов многих каталитических процессов.

Для применения методов МО в разработке новых катализаторов необходимы не только расчетные, но и экспериментальные данные для конкретных каталитических реакций. Особенно это относится к гетерогенным катализаторам, для которых в настоящее время отсутствуют адекватные теоретические модели. “Информатика катализа” тесно связано с “хемоинформатикой” и “инфор-

матикой материалов”. Ее отличие заключается в том, что катализ представляет собой динамический процесс, на который влияют структура катализатора и химическая природа каталитически активных центров. Для дальнейших исследований необходимо связать теоретические модели на основе данных и сложные реальные системы с учетом динамики каталитического процесса.

Прямое же использование опубликованных данных для методов МО не представляется целесообразным, поскольку может привести к обнаружению только узкого диапазона точно настроенных вариаций ранее изученных катализаторов. Более логичным будет применять такие наборы данных в качестве обучающих для моделей МО. В этом смысле экспериментальные данные должны быть получены при одинаковых или сопоставимых условиях реакции и обобщены в единую базу данных. Ее появление может ускорить использование моделей машинного обучения в области катализа. Кроме того, сочетание науки о данных с теоретическими и экспериментальными подходами способно привести к углубленному пониманию существующих каталитических процессов.

В итоге интеграция методов МО с имеющимися химическими и физическими моделями в перспективе может объединить разные аспекты каталитического процесса от молекулярного до реакторного уровня и значительно ускорить процесс внедрения новых технологий и решений в химическую индустрию.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Тюменской области в рамках реализации Соглашения о предоставлении гранта в форме субсидии некоммерческим организациям № 89-ДОН от 07.12.2020 г.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность Evgeny A. Uslamin (Postdoc, Delft University of Technology) за неоценимую помощь при планировании и оформлении статьи.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крупнов А.А., Погосбекян М.Ю. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 181.
2. Дюсембаева А.А., Вершинин В.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 129.
3. Landrum G.A., Penzotti J.E., Putta S. // Meas. Sci. Technol. 2005. V. 16. P. 270.

4. Erdem Günay M., Yıldırım R. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2021. V. 63. P. 120.
5. Jolliffe I.T., Cadima J. // Philosophical Transactions of the Royal Society. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2016. V. 374. P. 1.
6. Wei J., Cao S. // International Conference on Intelligent Computing and Control Systems (ICCS), IEEE, Secunderabad, India, 27–28 June 2019. P. 85.
7. Landrum G. A., Penzotti J. E., Putta S. // Meas. Sci. Technol. 2004. V. 16. № 1. P. 270.
8. Dai Q., Zhang C., Wu H. // Int. J. Database Theory and Application. 2016. V. 9. P. 1.
9. Somvanshi M., Chavan P. // International conference on computing communication control and automation (ICCUBEA), IEEE, Pune, Maharashtra, India, 12–13 August 2016. P. 1.
10. Jinnouchi R., Asahi R. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 4279.
11. Saikia P., Baruah R.D., Singh S.K., Chaudhuri P.K. // Comput. Geosci. 2020. V. 135. P. 1.
12. Li H., Zhang Z., Liu Z. // Catalysts. 2017. V. 7. P. 1.
13. Yano J., Yachandra V.K. // Photosynth. Res. 2009. V. 102. P. 241.
14. Cibir G., Gianolio D., Parry S.A., Schoonjans T., Moore O., Draper R., Miller L.A., Thoma A., Doswell C.L., Graham A. // Radiat. Phys. Chem. 2020. V. 175. P. 1.
15. Mathew K., Zheng C., Winston D., Chen C., Dozier A., Rehr J.J., Ong S.P., Persson K.A. // Scientific Data. 2018. V. 5. P. 1.
16. Ravel B., Newville M. // J. Synchrotron Radiat. 2005. V. 12. P. 537.
17. Zheng C., Mathew K., Chen C., Chen Y., Tang H., Dozier A., Kas J.J., Vila F.D., Rehr J.J., Piper L.F.J., Persson K.A., Ong, S. P. // Comput. Mater. 2018. V. 4. P. 1.
18. Timoshenko J., Jeon H.S., Sinev I., Haase F.T., Herzog A., Cuenya B.R. // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 3727.
19. Timoshenko J. Lu D., Lin Y., Frenkel A.I. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 5091.
20. Miyazato I., Takahashi L., Takahashi K. // Mol. Syst. Des. Eng. 2019. V. 4. P. 1014.
21. Weckhuysen B.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 4351.
22. Serhan M., Sprowls M., Jackemeyer D., Long M., Perez I.D., Maret W., Forzani, E. // AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings, 2019.
23. Penner-Hahn J.E. / In: Comprehensive Coordination Chemistry. II. Eds. McCleverty J.A., Meyer T.J. Amsterdam–Oxford–New York–San Diego: Elsevier–Pergamon Press, 2003. V. 2. P. 159.
24. Wu L.B., Wu L.H., Yang W.M., Frenkel A.I. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 2512.
25. Huth F., Schnell M., Wittborn J., Ocelic N., Hillenbrand R. // Nature Mater. 2011. V. 10. P. 352.
26. Ellis D.I., Broadhurst D., Clarke S.J., Goodacre R. // Analyst. 2005. V. 130. P. 1648.
27. Howley T., Madden M.G., O'Connell M.-L., Ryder A.G. // International Conference on Innovative Techniques and Applications of Artificial Intelligence. Cambridge, United Kingdom. 12–14 December 2005. P. 209.
28. Zou T., Dou Y., Mi H., Zou J., Ren Y. // Analyt. Biochem. 2006. V. 355. P. 1.
29. Kale M.J., Christopher P. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 5599.
30. Lansford J.L., Vlachos D.G. // Nature Commun. 2020. V. 11. P. 1.
31. Davies J.C., Nielsen R.M., Thomsen L.B., Chorkendorff I., Logadottir A., Lodziana Z., Besenbacher F. // Fuel Cells. 2004. V. 4. P. 309.
32. Steininger H., Lehwald S., Ibach H. // Surf. Sci. 1982. V. 123. P. 264.
33. Lansford J.L., Vlachos D.G. // ACS Nano. 2020. V. 14. P. 17295.
34. Agarwal N., Sondhi A., Chopra K., Singh G. / In: Tiwari S., Trivedi M., Mishra K., Misra A., Kumar K., Suryani, E. (eds) Smart Innovations in Communication and Computational Sciences. Advances in Intelligent Systems and Computing. Springer, Singapore, 2021. V. 1168. P. 145.
35. Chanussot L., Das A., Heras-Domingo J., Goyal S., Ho C., Lavril T., Palizhati A., Parikh D., Riviere M., Shuaibi M., Tran K., Ulissi Z., Yoon J., Zitnick C.L. // 2020 Virtual AIChE Annual Meeting. 2020.

## Machine Learning and Big Data Analysis in the Catalysis Field

V. G. Filippov<sup>1</sup>, Y. A. Mikhailov<sup>1</sup>, \*, and A. V. Elyshev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Tyumen, TsyfroCatLab group, Volodarskogo St., 6, Tyumen, 625003 Russia

\*e-mail: y.a.mikhajlov@utmn.ru

Recently, there has been a rapid development of experimental methods in the field of catalytic research, an increase in the amount of data that is difficult to process and objectively interpret. These methods will allow you to obtain the necessary information from experimental data using statistical approaches such as PCA, MCR, ALS. The use of new statistical and computational data processing methods will accelerate the development and implementation of catalytic technologies. At the same time, machine learning algorithms are beginning to be actively used to interpret and build descriptive models. This article will discuss the main methods of machine learning and their successful application for the analysis of infrared and X-ray absorption spectroscopy data.

**Keywords:** catalysis, IR spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, machine learning, computer simulation

УДК 541.128

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК CO<sub>2</sub> НА НЕКАТАЛИТИЧЕСКУЮ КОНВЕРСИЮ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ И ВОДОРОД

© 2023 г. А. Р. Ахуньянов<sup>а</sup>, А. В. Арутюнов<sup>а</sup>, П. А. Власов<sup>а</sup>, \*, В. Н. Смирнов<sup>а</sup>, В. С. Арутюнов<sup>а</sup><sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: shocktube@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 03.11.2022 г.

Проведен кинетический анализ некаталитического углекислотного риформинга CH<sub>4</sub> в диапазоне температур 1500–1800 К в условиях непостоянной температуры за фронтом отраженной ударной волны. Установлены стадии превращения метана в синтез-газ, соответствующие этим стадиям характерные интервалы времени и наиболее важные элементарные реакции. На первой стадии молекулы метана в результате термического пиролиза последовательно превращаются в этан, этилен, а затем самый стабильный в данном интервале температур ацетилен. На второй стадии ацетилен превращается в СО и Н<sub>2</sub>, а для богатых смесей – и в частицы сажи. Конверсия СО<sub>2</sub> протекает на второй и третьей стадиях, когда практически завершается конверсия CH<sub>4</sub>. Она происходит в результате взаимодействия молекул СО<sub>2</sub> с появившимися в реагирующей системе атомами Н<sup>•</sup> и приводит к образованию молекул СО и радикалов ОН<sup>•</sup>. Ацетилен расходуется преимущественно в реакции с радикалами ОН<sup>•</sup>. Высокая концентрация ацетилена при риформинге метана способствует интенсивному формированию зародышей сажи, для которых ацетилен дает максимальный вклад в скорость их поверхностного роста. При этом сам ацетилен не является предшественником зародышей частиц сажи, которые преимущественно возникают из радикалов C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>•</sup>.

**Ключевые слова:** некаталитическая конверсия метана, синтез-газ, водород, кинетическое моделирование, добавки СО<sub>2</sub>, образование сажи

DOI: 10.31857/S0453881123020016, EDN: GMLYME

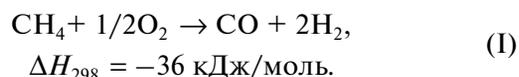
### ВВЕДЕНИЕ

Природный газ широко используется в энергетике и для производства разнообразных продуктов нефтехимии, в том числе синтетического жидкого топлива [1–3]. В большинстве случаев для этого необходима его предварительная конверсия в синтез-газ, то есть в смесь Н<sub>2</sub> и СО с различным соотношением компонентов, из которого получают в промышленных масштабах водород, метанол, аммиак, синтетические жидкие углеводороды и другие продукты [4, 5]. Стадия конверсии природного газа в синтез-газ является наиболее энергоемкой стадией всего процесса синтеза нефтехимических продуктов из природного газа [5], что сдерживает развитие газохимии и водородной энергетики.

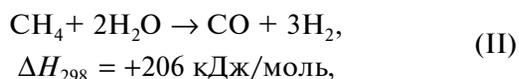
В настоящее время синтез-газ и чистый водород получают главным образом методами парового, окислительного и автотермического риформинга природного газа [5–10]. Это сложные и

энергоемкие процессы, поэтому их совершенствование и создание более экономичных и гибких технологий производства синтез-газа и чистого водорода очень актуальны.

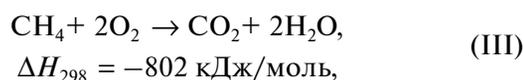
В качестве перспективного направления конверсии природного газа в синтез-газ и водород был предложен матричный риформинг углеводородных газов, в основе которого лежит некаталитическое газофазное парциальное окисление метана кислородом или воздухом [11–15]:



Привлекательность парциального окисления метана в синтез-газ по реакции (I) по сравнению с традиционным паровым риформингом,



состоит в том, что реакция (I) экзотермическая и в принципе может протекать за счет собственного тепловыделения, что делает процесс менее энергоемким по сравнению с паровым риформингом. Но в реакции (I) при обычных условиях выделяется слишком мало тепла для поддержания стабильного газозафазного процесса окисления. При стехиометрическом соотношении реагентов, соответствующем этой реакции, коэффициент избытка окислителя  $a = [O_2]/2[CH_4] = 0.25$  примерно в два раза ниже предела горения метановоздушных смесей при нормальных условиях [16, 17]. Поэтому для практической реализации парциального окисления метана необходима дополнительная энергия, которую обеспечивает параллельно протекающая реакция полного окисления метана



которая, однако, снижает селективность образования синтез-газа. Поэтому отношение  $[H_2]/[CO]$  в реальных процессах парциального окисления метана, как правило, заметно ниже теоретического значения 2, следующего из уравнения (I). Для повышения отношения  $[H_2]/[CO]$  и увеличения выхода синтез-газа необходимо минимизировать вклад реакции (III), что требует расширения пределов горения метана в область более богатых смесей. Этого можно достигнуть использованием в качестве окислителя чистого кислорода, что существенно удорожает процесс, либо проведением процесса при повышенном давлении, что требует дополнительных энергозатрат на сжатие реагирующей смеси или продуктов реакции, либо предварительным подогревом реагентов. Последний вариант наиболее привлекателен, так как может быть реализован за счет рекуперации части тепла, выделяющегося в экзотермическом процессе получения синтез-газа.

При матричном риформинге парциальное окисление газа протекает в газовой фазе вблизи нагретой внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа термостойкого материала. В результате интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью матрицы ее внутренняя поверхность разогревается до 1300–1400 К. Почти до такой же температуры разогревается и свежая газовая смесь, поступающая через матрицу во фронт пламени. При этом температура продуктов конверсии снижается до 1500–1600 К. В замкнутом объеме риформера практически отсутствуют радиационные потери. Это позволяет реализовать “идеальное горение”. При определенных условиях возможно его протекание в так называемом “сверхадиабатическом” режиме как в каталитическом [18], так и некаталитическом [19, 20]

вариантах. Температура продуктов конверсии может превышать адиабатическую температуру горения данного состава реагентов. Наряду со значительным снижением радиационных потерь в замкнутой полости матричного конвертора это позволяет существенно расширить пределы горения и тем самым поддерживать устойчивое окисление очень богатых смесей, невозможное в других типах горелочных устройств [21–23].

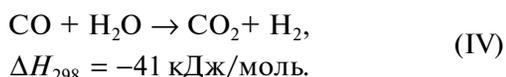
Достоинства матричного риформинга делают его потенциально привлекательным, в первую очередь, для малотоннажных процессов переработки углеводородных газов нетрадиционных источников, например, попутного нефтяного газа или биогаза [24]. Матричный риформинг открывает также возможность конверсии природного газа непосредственно в местах его добычи [25] или получения водорода в местах его потребления, что позволяет обойти нерешенные пока проблемы хранения и транспортировки водорода.

Разработка матричного риформинга метана потребовала решения ряда проблем, связанных с обеспечением устойчивости горения природного газа вблизи поверхности проницаемых объемных матриц, изготовленных из различных материалов, в том числе с нанесенными керамическими покрытиями [26–29]. Однако в формировании конечного состава продуктов конверсии большую роль играют и процессы, происходящие уже за фронтом пламени, в послепламенной зоне риформера. При достигаемой высокой температуре газа 1400–1600 К в отсутствие кислорода протекают относительно медленные процессы пиролиза оставшихся реагентов и получающихся продуктов, а также их паровая и углекислотная конверсия [30–32] под воздействием  $H_2O$  и  $CO_2$ , образовавшихся на стадии окислительной конверсии продуктов. Кроме того,  $H_2O$  и  $CO_2$  можно дополнительно вводить в процесс риформинга для повышения его стабильности, увеличения выхода синтез-газа и снижения образования сажи.

На основании результатов кинетического и термодинамического моделирования ранее были выделены характерные стадии на пути достижения конечного состава продуктов парциального окисления метана в матричном риформере [33–38]. Первая стадия быстрых реакций с участием кислорода (зона пламени) завершается за времена  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  с практически полной конверсией метана и образованием в условиях недостатка кислорода, помимо  $CO_2$  и  $H_2O$ , таких продуктов, как  $CO$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  и ряда других, но в концентрациях, далеких от равновесных значений. Затем в послепламенной зоне при достигнутой высокой температуре протекают более медленные эндотермические процессы пиролиза метана и других присутствующих в газе углеводородов с последовательным образованием этана, этилена, и затем

ацетилена, который в данном температурном диапазоне имеет наиболее низкую свободную энергию [39] и поэтому является основным промежуточным продуктом пиролиза остальных углеводородов.

В послепламенной зоне концентрация ацетилена достигает максимального значения. В связи с появлением существенной концентрации H<sub>2</sub>O в этой зоне большую роль начинает играть экзотермическая реакция водяного газа (IV), приводящая к снижению концентрации H<sub>2</sub>O и росту концентрации H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>.



Также в указанной зоне со значительной скоростью идут процессы паровой и углекислотной конверсии ацетилена, ведущие к снижению его концентрации, а также конверсии остатков метана и других углеводородов.

В ходе наиболее продолжительной по времени стадии, соответствующей зоне III, протяженность которой обычно значительно превышает реальные размеры реактора, в результате медленных процессов паровой и углекислотной конверсии формируется конечный состав продуктов конверсии метана.

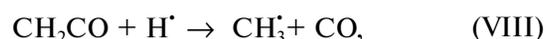
Кинетический анализ показал, что матричный риформинг гомологов метана и реальных углеводородных газов происходит аналогично риформингу метана. Различие лишь в том, что в послепламенной зоне пиролиз гомологов метана идет быстрее пиролиза метана, а в числе образующихся продуктов появляются пропилен, этилен и метан, которые затем уже пиролизуются в ацетилен [36, 38].

Для оптимальной работы матричного риформера необходимо обеспечить максимально полную конверсию ацетилена. Для этого требуется достаточно продолжительное (~1 с) время пребывания продуктов в послепламенной зоне, что может приводить к увеличению выхода сажи [40]. Если быстрые процессы парциального окисления углеводородов, протекающие на первой стадии в присутствии кислорода (в зоне пламени), исследованы достаточно хорошо, то процессы в последующих послепламенных зонах II и III требуют дополнительного анализа. В частности, необходим анализ роли образующихся при горении H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, которые также могут подаваться дополнительно для стабилизации процесса и снижения вероятности сажеобразования. Они практически не принимают участия в пиролизе углеводородов, и их заметная конверсия начинается существенно позже, уже под воздействием радикалов, возникших при пиролизе углеводородов.

В результате пиролиза углеводородов в этих условиях образуются в основном ацетилен и молекулярный водород [34–38]. В тоже время появляющиеся атомы H<sup>•</sup> вовлекают в дальнейшее превращение термодинамически более стабильные H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, приводя к появлению крайне активных радикалов OH<sup>•</sup>:



Появление в результате взаимодействия H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> с атомами H<sup>•</sup> радикалов OH<sup>•</sup> ведет к конверсии ацетилена по реакциям:



что объясняет механизм паровой и углекислотной конверсии ацетилена, в результате которой его концентрация снижается, а выход CO и H<sub>2</sub> растет.

Ацетилен, основной промежуточный продукт пиролиза углеводородов, является наиболее важным компонентом, участвующим в поверхностном росте образующихся частиц сажи. К сожалению, широко использовавшиеся ранее для моделирования процессов окисления углеводородов кинетические модели [41–43] не содержат блока реакций, который описывает процесс образования сажи. Тем не менее очевидно, что для повышения выхода основных компонентов синтез-газа H<sub>2</sub> и CO необходимо на послепламенной стадии создавать условия, максимально повышающие скорость конверсии ацетилена в эти продукты и подавляющие скорость реакций, ведущих к появлению продуктов конденсации (частиц сажи), в том числе путем введения в процесс риформинга дополнительного количества H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>.

Существуют различные процессы преобразования метана в синтез-газ: паровая конверсия, углекислотная конверсия, парциальное окисление метана и их различные комбинации. В настоящей работе исследованы кинетические закономерности некаталитического углекислотного риформинга метана. Углекислый газ CO<sub>2</sub> является парниковым газом, выбросы которого в атмосферу ведут к изменению климата. Поскольку процесс некаталитического углекислотного риформинга метана использует CO<sub>2</sub> в качестве исходного компонента, то он способствует снижению выбросов CO<sub>2</sub>. С другой стороны, он требует большого количества энергии и идет при высоких температурах. Поэтому для разработки технологических установок некаталитического углекислотного риформинга нужна информация о высокотемпературной кинетике этого процесса, то есть необходимо знание об основных его стадиях, их харак-

терных временах и о реакциях, доминирующих на каждой стадии.

Основной целью настоящей работы является анализ кинетики образования синтез-газа при некаталитическом окислительном риформинге метана с добавками  $\text{CO}_2$  в неизотермических условиях путем детального кинетического моделирования этого процесса.

## ОПИСАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

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

Особенно большие сложности связаны с экспериментальной регистрацией свободных радикалов и электронно-, колебательно- или вращательно возбужденных компонентов. Экспериментальная регистрация возбужденных компонентов и их учет в кинетической схеме позволяют описать ряд тонких эффектов, таких как задержка воспламенения, период индукции, хемилюминесцентное излучение и химическая ионизация. В последнее время с развитием экспериментальной базы в такие сложные кинетические механизмы стали включать различные изомеры, имеющие одинаковый компонентный состав, но различное пространственное строение. При наличии заряженных частиц (положительных и отрицательных ионов и свободных электронов) и внешних источников энергии, как например, источников высокого напряжения или высокочастотных электромагнитных полей, непосредственно воздействующих на свободные электроны, в кинетические модели вводятся дополнительные уравнения, описывающие нестационарную функцию распределения свободных электронов по энергии. Такие современные детальные кинетические механизмы пиролиза и окисления углеводородов были успешно применены для прогнозирования различных эффектов при их горении, в том числе для анализа парциального газофазного окисления метана при высоких температурах [44].

Наиболее популярными кинетическими моделями для описания парциального газофазного окисления простейших углеводородов, в частности метана, являются GRI-Mech 3.0 (53 компо-

нента, 325 элементарных стадий) [45] и Natural Gas III (NUI Galway) (289 компонентов, 1580 элементарных стадий) [46]. Механизм GRI-Mech 3.0 принципиально разрабатывался для описания высокотемпературной кинетики и не может претендовать на правильное описание ряда низкотемпературных эффектов. Также применяются механизмы Rasmussen 2008 (22 компонента и 67 элементарных стадий) [47], механизм Konnov (100 компонентов, 1140 элементарных стадий) [48], San-Diego (46 компонентов, 335 элементарных стадий) [49], USC-Mech-II (111 компонентов, 884 элементарные стадии) [50].

В работе [51] был выполнен подробный анализ существующих детальных кинетических механизмов, описывающих парциальное окисление метана. Основное внимание уделялось описательной способности этих механизмов для низкотемпературной области (ниже 1000 К). Ни один из 15 проанализированных механизмов не показал удовлетворительное соответствие результатов расчетов имеющимся экспериментальным данным, что говорит о необходимости совершенствования низкотемпературной части всех существующих механизмов.

В работе [52] сравнили механизмы Rasmussen 2008 и GRI-Mech 3.0 с результатами экспериментов по парциальному окислению метана в разбавленных азотом смесях при температурах 1270–1767 К и отношении  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.0\text{--}2.0$ . При проведении кинетического анализа использовался температурный профиль, полученный CFD-моделированием. Было показано, что экспериментальные результаты согласуются с расчетными данными. Для механизма Rasmussen 2008 наблюдается лучшее соответствие результатов кинетических расчетов результатам экспериментов, чем для GRI-Mech 3.0. Единственным исключением из всех трендов для обеих моделей была температурная зависимость концентрации этилена, который, как отмечено выше, является интермедиатом при образовании ацетилена. Моделирование кинетики парциального окисления метана было выполнено в [53] для условий фильтрационного горения: коэффициент избытка топлива  $\phi = 2[\text{CH}_4]/[\text{O}_2] = 2.4\text{--}2.6$ , тепловая мощность  $W = 1540 \text{ кВт/м}^2$ . На основе полученных экспериментальных результатов оценена работоспособность следующих кинетических моделей: модель Konnov, модифицированная в [54], GRI-Mech 3.0, Leeds, San Diego, USC-Mech-2, USC C1-C3. Кинетическая схема [54] дает наиболее близкое согласие расчетных концентраций целевых компонентов синтез-газа ( $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ ) с экспериментальными результатами. Однако в случае концентрации ацетилена модель [54] показала завышение результатов примерно в 2.5 раза. Лучшее соответствие концентрации ацетилена удалось по-

лучить, с помощью механизма San–Diego (концентрация ацетилена была занижена примерно в 1.5 раза). Для условий матричной конверсии в [55] было проведено кинетическое моделирование газофазного парового риформинга метана с использованием различных моделей: Konnov, San–Diego и Natural Gas III.

В работах [56–58] представлено подробное обсуждение результатов применения моделей GRI–Mech 3.0 и NUI Galway для кинетического моделирования парциального окисления углеводородов в синтез-газ и этилен для условий, близких к условиям матричной конверсии (температура, отношение реагентов). Так, в [58] показано, что детальный кинетический механизм Natural Gas III (NUI Galway) демонстрирует наилучшее соответствие экспериментальным результатам по образованию целевых компонентов синтез-газа и расходованию ацетилена.

Таким образом, на основе имеющихся литературных данных можно сделать вывод, что механизм Natural Gas III (NUI Galway) лучше остальных подходит для моделирования кинетики окисления углеводородов в условиях матричной конверсии. Данный механизм был проверен с использованием экспериментальных данных по окислению легких углеводородов в ударных трубах и машинах быстрого сжатия для следующих условий:  $T = 770–1580$  К,  $P = 101–5050$  кПа,  $O_2/CH_4 = 1.0–4.0$  [59].

В настоящей работе для детального кинетического моделирования углекислотной конверсии метана в синтез-газ применялась одна из версий механизма NUI Galway – механизм Aramco 1.3, который был разработан для описания окисления простейших и кислородсодержащих углеводородов [59]. Этот механизм успешно описывает такие параметры, как задержки воспламенения, скорость пламени, качественный и количественный состав вредных выбросов. Принятые константы скорости элементарных процессов были отобраны в результате анализа литературных данных с минимальной последующей оптимизацией. Механизм был проверен для широкого диапазона начальных условий и разных экспериментальных методик, включая проточный реактор, ударную трубу, реактор со струйным перемешиванием, для пламен различных углеводородов. Механизм Aramco 1.3 тестировали путем сравнения результатов кинетических расчетов с результатами экспериментов для насыщенных и ненасыщенных углеводородов, включая метан, этан, этилен и ацетилен, а также кислородсодержащих соединений: формальдегид, метанол, ацетальдегид и этанол.

Механизм ARAMCO 1.3 описывает поведение углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>, но не включает реакции с участием ароматических и полиароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и т.д. Как было показано в работе [60] формирование

частиц сажи при пиролизе и окислении метана идет по полиароматическому пути, то есть зародыши частиц сажи образуются из полиароматических углеводородов, а рост массы частиц сажи идет по механизму НАСА за счет присоединения к активным сайтам на поверхности частицы молекул ацетилена. Для выяснения влияния полиароматических углеводородов и частиц сажи на процесс некаталитического углекислотного риформинга метана часть расчетов проводили с использованием программы MACRON и единого кинетического механизма сажеобразования, представленного в работе [61].

Предварительные расчеты для богатых смесей метана с кислородом показали интенсивное формирование сажи для самых богатых смесей, исследованных в наших кинетических расчетах. Ввиду важности проблемы сажеобразования подробное изучение ее влияния на температуру и кинетические закономерности риформинга метана будет выполнено в отдельной работе.

Таким образом, кинетическое моделирование в настоящей работе проводили с использованием программного пакета Chemkin Pro [60] и механизма ARAMCO 1.3, а также программы MACRON и единого кинетического механизма сажеобразования [61, 62]. Кроме того, программу MACRON применяли для определения вклада основных реакций образования и расхода различных компонентов, наиболее важных на разных стадиях матричной конверсии метана.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условиям в послепламенной зоне матричного риформера достаточно хорошо соответствуют условия гомогенного риформинга метана, реализующиеся в экспериментах на ударной трубе при переменной температуре за фронтом отраженной ударной волны в диапазоне 1500–1800 К, что позволяет использовать для анализа процессов в послепламенной зоне матричного риформера опыт и условия их моделирования в отраженных ударных волнах. В послепламенной зоне достигается максимум концентрации ацетилена, который затем превращается в СО и Н<sub>2</sub>, а для очень богатых смесей – и в частицы сажи. После этого начинается конверсия СО<sub>2</sub> при его взаимодействии с появляющимися в реагирующей системе атомами Н<sup>•</sup>, что приводит к образованию молекул СО и радикалов ОН<sup>•</sup>. Ацетилен расходуется в основном в реакции с радикалами ОН<sup>•</sup>.

Основные результаты нашего кинетического анализа гомогенного углекислотного риформинга метана в диапазоне температур 1500–1800 К при атмосферном давлении в неизотермических условиях представлены на рис. 1–8. Особое внимание уделялось влиянию коэффициента избыт-

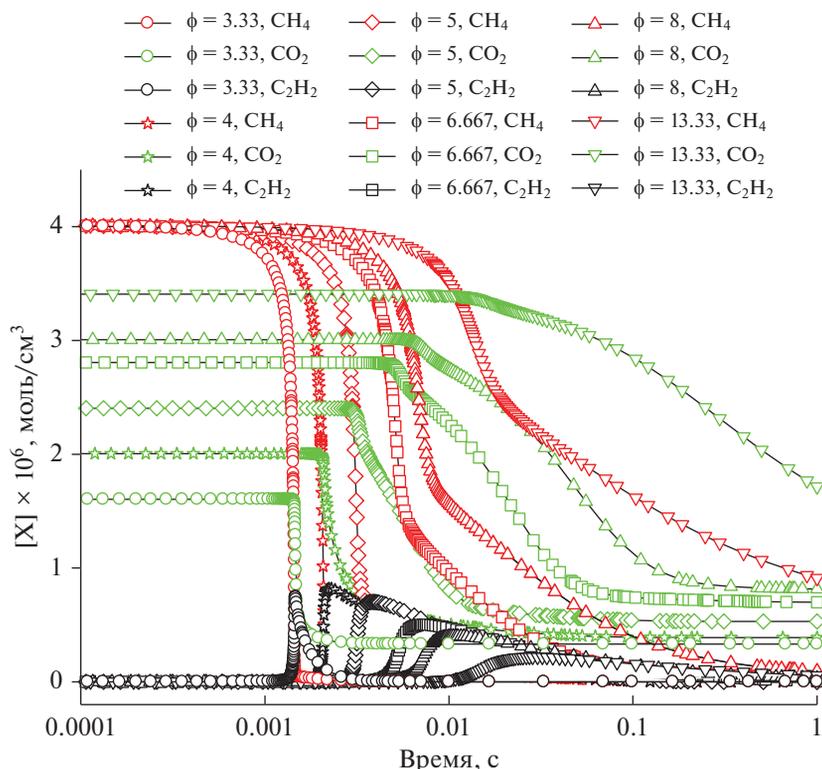


Рис. 1. Расчет изменения концентрации CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> для различных значений  $\phi$  при  $T_{50} = 1500$  К и  $P_{50} = 1$  бар.

ка горючего  $\phi$ , величина которого определяет склонность реагирующей смеси к образованию конденсированных частиц сажи. Расчеты были проведены для смесей CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, в которых концентрация метана оставалась постоянной, а концентрации O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> менялись. Соотношение CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> задавало величину коэффициента  $\phi$ , а концентрация CO<sub>2</sub> определялась условием, что сумма всех коэффициентов перед компонентами была строго равна 1. С ростом  $\phi$  концентрация CO<sub>2</sub> в исходной смеси увеличивалась.

При кинетическом моделировании рассматривалось поведение во времени основных исходных и конечных компонентов реагирующей смеси (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) для различных  $\phi$  при начальной температуре за фронтом отраженной ударной волны  $T_{50} = 1500, 1600, 1700$  и  $1800$  К и давлении  $P_{50} = 1$  бар. Нижние индексы "50" при температуре и давлении указывают на значения параметров непосредственно за фронтом отраженной ударной волны. Именно они определяются по измеренной в эксперименте скорости падающей ударной волны на основании сигналов датчиков давления. В дальнейшем в ходе процесса риформинга величины  $T_{50}$  и  $P_{50}$  изменяются. Все расчеты проводили для условий постоянной плотности  $\rho = \text{const}$ . Были исследованы три состава смеси метана с кислородом и добавкой CO<sub>2</sub> с различными значения-

ми  $\phi$ : 1)  $0.5\text{CH}_4 + 0.3\text{O}_2 + 0.2\text{CO}_2$  ( $\phi = 3.33$ ); 2)  $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{CO}_2$  ( $\phi = 8.0$ ); 3)  $0.5\text{CH}_4 + 0.075\text{O}_2 + 0.425\text{CO}_2$  ( $\phi = 13.33$ ). Для того, чтобы отобразить все стадии процесса, на рисунках использована логарифмическая шкала времени.

При минимальных значениях  $\phi$ , когда смесь ближе всего к стехиометрическому составу, конверсия метана протекает наиболее быстро, за время порядка  $10^{-3}$  с. Из-за высокой температуры максимум скорости расходования CO<sub>2</sub> и максимум концентрации C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> наблюдаются на временах порядка  $10^{-3}$  с. При увеличении  $\phi$ , когда концентрация O<sub>2</sub> падает, а концентрация CO<sub>2</sub> растет, характерное время конверсии метана повышается, а характерная скорость расходования CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> уменьшается. Также возрастает время, когда концентрация C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> проходит максимум (рис. 1). Для всех значений  $\phi$  кроме наибольшего из рассматриваемых  $\phi = 13.33$  метан расходует полностью, а концентрация CO<sub>2</sub> достигает равновесного значения. Наши расчеты показали, что концентрация ацетилена возрастает до максимального значения для  $\phi = 4$ , и с повышением  $\phi$  можно было бы ожидать дальнейшего ее увеличения, однако этого не происходит, видимо, из-за снижения максимальной температуры, достигаемой в ходе процесса.

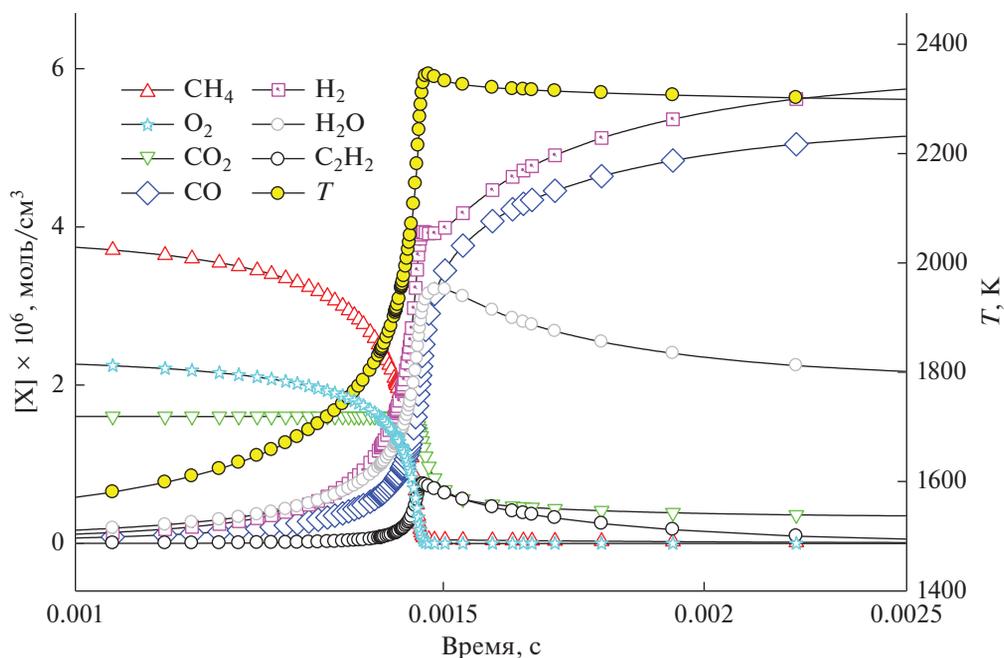


Рис. 2. Расчет изменения концентраций CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и температуры при  $T_{50} = 1500$  К,  $P_{50} = 1$  бар и  $\phi = 3.33$ .

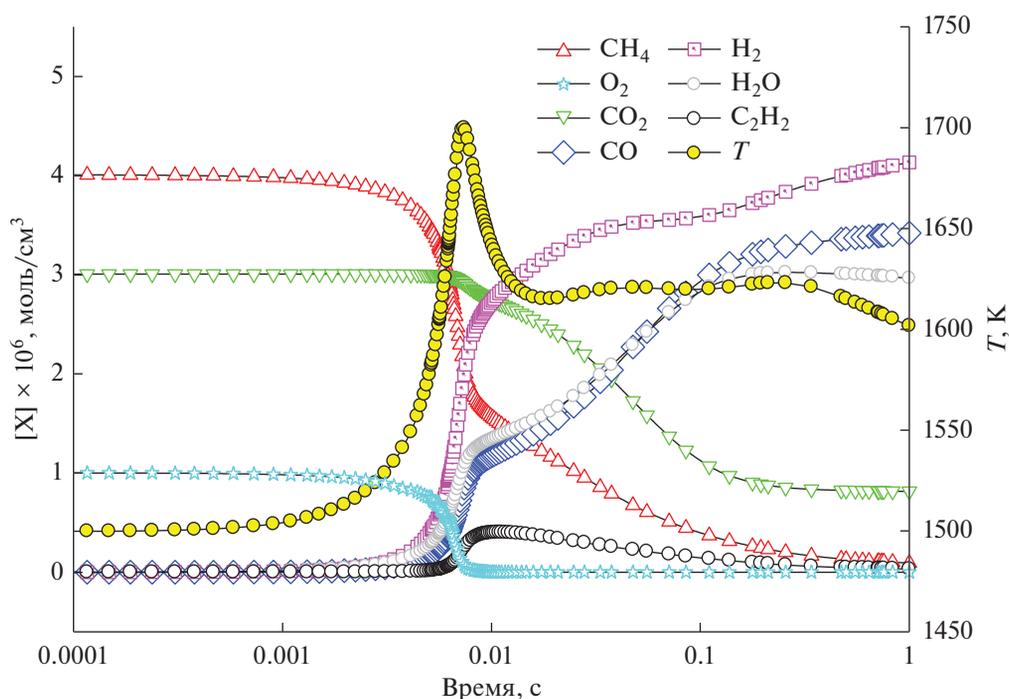


Рис. 3. Расчет изменения концентрации CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и температуры при  $T_{50} = 1500$  К,  $P_{50} = 1$  бар и  $\phi = 8$ .

Результаты предварительного расчета процесса сажеобразования показали, что при  $\phi = 3.33$  частицы сажи формируются в очень низких концентрациях. Практически это граница сажеобра-

зования. При больших значениях  $\phi$  этот процесс интенсифицируется, и для  $\phi = 8$  расчетный выход сажи составляет порядка 50–70% в зависимости от начальной температуры. При этом начальная

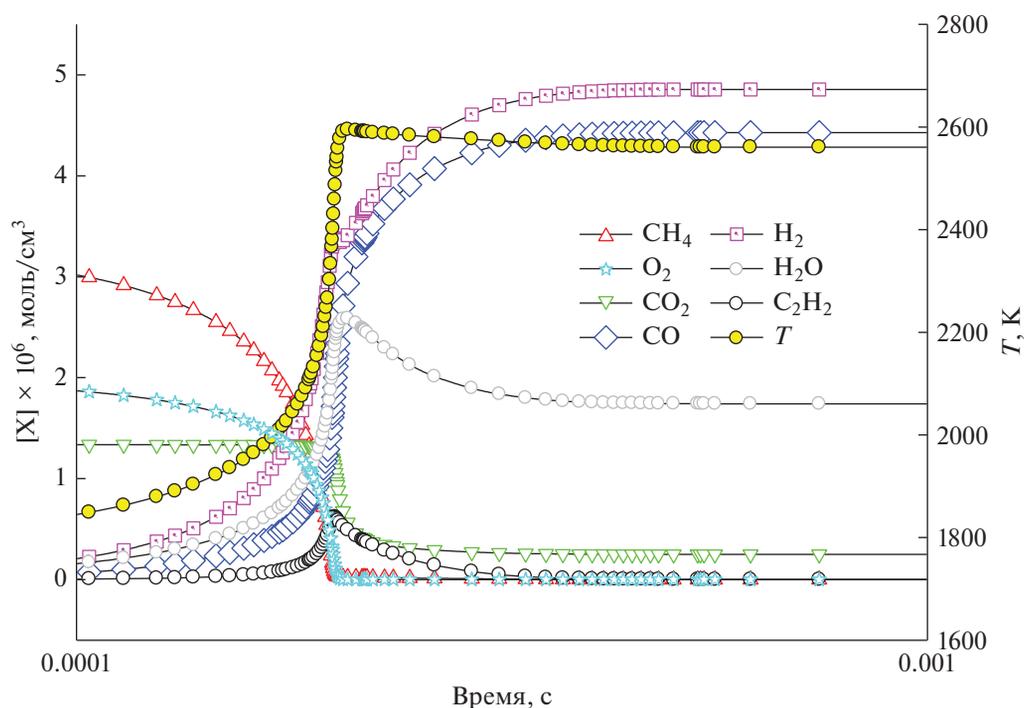


Рис. 4. Расчет изменения концентрации  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и температуры при  $T_{50} = 1800 \text{ K}$ ,  $P_{50} = 1 \text{ бар}$  и  $\phi = 3.33$ .

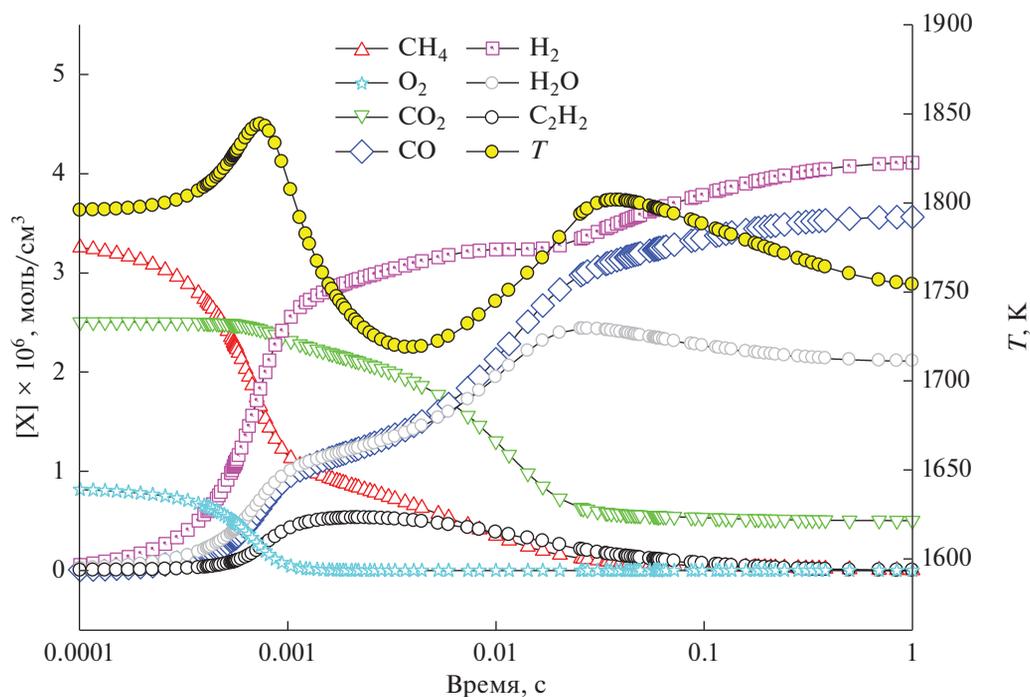
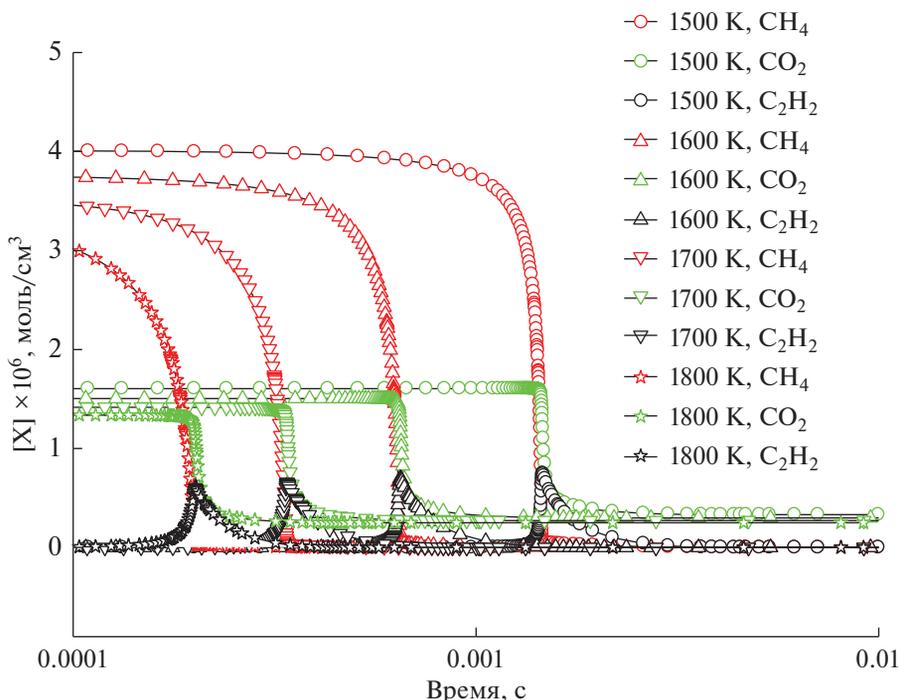


Рис. 5. Расчет изменения концентрации  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и температуры при  $T_{50} = 1800 \text{ K}$ ,  $P_{50} = 1 \text{ бар}$  и  $\phi = 8$ .

концентрация метана в реагирующей смеси при расчетах строго сохранялась, и изменялись только концентрация кислорода  $\text{O}_2$  и, соответственно

$\text{CO}_2$ . Результаты детального расчета сажеобразования в богатых смесях метана с добавками  $\text{CO}_2$  будут представлены в отдельной работе.



**Рис. 6.** Расчет изменения концентрации CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> для смеси 0.5CH<sub>4</sub> + 0.3O<sub>2</sub> + 0.2CO<sub>2</sub> ( $\phi = 3.33$ ) при  $P_{50} = 1$  бар и различных значениях начальной температуры  $T_{50} = 1500, 1600, 1700, 1800$  К.

Как видно из рис. 2, процесс окисления метана происходит вполне традиционно. После определенного периода индукции, в течение которого в реагирующей системе нарабатываются активные частицы, вступающие в экзотермические реакции, интенсивно повышается температура, резко возрастает скорость расходования метана и кислорода, увеличивается скорость выхода водорода и воды, а также СО. Несколько позже вступает в реакцию и расходуются CO<sub>2</sub>. К этому моменту концентрация ацетилена достигает наибольшего значения, а концентрация воды после прохождения локального максимума снижается. При данном составе смеси образование сажи не оказывает заметного влияния на профили температуры и концентраций рассматриваемых компонентов.

Для более богатой смеси с  $\phi = 8$  в неизотермическом случае  $\rho = \text{const}$  наблюдается сложный профиль изменения температуры (рис. 3), которая проходит выраженный максимум при времени порядка 0.01 с, а затем быстро снижается до квазипостоянного уровня с небольшим спадом в конце. К моменту полного расходования кислорода O<sub>2</sub> достигаются максимум температуры и максимальная скорость расхода метана, начинается заметный расход CO<sub>2</sub>, а также отмечается максимальная скорость образования H<sub>2</sub>, СО и H<sub>2</sub>O. Несколько позднее доходит до максимального значения и концентрация C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. При временах порядка 1 с концентрации всех компонентов

стремятся к стационарным значениям. Такие компоненты, как метан и ацетилен, к этому времени расходуются полностью. Поскольку рассматривается очень богатая смесь с  $\phi = 8$ , по нашим предварительным расчетам происходит интенсивное сажеобразование, которое начинается на временах порядка 10<sup>-2</sup> с, и ко времени 1 с наблюдается очень высокий расчетный выход сажи, порядка 65%. Следует отметить, что это сугубо расчетные результаты, не наблюдаемые экспериментально.

Из рис. 3 видно, что первый максимум температуры достигается, когда кислород полностью израсходован, после чего скорость убыли метана заметно снижается, начинает медленно расходоваться CO<sub>2</sub>, и замедляется скорость образования H<sub>2</sub>O и СО. Одновременно концентрация ацетилена проходит через максимум, температура спадает до локального минимума (на ~100 К), а затем снова растет. Скорее всего, этот повторный рост связан с началом образования частиц сажи. При повышении начальной температуры до  $T_{50} = 1800$  К представленная на рис. 2 картина практически сохраняется, лишь сокращается период задержки воспламенения, что хорошо видно на рис. 4.

Профили температуры и концентрации CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, СО, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> (рис. 4 и 5) для одних и тех же начальных значений температуры и давления, но различных  $\phi$  (3.33 и 8.0 соответственно), демонстрируют резкое изменение. По-види-

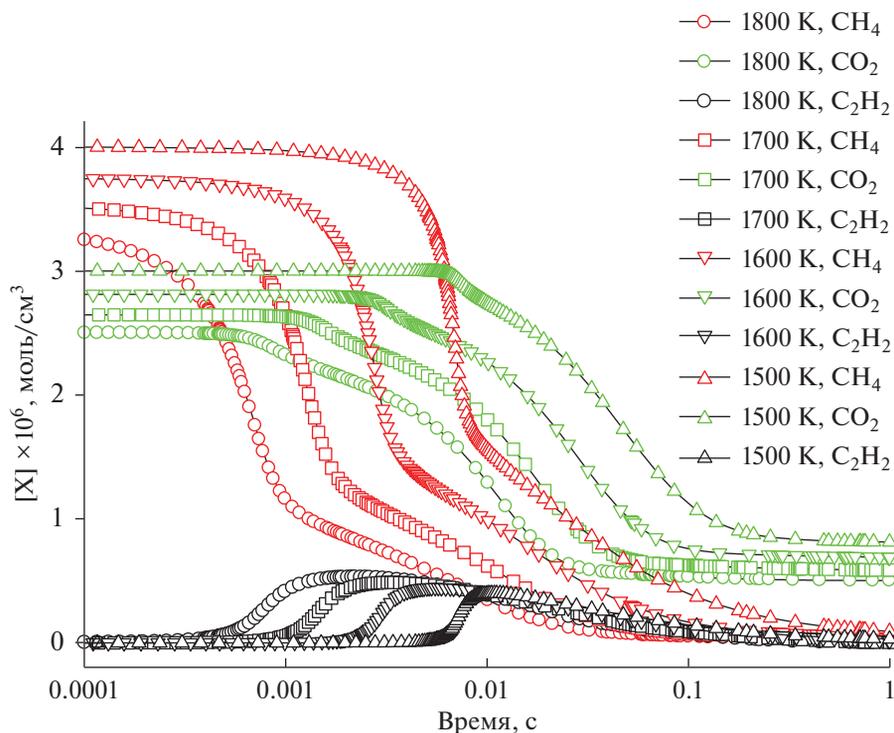


Рис. 7. Расчет изменения концентрации  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , и  $\text{C}_2\text{H}_2$  для смеси  $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{CO}_2$  ( $\phi = 8$ ) для  $P_{50} = 1$  бар и различных значений начальной температуры  $T_{50} = 1500, 1600, 1700, 1800$  К.

тому, это обусловлено повышением  $\phi$  от 3.33 до 8.0. Столь существенное увеличение параметра  $\phi$  (переход к очень богатым смесям) должно приводить к росту концентрации частиц сажи. Поэтому эти изменения температуры и концентраций естественно связать с процессом сажеобразования.

Для более высокой начальной температуры  $T_{50} = 1800$  К наблюдаемые профили концентрации метана, диоксида углерода и ацетилена аналогичны представленным на рис. 1. Однако при данной температуре все концентрации выходят на плато к моменту времени 1 с, а метан и ацетилен полностью расходуется. Задержка воспламенения метана резко сокращается по сравнению с характерными временами, представленными на рис. 1 для  $T_{50} = 1500$  К. Концентрация ацетилена проходит через максимум, величина которого не монотонно зависит от  $\phi$ . С увеличением  $\phi$  ширина максимума сильно возрастает. Заметной корреляции между скоростью расходования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  не наблюдается, поэтому можно заключить, что их расходование происходит различными путями.

Рис. 6 демонстрирует изменение задержки воспламенения богатой смеси  $0.5\text{CH}_4 + 0.3\text{O}_2 + 0.2\text{CO}_2$  ( $\phi = 3$ ) при повышении температуры  $T_{50}$  от 1500 до 1800 К. На рисунке также показан профиль концентрации образующегося ацетилена, максимум концентрации которого практически

совпадает с моментом достижения наибольшей скорости расходования метана. С возрастанием температуры задержка воспламенения сокращается почти на порядок, а максимум концентрации ацетилена снижается незначительно, в то время как максимальные скорости расходования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  практически совпадают.

Рис. 7 демонстрирует изменение задержки воспламенения с повышением температуры  $T_{50}$  от 1500 до 1800 К для еще более богатой смеси  $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{CO}_2$  ( $\phi = 8$ ). Концентрация  $\text{CO}_2$  начинает заметно падать в момент времени, соответствующий наибольшей скорости расходования метана. Максимум концентрации ацетилена наблюдается при временах, при которых график скорости расходования метана претерпевает излом, и скорость заметно снижается. К моменту времени 1 с концентрация  $\text{CO}_2$  выходит на плато, а метан и ацетилен полностью расходуются. С повышением начальной температуры максимальная концентрация ацетилена несколько возрастает. Она достигается в области резкого замедления скорости расходования метана, и затем метан расходуется в течение продолжительного времени одновременно с ацетиленом.

Кинетические расчеты показывают определенную последовательность появления молекул  $\text{C}_2$ -углеводородов при окислительном пиролизе метана с добавками  $\text{CO}_2$ : сначала происходит об-

разование C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, далее C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и затем C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Рис. 8 демонстрирует эту последовательность для смеси 0.5CH<sub>4</sub> + 0.3O<sub>2</sub> + 0.2CO<sub>2</sub> (φ = 3.33) для T<sub>50</sub> = 1500 и 1800 К. Для обеих температур первой достигает максимума концентрация C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, затем концентрация C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и только после этого наблюдается максимум концентрации C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Отметим, что концентрация C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> на порядок меньше концентраций C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Повышение начальной температуры сокращает характерные времена образования продуктов, но не влияет на характер изменения концентрации основных C<sub>2</sub>-углеводородов (рис. 8).

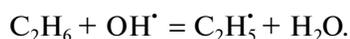
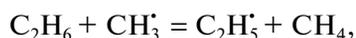
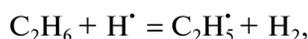
Для того чтобы установить основные реакции образования и расходования какого-либо компонента, исследовали интегральные скорости его образования и расхода. Как показали кинетические расчеты, сначала появляются молекулы этана и этилена, а затем ацетилен. Поэтому далее приводятся результаты для этана, этилена и ацетилена. Все результаты получены для расчета по полному времени реакции 1 с.

Рис. 9 демонстрирует результаты анализа основных реакций образования и расходования C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> для смеси 0.5CH<sub>4</sub> + 0.3O<sub>2</sub> + 0.2CO<sub>2</sub> (φ = 3.33) при начальной температуре T<sub>50</sub> = 1500 К и давлении 1 бар. При этих условиях главным источником этана является реакция

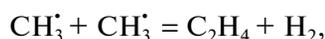


где M – любая частица, играющая роль третьего тела.

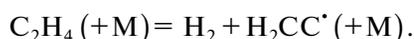
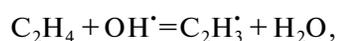
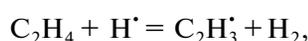
Основные реакции расхода молекул C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:



Основные реакции образования и расходования C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> для смеси 0.5CH<sub>4</sub> + 0.3O<sub>2</sub> + 0.2CO<sub>2</sub> (φ = 3.33) при T<sub>50</sub> = 1500 К и P<sub>50</sub> = 1 бар представлены на рис. 10. Этилен производится главным образом в реакциях



Основные реакции расходования молекул C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:



Основные реакции образования и расходования C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> для смеси 0.5CH<sub>4</sub> + 0.3O<sub>2</sub> + 0.2CO<sub>2</sub> (φ =

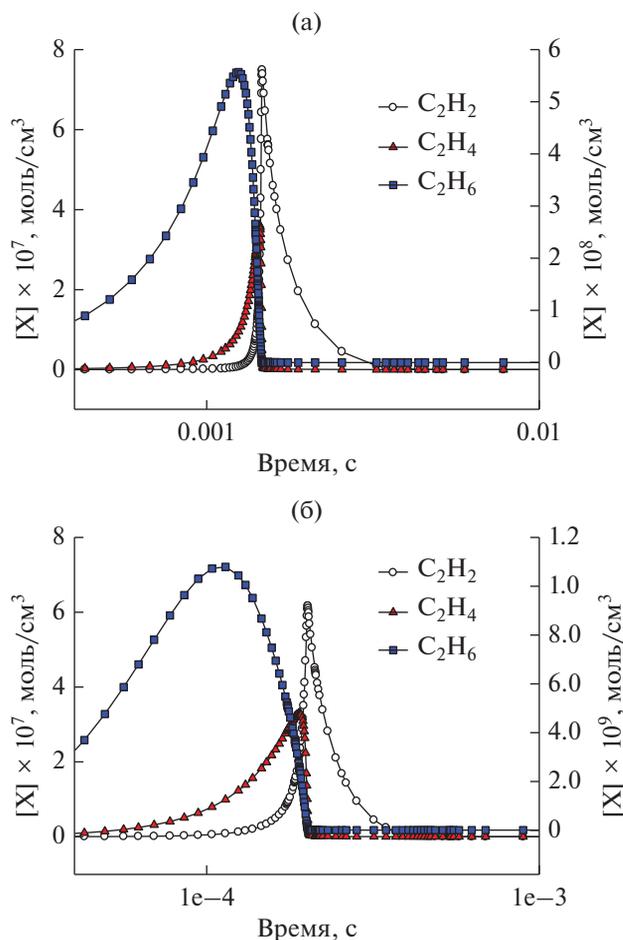
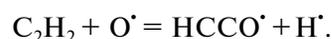
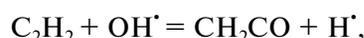
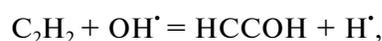


Рис. 8. Кинетика изменения концентрации основных C<sub>2</sub> углеводородов: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (левая шкала), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (левая шкала) и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (правая шкала) для смеси 0.5CH<sub>4</sub> + 0.3O<sub>2</sub> + 0.2CO<sub>2</sub> (φ = 3.33) при P<sub>50</sub> = 1 бар и T<sub>50</sub> = 1500 (а) и 1800 К (б).

3.33) для T<sub>50</sub> = 1500 К и P<sub>50</sub> = 1 бар представлены на рис. 11. Ацетилен производится главным образом в реакции



Основные реакции расходования C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:



Важный аспект некаталитического углекислотного риформинга метана – появление зародышей и конденсированных частиц сажи. К основным параметрам, определяющим склонность реагирующей смеси к сажеобразованию, можно отнести коэффициент избытка горючего φ и температуру. Формирование высокой концентрации ацетилена в процессе некаталитического углекис-

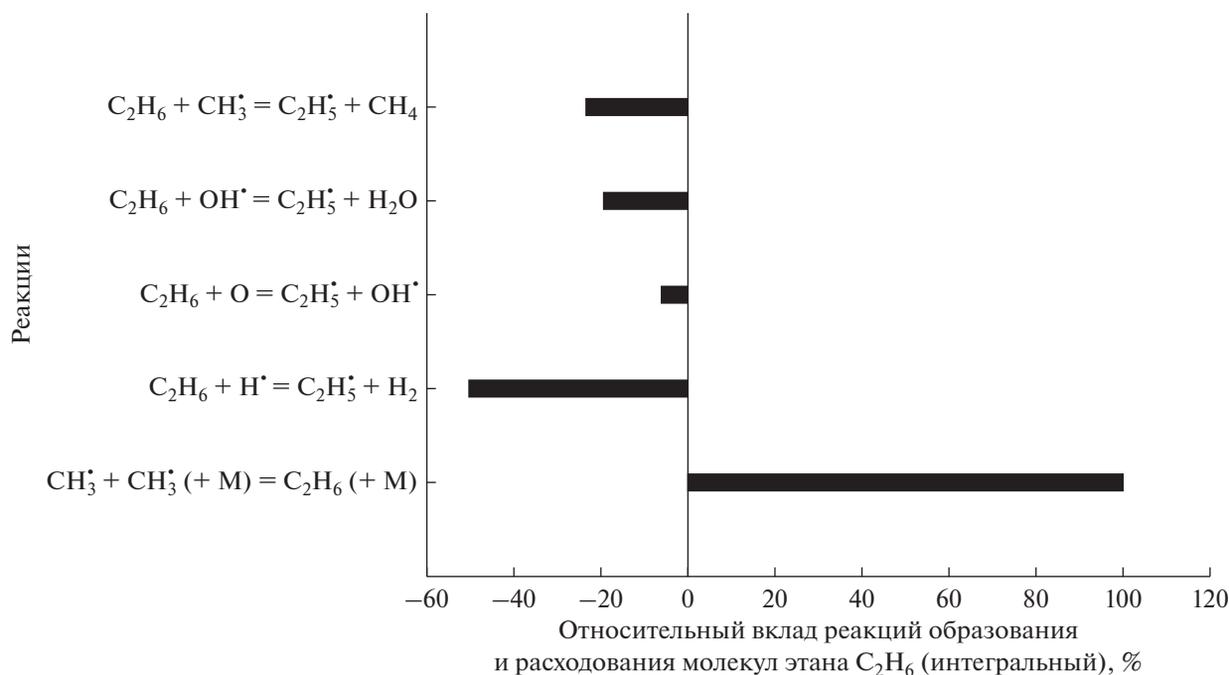


Рис. 9. Основные реакции образования и расхода этана  $C_2H_6$  для смеси  $0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$  ( $\phi = 3.33$ ),  $T_{50} = 1500$  К и  $P_{50} = 1$  бар.

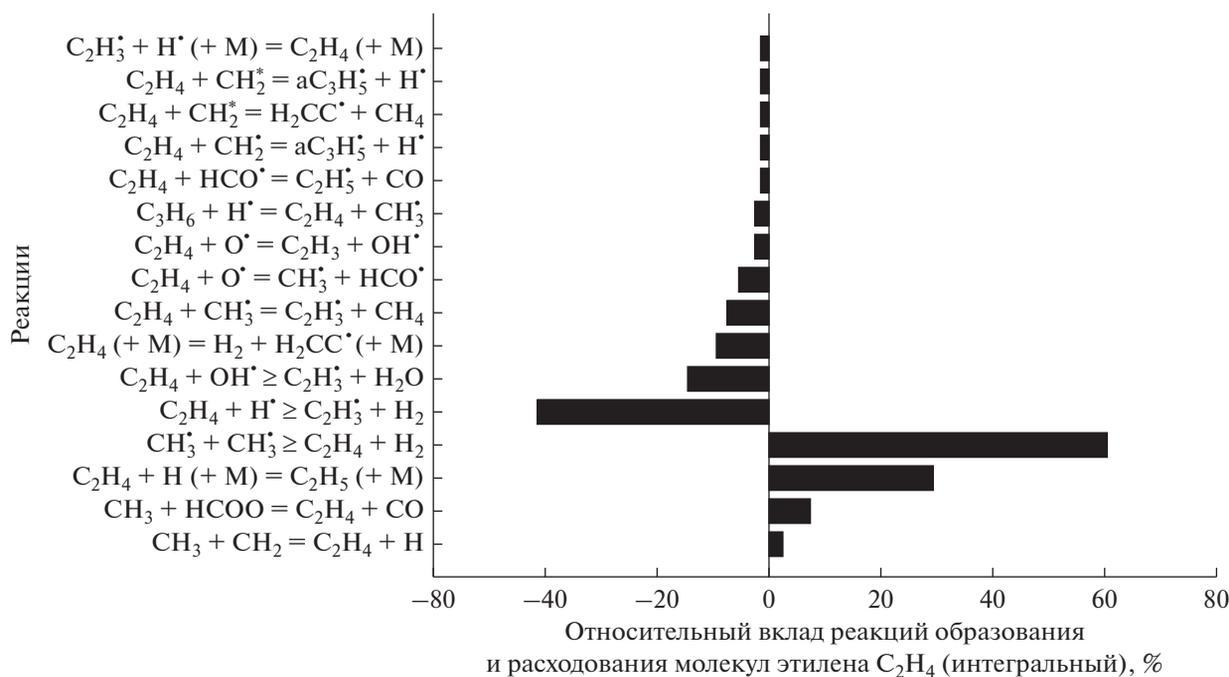


Рис. 10. Основные реакции образования и расхода этилена  $C_2H_4$  для смеси  $0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$  ( $\phi = 3.33$ ),  $T_{50} = 1500$  К и  $P_{50} = 1$  бар.

лотного риформинга метана ведет к появлению большого количества сажи. Однако по существующим представлениям о механизме сажеобразования молекулы ацетилена являются “строительным” материалом растущих частиц сажи, но не

являются непосредственно зародышами этих частиц [63].

Основной предвестник зародышей частиц сажи – радикалы  $C_3H_3$ . Наиболее важные реакции с

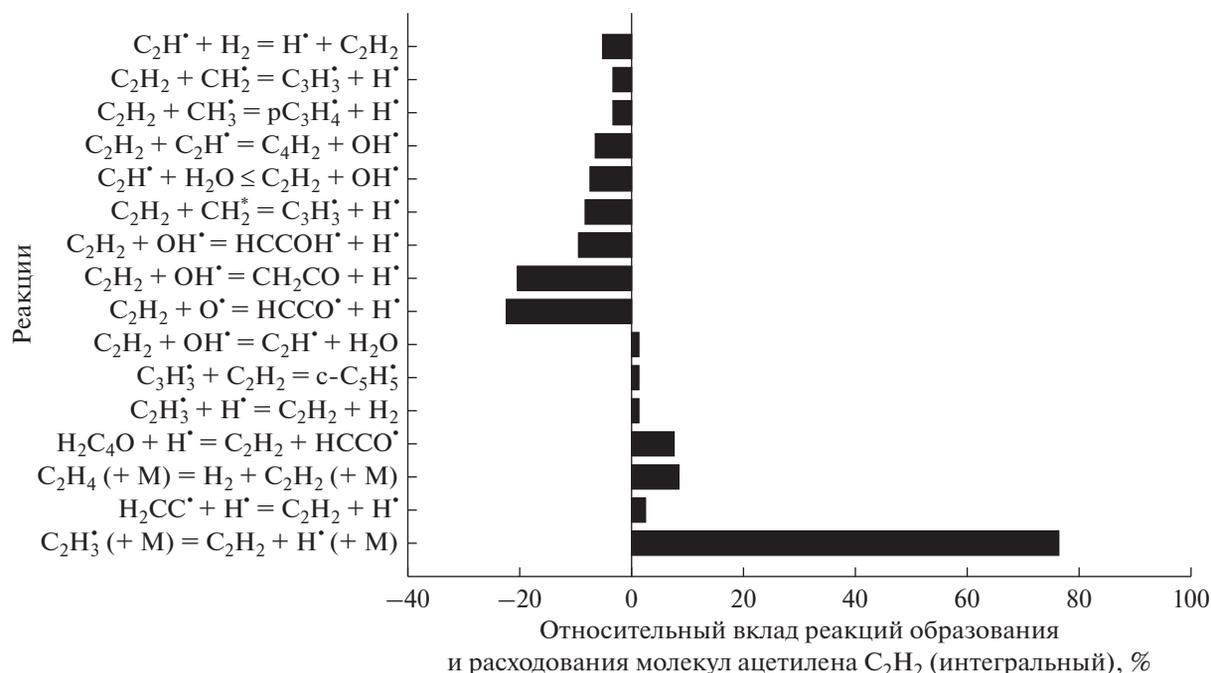
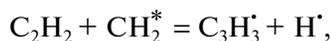
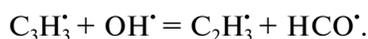


Рис. 11. Основные реакции образования и расхода  $C_2H_2$  для смеси  $0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$  ( $\phi = 3.33$ ),  $T_{50} = 1500$  К и  $P_{50} = 1$  бар.

их участием показаны на рис. 12 и 13 для давления 1 бар и температур  $T_{50} = 1500$  и 1800 К. Для обеих температур радикалы  $C_3H_3$  появляются главным образом в реакции



а основной реакцией их расходования является реакция



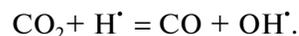
Для обеих температур основные реакции появления радикалов  $C_3H_3^{\cdot}$  практически одинаковы, а вот число реакций их расходования с ростом температуры заметно увеличивается. Анализ показывает, что основная роль в образовании  $C_3H_3^{\cdot}$  принадлежит реакциям молекул ацетилена с радикалами  $CH_2^{\cdot}$  в синглетном и триплетном состоянии. Основные реакции гибели радикалов  $C_3H_3^{\cdot}$  — это их взаимодействие с гидроксильным радикалом  $OH^{\cdot}$ . При этом появляются радикалы  $C_2H_3^{\cdot}$ , которые являются предвестником молекул  $C_2H_4$ .

Радикалы  $C_3H_3^{\cdot}$  играют ключевую роль в формировании финильных радикалов и молекул бензола. Именно с этой стадии начинается процесс образования зародышей частиц сажи.

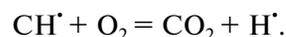
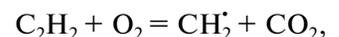
На рис. 14 показаны наиболее важные реакции, влияющие на расходование молекул добавки

CO<sub>2</sub> к смеси метана с кислородом и появление молекул CO.

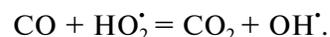
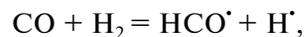
Как видно из рис. 14, основной реакцией является реакция взаимодействия CO<sub>2</sub> с атомом водорода, в результате которой образуются молекулы CO:



Концентрация молекул CO<sub>2</sub> восстанавливается в реакциях



Поскольку главный продукт углекислотной конверсии метана — синтез-газ, были определены реакции, дающие основной вклад в образование и расходование составляющих его молекул. Как видно из рис. 15, молекулы CO, получающиеся из молекул CO<sub>2</sub>, вступают в реакции, основными из которых являются:



Их концентрация восстанавливается в реакциях:

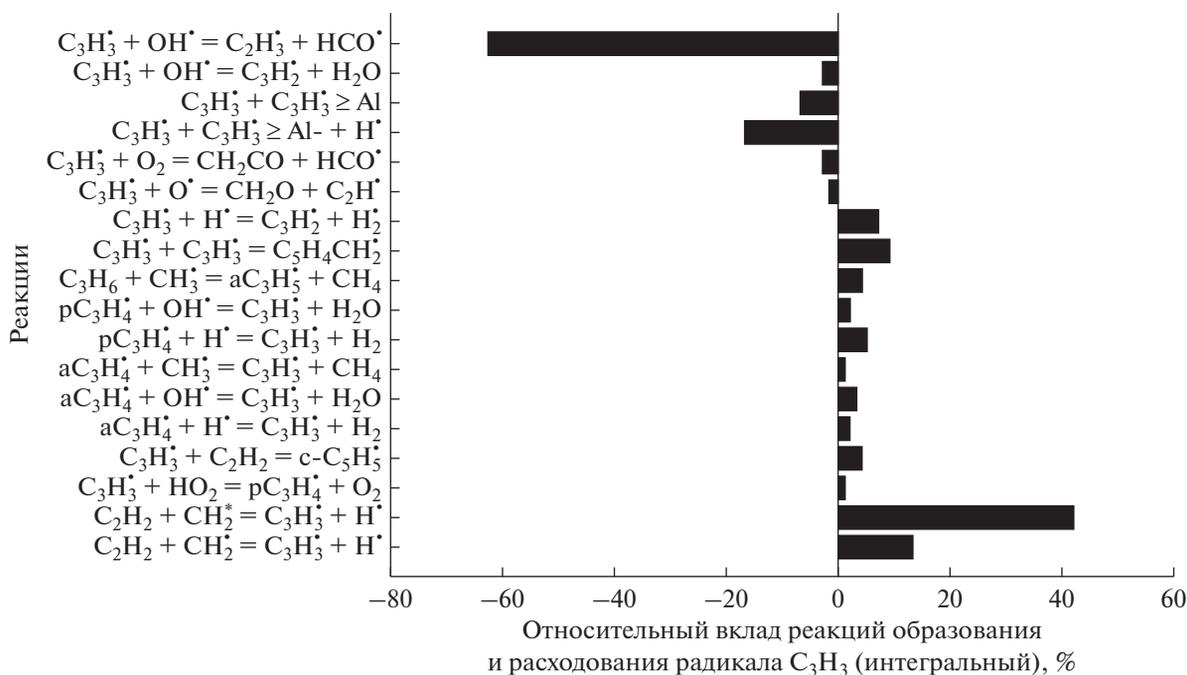


Рис. 12. Основные реакции образования и расхода радикалов  $C_3H_3$  для смеси  $0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$  ( $\phi = 3.33$ ),  $T_{50} = 1500$  К и  $P_{50} = 1$  бар.

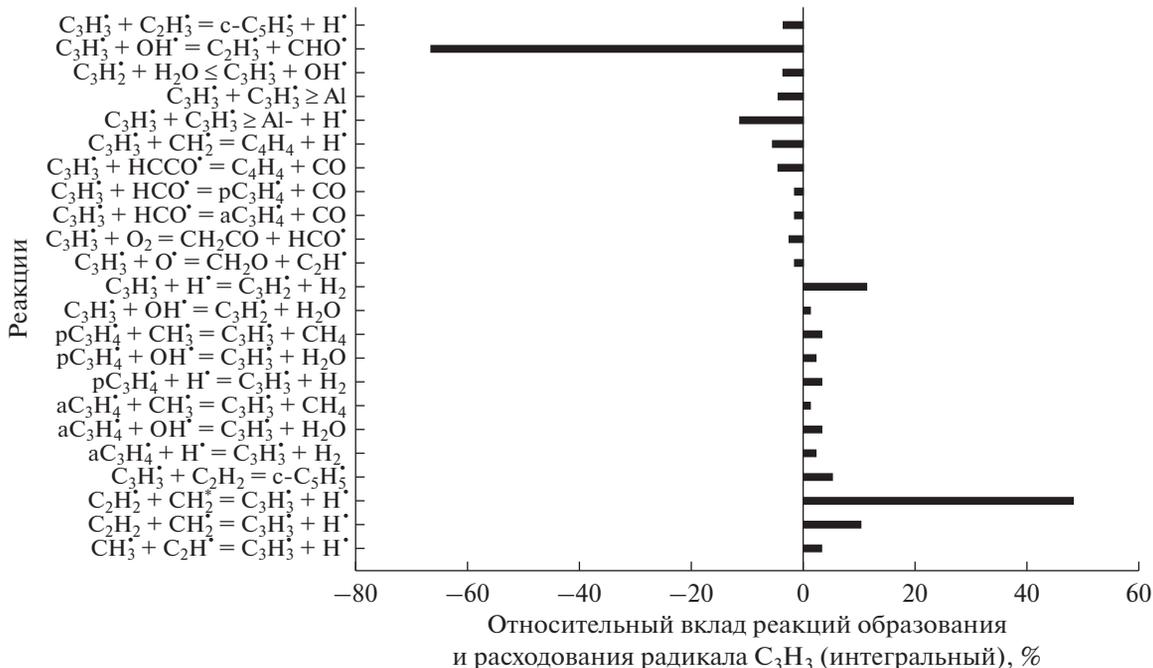


Рис. 13. Основные реакции образования и расхода радикалов  $C_3H_3$  для смеси  $0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$  ( $\phi = 3.33$ ),  $T_{50} = 1800$  К и  $P_{50} = 1$  бар.

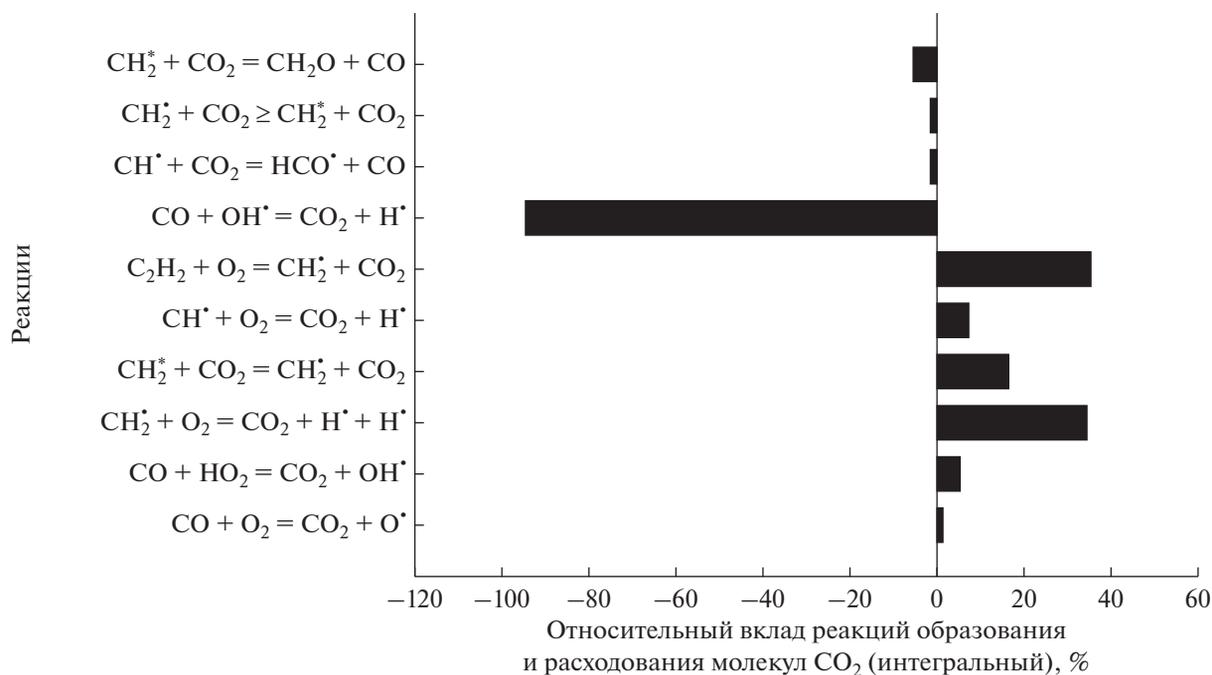


Рис. 14. Основные реакции образования и расхода молекул CO<sub>2</sub> для смеси 0.5CH<sub>4</sub> + 0.3O<sub>2</sub> + 0.2CO<sub>2</sub> (φ = 3.33), T<sub>50</sub> = 1800 К и P<sub>50</sub> = 1.

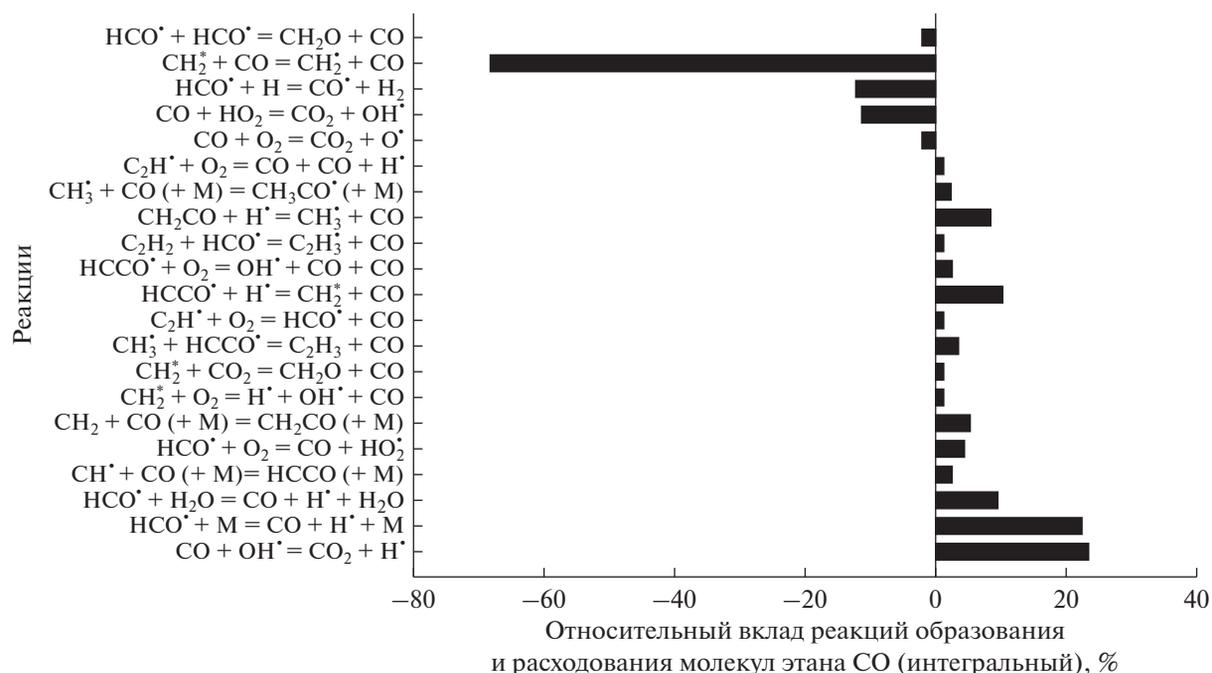


Рис. 15. Основные реакции образования и расхода CO для смеси 0.5CH<sub>4</sub> + 0.3O<sub>2</sub> + 0.2CO<sub>2</sub> (φ = 3.33), T<sub>50</sub> = 1800 К и P<sub>50</sub> = 1 бар.

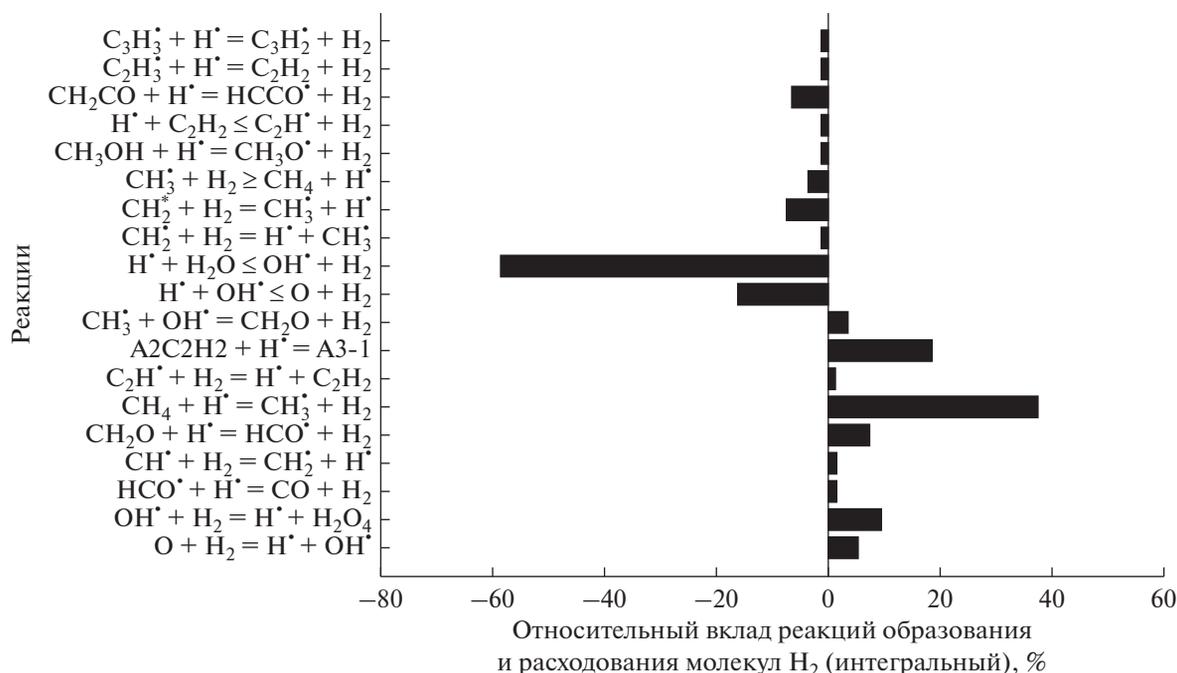
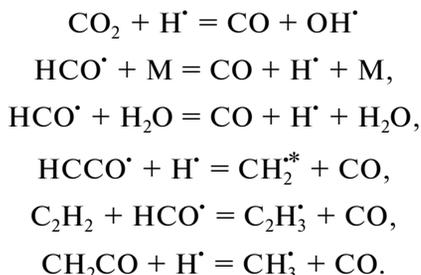
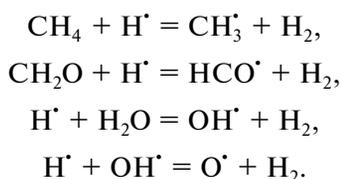


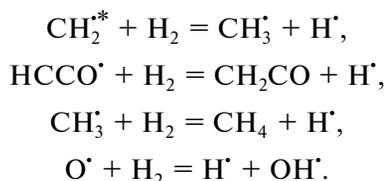
Рис. 16. Основные реакции образования и расхода молекул  $H_2$  для смеси  $0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$  ( $\phi = 3.33$ ),  $T_{50} = 1800$  К и  $P_{50} = 1$  бар.



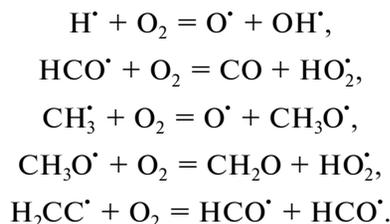
Молекулы водорода  $H_2$  образуются в следующих реакциях (рис. 16):



Расходуются молекулы  $H_2$ , главным образом, в реакциях:



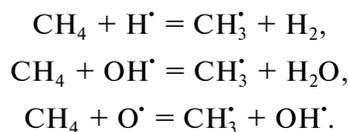
Молекулы кислорода расходуются в реакциях (рис. 17):



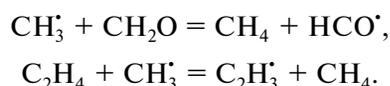
Восполняется концентрация кислорода в реакции:



Молекулы метана изначально при столкновениях с третьим телом  $M$  дают радикал  $CH_3^\cdot$  и атом  $H^\cdot$ . Эта реакция, по сути, инициирует весь последующий процесс превращений исходных компонентов реагирующей смеси. В дальнейшем, после наработки пула активных радикалов, молекулы метана расходуются главным образом в реакциях:



Концентрация метана восстанавливается в реакциях (рис. 18):



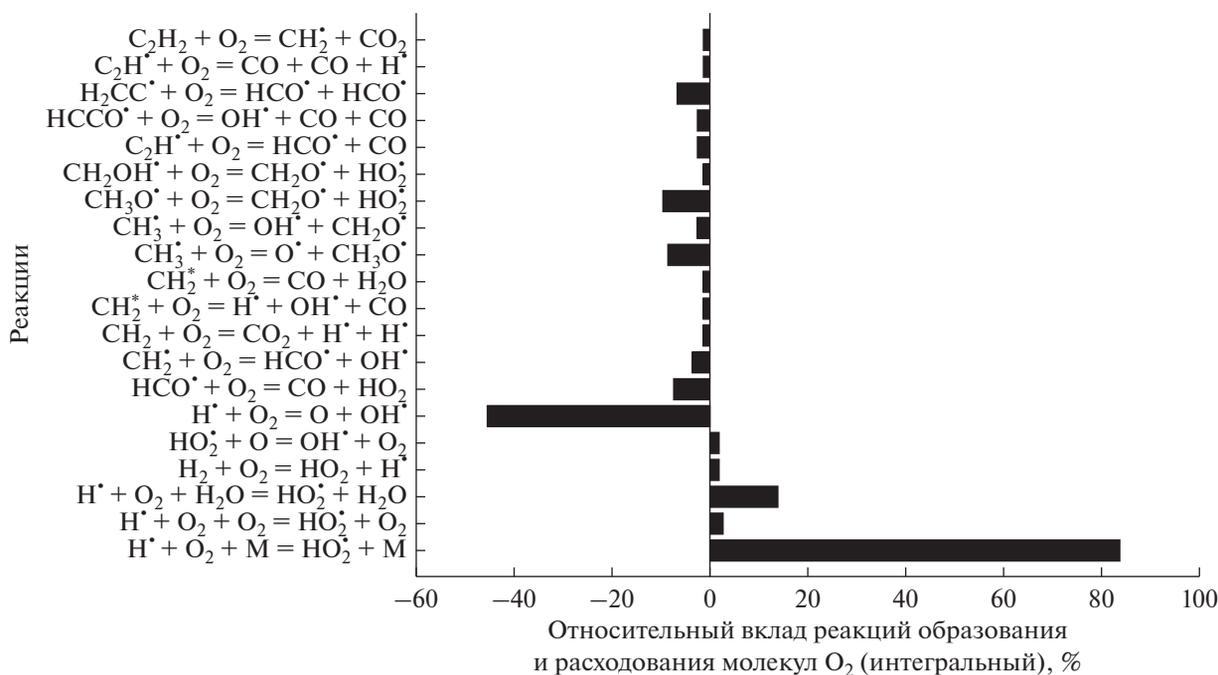


Рис. 17. Основные реакции образования и расхода молекул O<sub>2</sub> для смеси 0.5CH<sub>4</sub> + 0.3O<sub>2</sub> + 0.2CO<sub>2</sub> (φ = 3.33), T<sub>50</sub> = 1800 К и P<sub>50</sub> = 1 бар.

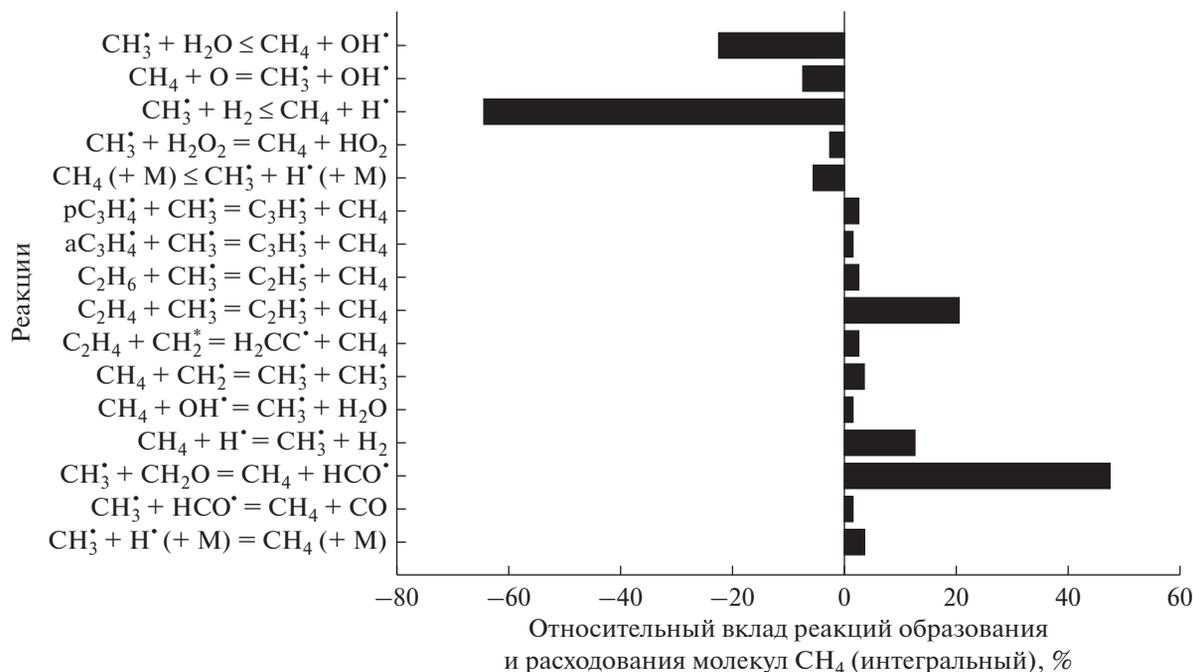
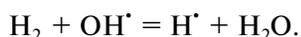


Рис. 18. Основные реакции образования и расхода молекул CH<sub>4</sub> для смеси 0.5CH<sub>4</sub> + 0.3O<sub>2</sub> + 0.2CO<sub>2</sub> (φ = 3.33), T<sub>50</sub> = 1800 К и P<sub>50</sub> = 1 бар.

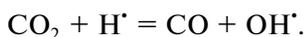
Проведенный анализ основных реакций образования и расхода различных компонентов процесса позволяет проследить путь от компонентов исходной смеси (CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) до конечных про-

дуктов. Процесс начинается с термического пиролиза молекулы метана с формированием радикала CH<sub>3</sub><sup>•</sup> и атома H<sup>•</sup> (иницирование). Затем атом H<sup>•</sup> реагирует с молекулой кислорода с появлением двух

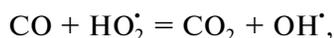
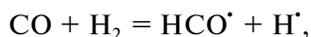
радикалов  $O^{\bullet}$  и  $OH^{\bullet}$  (разветвление цепи). Атомы  $H^{\bullet}$  также реагируют с молекулой метана с образованием радикала  $CH_3^{\bullet}$  и молекулы водорода. Основной реакцией расходования молекул  $H_2$  является их реакция с гидроксильным радикалом  $OH^{\bullet}$



Основной канал расхода молекул  $CO_2$  – реакция



Молекула  $CO$  вступает в основном в реакции:



и формируется ансамбль разнообразных активных радикалов. Таков механизм действия добавки  $CO_2$  к смеси метана с кислородом при получении синтез-газа.

Проведенный кинетический анализ показал явную стадийность образования различных  $C_2$ -углеводородов в процессе конверсии метана. Первым по времени появляется  $C_2H_6$ , затем  $C_2H_4$  и, наконец,  $C_2H_2$ . Одновременно с достижением максимума концентрации  $C_2H_2$  идет процесс ускоренного расходования молекул добавки  $CO_2$  и увеличивается концентрация молекул  $CO$ , одного из основных компонентов синтез-газа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетический анализ некаталитического углекислотного (сухого) риформинга  $CH_4$  в диапазоне температур 1500–1800 К в условиях переменной температуры за фронтом отраженной ударной волны позволил установить стадии превращения метана в синтез-газ и соответствующие этим стадиям характерные интервалы времени. На первой стадии молекулы метана в процессе термического пиролиза последовательно превращаются в этан, этилен, а затем наиболее стабильный при высоких температурах ацетилен. На второй стадии ацетилен превращается в  $CO$  и  $H_2$ , а для наиболее богатых смесей – и в частицы сажи. Конверсия  $CO_2$  начинается на третьей стадии, когда практически завершается конверсия  $CH_4$ , и происходит взаимодействие молекул  $CO_2$  с появившимися в реагирующей системе атомами  $H^{\bullet}$ , что приводит к образованию молекул  $CO$  и радикалов  $OH^{\bullet}$ . Молекулы ацетилена расходуются преимущественно в реакциях с радикалами  $OH^{\bullet}$ .

Необходимо отметить, что в процессе некаталитического углекислотного риформинга метана с появлением свободных радикалов в реагирующей системе образуется большое количество молекул  $H_2O$ , влияние которых проявляется глав-

ным образом на поздних стадиях риформинга. Исследование влияния воды на конверсию метана в синтез-газ на ранних стадиях процесса риформинга метана требует отдельного анализа.

Важной проблемой некаталитического углекислотного риформинга метана является образование конденсированных частиц сажи. Высокая концентрация ацетилена на ранних стадиях риформинга метана приводит к высокой концентрации зародышей сажи, для которых ацетилен служит основным компонентом их поверхностного роста. Следует отметить, что сам ацетилен не является предшественником образования зародышей частиц сажи, которые формируются главным образом из радикалов  $C_3H_3^{\bullet}$ . В большинстве случаев появление частиц сажи в реагирующей системе – крайне нежелательный процесс, который ведет к целому ряду экологических и технологических проблем. Поэтому в процессах конверсии метана в синтез-газ, особенно в процессах, использующих катализаторы, снижение концентрации частиц сажи до минимально возможного уровня представляет собой важную и очень сложную проблему, которая требует дальнейшего анализа.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. Москва: Наука, 2003. 566 с.
2. Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира. Москва: Изд-во “Нефть и газ” РГУ нефти и газа им. Губкина, 2006. 640 с.
3. Савченко В.И., Макарян И.А., Арутюнов В.С. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2013. № 11. С. 3.
4. Rostrup-Nielsen J.R. // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 243.
5. Арутюнов В.С., Голубева И.А., Елисеев О.Л., Жагфаров Ф.Г. Технология переработки углеводородных газов. Москва: Изд-во Юрайт, 2020. 723 с.
6. Gregoire Padro C.E., Lau F. // Adv. Hydrogen Energy. 2002.
7. Bockris J.O'M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 2579.
8. Kalamaras C.M., Efstathiou A.M. / Hindawi Publishing Corporation. Conference Papers in Energy, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/690627>
9. Aasberg-Petersen K., Hansen J.-H.B., Christensen T.S., Dybkjaer I., Christensen P.S., Nielsen C.S., Madsen S.E.L.W.,

- Rostrup-Nielsen J.R.* // Appl. Catal. 2001. V. 221. P. 379.
10. *Aasberg-Petersen K., Dybkjaer I., Ovesen C.V., Schjoedt N.C., Sehested J., Thomsen S.G.* // J. Natur. Gas Sci. Eng. 2011. V. 3. P. 423. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2011.03.004>
11. *Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Лобанов И.Н., Политенкова Г.Г.* // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 1. С. 21. <https://doi.org/10.1134/S0040579510010033>
12. *Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Sharovalova O.V.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 291. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.084>
13. *Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Фокин И.Г., Эксанов С.А., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А.* // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1450.
14. *Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Фокин И.Г.* // Химическая физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 46. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050034>
15. *Арутюнов В.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Озерский А.В., Зимин Я.С.* // Журнал технической физики. 2021. Т. 91. № 5. С. 713. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.05.50681.265-20>
16. *Van den Schoor F., Verplaetsen F.* // J. Hazard. Mater. 2006. V. 128. I. 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.043>
17. *Wan X., Zhang Qi, Lian Z.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. I. 30. P. 8472. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01012>
18. *Максимов Ю.М., Кирдяшкин А.И., Аркатова Л.А.* // Катализ в промышленности. 2013. Т. 2. С. 45.
19. *Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
20. *Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 30039. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.208>
21. *Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., Sharovalova O.V.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. I. 5. P. 1754. <http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/ie4022489>
22. *Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Фокин И.Г., Эксанов С.А., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А.* // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1450.
23. *Nikitin A., Ozersky A, Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. ISCRE 25 Special Issue: Bridging Science and Technology. 2019. Article 120883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>
24. *Arutyunov V., Nikitin A., Strekova L., Savchenko V., Sedov I.* // Catal. Today. 2021. V. 379. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.057>
25. *Арутюнов В.С., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Елисеев О.Л., Крючков М.В., Лапидус А.Л.* // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 246. <https://doi.org/10.1134/S002824211903002X>
26. *Шмелев В.М.* // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 7. С. 27.
27. *Shmelev V.M.* // Combust. Sci. Technol. 2014. V. 186. I. 7. P. 943. <https://doi.org/10.1080/00102202.2014.890601>
28. *Шмелев В.М., Николаев В.М.* // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 3. С. 56.
29. *Shmelev V.* // Energy Power Eng. 2017. V. 9. P. 366. <http://www.scirp.org/journal/epe>
30. *Wang L., Liu Z., Chen S., Zheng C., Li J.* // Energy Fuels. 2013. V. 27. I. 12. P. 7602. <https://doi.org/10.1021/ef401559r>
31. *Lavoe J.-M.* // Front. Chem. 2014. V. 2(81). <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00081>
32. *Shah Y.T., Gardner T.H.* // Catal. Rev. 2014. V. 56. I. 4. P. 476. <https://doi.org/10.1080/01614940.2014.946848>
33. *Wittich K., Schunk S.A., Kramer M., Bottke N.* // Chem. Cat. Chem. 2020. V. 12. P. 2130. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902142>
34. *Савченко В.И., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С., Седов И.В.* // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 9. С. 1332. <https://doi.org/10.1134/S0044461818090128>
35. *Савченко В.И., Никитин А.В., Озерский А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С.* // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 538. <https://doi.org/10.31857/S0028242120040139>
36. *Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С.* // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 520. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070021>
37. *Бузилло Э., Савченко В.И., Арутюнов В.С.* // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 6. С. 820. <https://doi.org/10.1134/S0965544121110037>
38. *Савченко В.И., Зимин Я.С., Бузилло Э., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С.* // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 375. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050048>
39. *Duff R.E., Bauer S.H.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 1754.
40. *Warnatz J., Maas U., Dibble R.W.* Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. Springer, 2006. 378 p.
41. *Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. I. 3. P. 1521.
42. Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications. <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>) Date of access 30.11.2022.
43. *Konnov A.A.* // 28-th Symposium (Int.) on Combustion. Edinburgh. Abstr. Symp. Pap. 2000. P. 317.
44. *Zhang Q., Liu Y., Chen T., Yu X., Wang J., Wang T.* // Chem. Eng. Sci. 2016. V. 142. P. 126.
45. *Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner W.C.Jr., Lissianski V., Qin Z.* Available at <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>.
46. *Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 1521.
47. *Rasmussen C.L., Jakobsen J.G., Glarborg P.* // Int. J. Chem. Kinet. 2008. V. 40. № 12. P. 778.

48. Fomin A., Zavleva T., Alekseev V., Rahinov I., Cheskis S., Konnov A. // *Combustion and Flame*. 2016. V. 171. P. 198.
49. *San Diego Mechanism*. <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
50. Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C. K. USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Re-action Model of H<sub>2</sub>/CO/C1-C4 Compounds. [http://ignis.usc.edu/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC\\_Mech%20II.htm](http://ignis.usc.edu/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm), May 2007.
51. Беляев А.А., Никитин А.В., Токталиев П.Д., Власов П.А., Озерский А.В., Дмитрук А.С., Арутюнов А.В., Арутюнов В.С. // *Горение и взрыв*. 2018. Т. 11. № 1. С. 19.
52. Li C., Kuan B., Lee W.J., Burke N., Patel J. // *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 187. P. 189.
53. Fotovat F., Rahimpour M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 37. P. 19312.
54. Capriolo C., Alekseev V.A., Konnov A.A. // *Combustion and Flame*. 2018. V. 197. P. 11.
55. Savchenko V.I., Nikitin A.N., Zimin Y.S., Ozerskii A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2021. V. 175. P. 250.
56. Zhang Q., Wang J., Wang T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 8383.
57. Wang T., Liu Y., Wang D. // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 207–208. P. 235.
58. Liu Y., Zhang Q., Wang T. // *Combust. Sci. Technol.* 2017. V. 189. № 5. P. 908.
59. Metcalfe W.K., Burke S.M., Ahmed S.S., Curran H.J. // *J. Chem. Kinet.* 2013. V. 45. P. 638.
60. CHEMKIN-PRO Release 15101. Reaction Design: San Diego, 2010.
61. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Жильцова И.В., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 5. С. 571.
62. Власов П.А., Ахуньянов А.Р., Смирнов В.Н. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 2. С. 160.
63. Frenklach M., Mebel A.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 5314.

## Effect of CO<sub>2</sub> Additives on the Non-Catalytic Conversion of Natural Gas into Syngas and Hydrogen

A. R. Akhunyanov<sup>1</sup>, A. V. Arutyunov<sup>1</sup>, P. A. Vlasov<sup>1</sup>\*, V. N. Smirnov<sup>1</sup>, and V. S. Arutyunov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygin st., 4, Moscow, 119991 Russia*

\*e-mail: shocktube@yandex.ru

**Abstract**—A kinetic analysis of the non-catalytic carbon dioxide reforming of CH<sub>4</sub> has been carried out in the temperature range of 1500–1800 K under conditions of variable temperature behind the reflected shock wave. The stages of conversion of methane into synthesis gas, the characteristic time intervals corresponding to these stages, and the most important elementary reactions have been established. At the first stage, as a result of thermal pyrolysis, methane molecules are sequentially converted into ethane, ethylene, and then acetylene, the most stable hydrocarbon in this temperature range. At the second stage, acetylene is normally converted into CO and H<sub>2</sub>, being accompanied by the formation soot particles in the case of rich mixtures. The conversion of CO<sub>2</sub> proceeds at the second and third stages, when CH<sub>4</sub> conversion is almost complete. It occurs as a result of the interaction of CO<sub>2</sub> molecules with H<sup>•</sup> atoms arising in the reacting system and leads to the formation of CO molecules and OH<sup>•</sup> radicals. Acetylene is predominantly consumed in the reaction with OH radicals. A high concentration of acetylene during methane reforming promotes the intensive formation of soot nuclei, for which acetylene makes the highest contribution to the rate of their surface growth. At the same time, acetylene itself is not a precursor of soot particle nuclei, which are mainly formed from C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>•</sup> radicals.

**Keywords:** non-catalytic methane conversion, syngas, hydrogen, kinetic modeling, CO<sub>2</sub> additives, soot formation

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА, ИНИЦИИРОВАННОГО 2,2'-АЗО-БИС-ИЗОБУТИРОНИТРИЛОМ

© 2023 г. Л. Р. Якупова<sup>а</sup>, \*, Р. А. Насибуллина<sup>а</sup>, Р. Л. Сафиуллин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение ФГБУН УФИЦ РАН,  
просп. Октября, 69, Уфа, Республика Башкортостан, 450054 Россия

\*e-mail: stargar@inbox.ru

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

В интервале температур 303–323 К изучены кинетические закономерности окисления тетрагидрофурана, инициированного 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом. За скоростью процесса следили по поглощению кислорода. Показано, что скорость окисления тетрагидрофурана линейно зависит от его концентрации и пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Найдены параметр окисляемости тетрагидрофурана и константа скорости инициирования окисления тетрагидрофурана 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом:  $\lg(k_2(2k_6)^{-0.5}) = 4.3 - 44.1/\theta$  [ $\text{л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$ ],  $\lg k_i = 13.9 - 120.4/\theta$  [ $\text{с}^{-1}$ ], (где  $\theta = 2.303 \times 10^{-3} RT$  Дж/моль). Константа скорости ( $k_7$ ) реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с  $\alpha$ -токоферолом при температуре 303 К составляет  $(4.0 \pm 1.1) \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** радикально-цепное окисление, тетрагидрофуран, 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил,  $\alpha$ -токоферол, кинетика, константа скорости

**DOI:** 10.31857/S0453881123020107, **EDN:** GNVPHO

### ВВЕДЕНИЕ

Антиоксиданты делятся на два больших класса в зависимости от того, растворимы ли они в воде (гидрофильные) или в липидах (липофильные). Природные антиоксиданты в больших количествах содержатся в свежих овощах, ягодах, фруктах, растениях и многие из них являются водорастворимыми. Для измерения константы скорости реакции алкилпероксильных радикалов с такими соединениями трудно применять хорошо зарекомендовавший себя метод, основанный на радикально-цепном окислении гидрофобных углеводов. Использование спиртов в роли модельного субстрата затрудняется тем, что радикально-цепное окисление в них поддерживается пероксильным и гидропероксильным радикалами, со-

отношение которых с глубиной процесса меняется [1]. Один из способов количественной оценки антиоксидантной активности водорастворимых ингибиторов основан на модельной реакции радикально-цепного окисления 1,4-диоксана. В этом случае субстрат выполняет роль растворителя и источника пероксильных радикалов, что позволило исследовать широкий круг соединений [2–6]. Тестирование соединений также проводилось в водном растворе 1,4-диоксана [7]. Но у этого метода имеется один недостаток – короткие цепи окисления, в следствие чего его нельзя применять при физиологической температуре (36°C). Родственный 1,4-диоксану циклический эфир ТГФ как окисляемый субстрат подвергается быстрому окислению в присутствии воздуха, смешивается с водой в любом соотношении, легко очищается путем перегонки при 339 К. Окисление ТГФ было впервые проведено Говардом и Ингольдом в 1969 г. [8]. При  $[\text{ТГФ}] = 9.8 \text{ моль/л}$ ,  $w_i = (1.38\text{--}20.0) \times 10^{-8} \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и температуре 303 К были измерены константа скорости продолжения цепи ( $k_2$ ) и константа скорости обрыва цепи ( $k_6$ ). Авторами этого исследования установлено, что, несмотря на относительно высокую скорость окисления ТГФ, накапливающийся гидропероксид не влия-

**Сокращения и обозначения:**  $k_i$  – константа скорости инициирования;  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости продолжения цепи;  $k_6$  – константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов;  $k_7$  – константа скорости ингибирования;  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования; RH – окисляемый субстрат (тетрагидрофуран, ТГФ);  $R^\bullet$ ,  $RO_2^\bullet$  – алкильный и пероксильный радикалы, образующиеся из тетрагидрофурана; АИБН – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил.

ет на кинетику процесса. Модельная система, основанная на окислении данного субстрата в водном растворе, была применена для измерения константы скорости реакции пероксильного радикала с водорастворимыми антиоксидантами при температуре 303 К [9]. В настоящей работе в интервале 303–323 К измерен параметр окисляемости тетрагидрофурана ( $k_2(2k_6)^{-0.5}$  л<sup>0.5</sup>моль<sup>-0.5</sup>с<sup>-0.5</sup>), а также константа скорости реакции пероксильных радикалов ТГФ с  $\alpha$ -токоферолом при 303 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидрофуран (ТГФ) перегоняли над гидроксидом калия в атмосфере аргона. Хранили под аргоном при пониженной температуре не более трех дней. Для 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрила (АИБН) фирмы "Реахим" и хлорбензола (ХБ) использовали традиционный метод очистки [10]. Окисление тетрагидрофурана кислородом воздуха осуществляли при температуре 303–323 К. Кинетические опыты проводили в стеклянном реакторе, в который загружали тетрагидрофуран, перемешивали, насыщая кислородом воздуха, и затем добавляли раствор инициатора в хлорбензоле. В опытах с ингибитором  $\alpha$ -токоферол в растворе хлорбензола вносили через ~10 мин после начала реакции. За поглощением кислорода следили с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки [11]. Скорость поглощения кислорода в жидкой фазе находили по методике, описанной в работе [12]. Объем газовой фазы составлял 33 мл, объем реакционной смеси – 3.2 мл. Концентрацию кислорода в жидкой фазе вычисляли с учетом коэффициента Генри для 1,4-диоксана ( $6.28 \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> атм<sup>-1</sup> [13]).

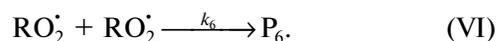
В качестве инициатора окисления использовали 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН). Скорость иницирования ( $w_i$ ) рассчитывали исходя из значения длины индукционного периода, наблюдаемого на кинетической зависимости поглощения кислорода, по уравнению:

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

здесь  $f = 2$ , что соответствует гибели двух пероксильных радикалов на молекуле  $\alpha$ -токоферола,  $[\text{InH}]$  – концентрация  $\alpha$ -токоферола.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикально-цепное окисление углеводов протекает по схеме [14]:



**Схема 1.** Механизм жидкофазного радикально-цепного окисления углеводов.

Согласно схеме 1 скорость окисления углеводов должна подчиняться уравнению:

$$w = d[\text{O}_2]/dt = k_2(2k_6)^{-0.5}[\text{RH}](k_i[\text{АИБН}])^{0.5}, \quad (1)$$

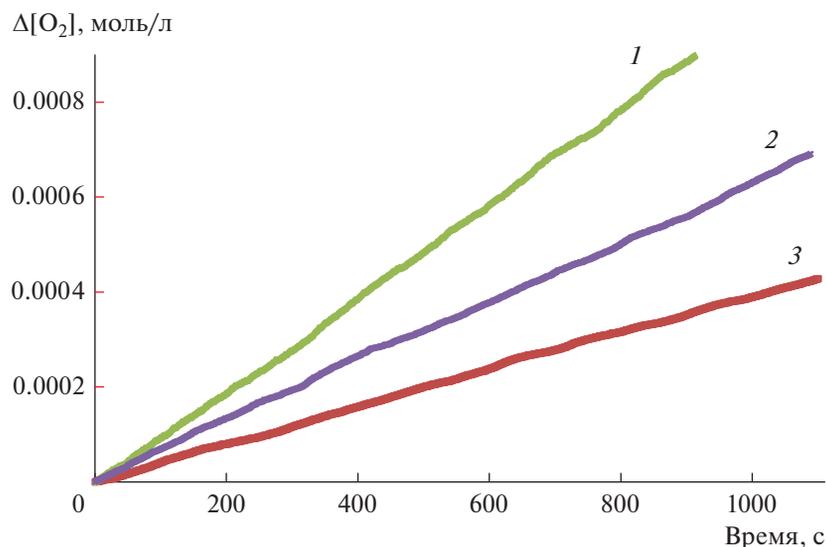
где  $k_2$  и  $2k_6$  – константы скорости продолжения и обрыва цепи на пероксильных радикалах окисляемого углеводорода (субстрат, RH) соответственно, АИБН – инициатор,  $k_i$  – константа скорости иницирования,  $k_2(2k_6)^{-0.5}$  – параметр окисляемости субстрата,  $\text{P}_6$  – продукты, неактивные в реакции продолжения цепи (спирт, кетон и молекулярный кислород).

На рис. 1 представлены типичные кинетические зависимости поглощения кислорода в ходе окисления ТГФ, по тангенсу угла наклона которых находили скорость окисления ( $w = d[\text{O}_2]/dt$ ). Для того чтобы найти оптимальные условия для проведения радикально-цепного окисления ТГФ, было изучено, как влияет концентрация инициатора на скорость окисления тетрагидрофурана. На рис. 2 показано, что зависимость  $w$  от корня квадратного из концентрации инициатора при температуре 309 К имеет линейный характер. Такая же закономерность наблюдалась и при  $T = 303$  и  $323$  К (табл. 1). Следовательно, одно из требуемых условий уравнения (1) выполняется.

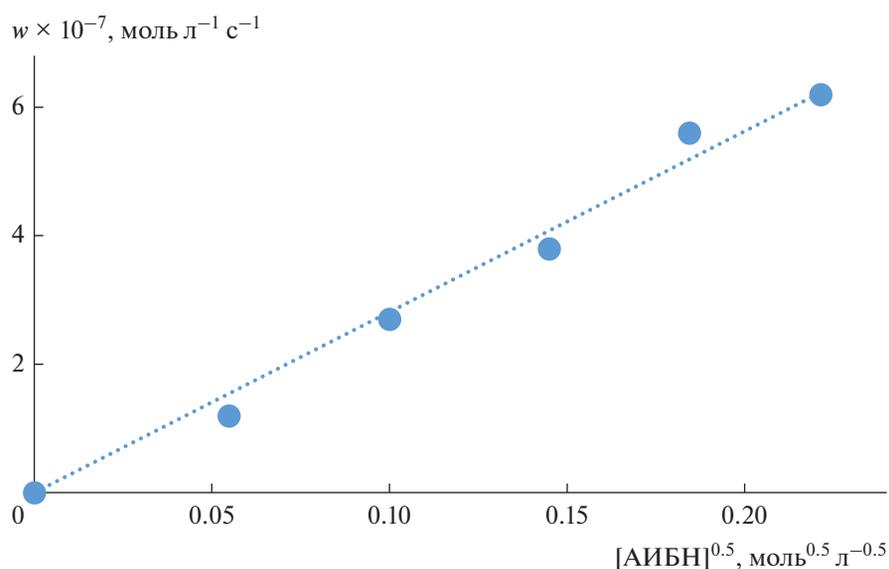
Влияние концентрации субстрата на скорость окисления исследовали, разбавляя его хлорбензолом. Из рис. 3 видно, что при температуре 309 К скорость окисления ТГФ ( $w$ ) прямо пропорциональна его концентрации ( $[\text{RH}]$ ). Этот факт также подтверждает следование процесса окисления ТГФ традиционной схеме радикально-цепного окисления углеводов. Аналогичные зависимости  $w$  от  $[\text{RH}]$  наблюдались и при температуре 303 и 323 К (табл. 1).

Для проверки возможного влияния концентрации кислорода на скорость окисления ТГФ проводили опыты в атмосфере кислорода. Было установлено отсутствие такой зависимости (табл. 1 и рис. 3), следовательно, окисление протекает в кинетическом режиме.

Из экспериментальных данных установлено, что скорость окисления тетрагидрофурана пропорциональна концентрации субстрата и корню квадратному из концентрации инициатора (табл. 1). Таким образом, в интервале температуры 303–323 К (табл. 2) жидкофазное окисление тетрагидрофурана кислородом воздуха протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи (схема 1).



**Рис. 1.** Типичные кинетические зависимости поглощения кислорода в ходе окисления ТГФ. Условия реакции: 309 К, [АИБН] =  $4.9 \times 10^{-2}$  моль/л, [ТГФ] = 10.3 (1), 6.1 (2), 2.8 моль/л (3).



**Рис. 2.** Зависимость начальной скорости окисления ТГФ от концентрации инициатора. Условия реакции: [ТГФ] = 6.1 моль/л, 309 К.

*Скорость инициирования при окислении тетрагидрофурана, иницируемом 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом*

Для определения скорости инициирования ( $w_i$ ) проводили окисление ТГФ в присутствии ингибитора  $\alpha$ -токоферола. Как видно из рис. 4, окисление ТГФ в таком случае протекает с индукционным периодом. Это связано с тем, что появляется дополнительный канал расходования пероксильных радикалов по реакции с  $\alpha$ -токоферолом:



По мере расходования  $\alpha$ -токоферола скорость поглощения кислорода увеличивается. После индукционного периода скорость окисления ТГФ становится такой же, как в отсутствие токоферола. Длительность индукционного периода ( $\tau$ ) определяли графическим методом как точку пересечения двух касательных: к начальной скоро-

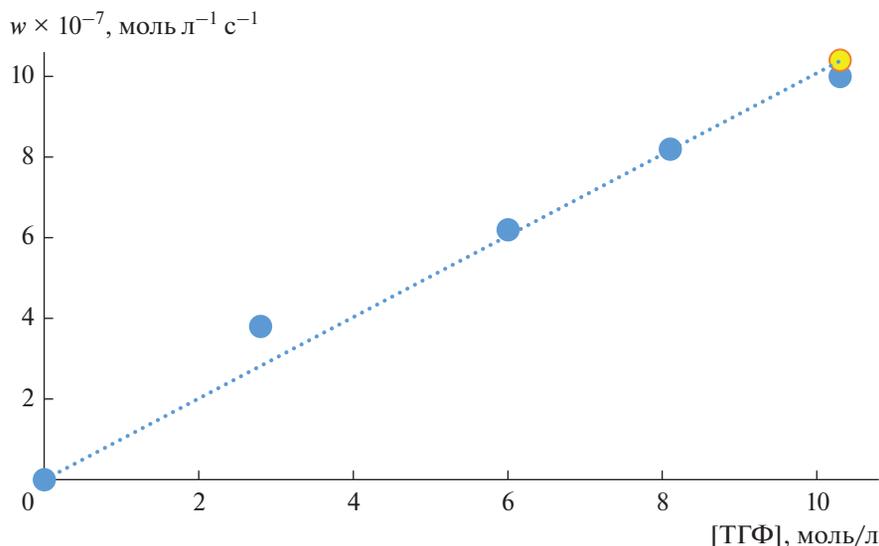
**Таблица 1.** Зависимость скорости окисления ТГФ от его концентрации, от концентрации АИБН, температуры и зависимость длительности индукционного периода от концентрации  $\alpha$ -токоферола

[ТГФ], моль/л	[АИБН] $\times 10^{-2}$ , моль/л	$w \times 10^{-7}$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	[InH] $\times 10^{-6}$ , моль/л	$\tau$ , с	$w_i \times 10^{-8}$ *, моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
303 К					
2.7	3.3	1.0	4.4	1520	0.5 $\pm$ 0.1
4.1		1.6	4.4	1670	
6.8		2.2	3.3	1500	
9.6		3.1	3.3	1398	
10.9		3.8	3.3	1930	
8.2	3.7	3.0	19.6	6000	0.59
10.9	0.3	1.2	1.1	4400	0.05
	0.7	1.3	0.7	930	0.11
	1.1	2.1	4.9	4272	0.18
	1.8	2.1	3.6	2642	0.29
	2.5	3.3	2.1	1450	0.40
	3.6	3.7	3.6	1560	0.58
309 К					
2.8	4.9	3.2	19.1	1957	1.8 $\pm$ 0.1
6.0		5.8		2160	
8.1		8.2		2150	
10.3		10.0		2318	
10.3		10.4**		2080	
6.1	0.3	1.2	***	***	0.12
	1.0	2.7	19.6	10000	0.39
	2.1	3.8	29.0	7000	0.82
	3.4	5.6	29.0	4315	1.33
	4.4	6.1	29.2	3452	1.72
	4.9	6.2	19.9	2160	1.91
323 К					
8.0	0.3	10.8	6.4	2470	0.92
	1.4	23.1	76.6	3618	4.28
	2.9	32.6	38.4	897	8.87
	4.4	37.5	38.4	681	13.16
	4.5	39.6**	38.9	90	13.77
	9.1	57.2	***	***	27.85
3.0	0.3	3.9	4.9	1020	1.1 $\pm$ 0.2
6.0		7.7		1080	
8.0		11.3		712	
11.2		16.7		823	
11.2		16.7		1020	
11.6		16.6		1010	

\* Рассчитывали по уравнению (3).

\*\* Окисление ТГФ проводили в атмосфере кислорода.

\*\*\* Опыт проводили без  $\alpha$ -токоферола.



**Рис. 3.** Зависимость начальной скорости окисления от концентрации ТГФ. Условия реакции: 309 К, [АИБН] = 4.9 × 10<sup>-2</sup> моль/л. Желтой точкой показан результат опыта, проведенного в атмосфере кислорода.

сти поглощения кислорода (*a*) и к кинетической кривой поглощения кислорода после прекращения ингибирования (*b*) (рис. 4).

Скорость инициирования *w<sub>i</sub>* рассчитывали из уравнения (2):

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

В табл. 1 приведены значения индукционного периода и вычисленные значения скорости инициирования.

Из экспериментальных данных следует, что при температуре 303 К константа скорости инициирования (*k<sub>i</sub>*) при распаде АИБН в тетрагидрофуране равна (1.6 ± 0.2) × 10<sup>-7</sup> с<sup>-1</sup>. В соответствии с уравнением (3) найдена скорость инициирования при окислении ТГФ:

$$w_i = k_i [\text{АИБН}]. \quad (3)$$

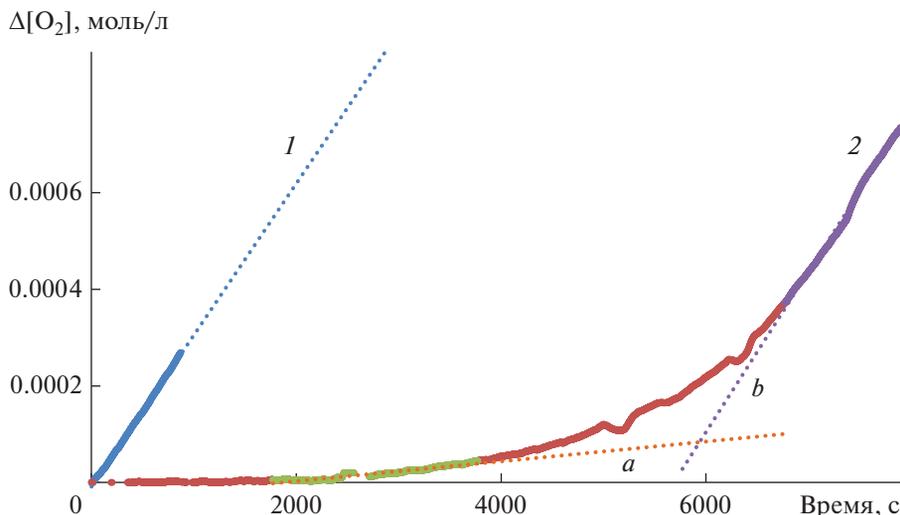
Из зависимости скорости окисления тетрагидрофурана от (*w<sub>i</sub>*)<sup>0.5</sup> определен параметр

окисляемости тетрагидрофурана (4.4 ± 0.3) × 10<sup>-4</sup> л<sup>0.5</sup> моль<sup>-0.5</sup> с<sup>-0.5</sup> (303 К), что удовлетворительно согласуется с результатами работы [9] – при окислении ТГФ в водном растворе было найдено *k<sub>2</sub>(2k<sub>6</sub>)<sup>-0.5</sup>* = 5.9 × 10<sup>-4</sup> л<sup>0.5</sup> моль<sup>-0.5</sup> с<sup>-0.5</sup>. С учетом того, что при переходе от чистых субстратов к их водным растворам параметр окисляемости практически не изменяется [7, 15], можно заключить, что полученное значение окисляемости тетрагидрофурана удовлетворительно согласуется с литературными данными.

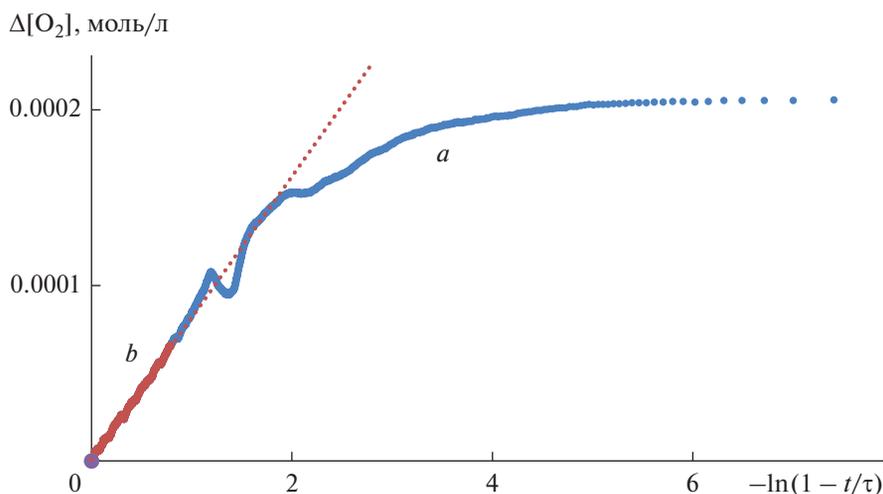
Для расчета *w<sub>i</sub>* при температурах 309 и 323 К использовали определенные экспериментально *k<sub>i</sub>* (табл. 2). Из зависимостей скорости окисления тетрагидрофурана от (*w<sub>i</sub>*)<sup>0.5</sup> и от концентрации ТГФ при *T* = 309 и 323 К найдены значения *k<sub>2</sub>(2k<sub>6</sub>)<sup>-0.5</sup>*, которые представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Зависимость параметра окисляемости, константы скорости инициирования от температуры

<i>T</i> , К	[ТГФ]	[АИБН] × 10 <sup>-2</sup>	<i>k<sub>2</sub>(2k<sub>6</sub>)<sup>-0.5</sup></i> , л <sup>0.5</sup> моль <sup>-0.5</sup> с <sup>-0.5</sup>	<i>k<sub>i</sub></i> × 10 <sup>-7</sup> , с <sup>-1</sup>
	моль/л			
303	10.8	0.3–3.6	4.7 × 10 <sup>-4</sup>	1.6
	2.7–10.9		3.3	
309	6.1	0.3–4.9	8.9 × 10 <sup>-4</sup>	3.9
	2.8–10.3		4.9	
323	8.0	0.3–4.5	13.4 × 10 <sup>-4</sup>	30.6
	3.0–11.6		3.0	



**Рис. 4.** Кинетические зависимости поглощения кислорода при инициированном АИБН окислении тетрагидрофурана без ингибитора (1) и с  $\alpha$ -токоферолом ( $2.0 \times 10^{-5}$  моль/л) (2). Условия реакции:  $[\text{ТГФ}] = 8.2$  моль/л,  $[\text{АИБН}] = 3.7 \times 10^{-2}$  моль/л, 303 К. Касательные: (a) – к начальной скорости поглощения кислорода; (b) – к кинетической кривой поглощения кислорода после прекращения ингибирования.



**Рис. 5.** Результаты обработки кинетической зависимости поглощения кислорода (рис. 4, кривая 2) в координатах уравнения (4). Выделен участок a, из тангенса угла наклона которого рассчитывали константу скорости  $k_7$ . Условия реакции:  $[\text{ТГФ}] = 8.2$  моль/л,  $[\text{АИБН}] = 3.7 \times 10^{-2}$  моль/л, 303 К.

*Константа скорости взаимодействия  
 $\alpha$ -токоферола с пероксильным радикалом  
тетрагидрофурана*

Для расчета константы скорости реакции пероксильного радикала ТГФ с ингибитором ( $k_7$ ) кинетические зависимости поглощения кислорода (рис. 4, кривая 2) обрабатывали в координатах уравнения (4) [16]:

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

где  $\Delta[\text{O}_2]$  – количество поглощенного кислорода,  $k_7$  – константа скорости ингибирования.

Константу скорости ингибирования находили по тангенсу угла наклона участка зависимости (рис. 5, участок a), соответствующего ~80% продолжительности индукционного периода (в интервале  $t$  от 0 до  $0.8\tau$ ). Для расчета константы скорости  $k_7$  использовали значение  $k_2 = 4.3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [9], результаты представлены в табл. 3.

Из экспериментальных данных следует, что константа скорости ( $k_7$ ) реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с  $\alpha$ -токоферолом при температуре 303 К составляет  $(4.0 \pm 1.1) \times 10^5$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Для сравнения можно приве-

**Таблица 3.** Зависимость скорости окисления ТГФ от концентрации  $\alpha$ -токоферола и константа скорости ингибирования  $k_7$  (303 К)

[ТГФ], моль/л	$w_i \times 10^{-8}$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	[InH] $\times 10^{-6}$ , моль/л	$w_{\text{инг}} \times 10^{-8}$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$k_7 \times 10^5$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
2.7	0.53	4.4	2.8	3.1
4.1		4.4	5.3	2.7
6.8		3.3	5.0	5.6
9.6		3.3	18.5	3.6
10.9		3.3	11.4	2.4
8.2	0.59	19.6	2.9	4.2
10.9	0.05	1.1	6.9	5.2
	0.18	4.9	4.1	4.5
	0.29	3.6	10.9	2.1
	0.40	2.1	11.1	4.7
	0.58	3.6	8.3	5.6

\* Рассчитывали по уравнению (3).

сти значение константы скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с тролоксом в водном растворе  $k_7 = 4.1 \times 10^5$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> (303 К) [9].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показано, что окисление ТГФ (2.7–10.9 моль/л), инициированное 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (0.3–4.9 моль/л), в интервале температур 303–323 К протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи. Найдены зависимость параметра окисляемости ТГФ и константы скорости инициирования ( $k_i$ ) от температуры:

$$\lg(k_2(2k_6)^{-0.5}) = 4.3 - 44.1/\theta \text{ [л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}\text{]},$$

$$\lg k_i = 13.9 - 120.4/\theta \text{ [с}^{-1}\text{]},$$

здесь  $\theta = 2.303 \times 10^{-3} RT$  Дж/моль.

Константа скорости ( $k_7$ ) реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с  $\alpha$ -токоферолом при температуре 303 К составляет  $(4.0 \pm 1.1) \times 10^5$  л моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>.

Модельная система, основанная на радикально-цепном окислении ТГФ, может быть использована для количественного измерения антиоксидантной активности соединений.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме

“Реакционная способность молекул, содержащих активный кислород в процессах окисления органических соединений”, рег. № НИОКТР 122031400201-0.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Нефтехимия. Т. 2006. 46. № 5. С. 333.
2. Якупова Л.Р. Иванова А.В., Сафиуллин Р.Л., Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 3. С. 507.
3. Якупова Л.Р., Баева Л.А., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 21.
4. Якупова Л.Р., Насибуллина Р.А., Петрова С.Ф., Абдуллин М.Ф., Салихов Ш.М., Гимадиева А.Р., Сафиуллин Р.Л. // Химия гетероциклических соединений. 2015. Т. 51. № 2. С. 162.
5. Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 797.
6. Якупова Л.Р., Сахаутдинова Р.А., Панкратьев Е.Ю., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 6. С. 708.
7. Якупова Л.Р., Сафарова Д.И., Мурзагулова Э.И., Сафиуллин Р.Л. // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 54. № 5. С. 68.
8. Howard J.A., Ingold K.U. // Can. J. Chem. 1969. V. 20. № 20. P. 3809.
9. Amorati R., Baschieri A., Morroni G., Gambino R., Valgimigli L. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 23. P. 7924.

10. Якупова Л.Р., Диниахметова Д.Р., Сахаутдинов И.М., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 5. С. 543.
11. Якупова Л.Р., Проскураков С.Г., Зарипов Р.Н., Рамеев Ш.Р., Сафиуллин Р.Л. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28. № 19. С. 71.
12. Зарипов Р.Н., Сафиуллин Р.Л., Рамеев Ш.Р., Ахунов И.Р., Комиссаров В.Д. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 5. С. 1086.
13. Denisov E. T., Afanas'ev I. V. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005. 981 p.
14. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. Москва: Наука, 1965. 376 с.
15. Семикашева О.В., Насибуллина Р.А., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 5. С. 527.
16. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черногловка: Изд-во РАН, 1997. 266 с.

## Kinetics of the Tetrahydrofuran Oxidation Initiated by 2,2'-Azo-bis-Isobutyronitrile

L. R. Yakupova<sup>1</sup>, \*, R. A. Nasibullina<sup>1</sup>, and R. L. Safiullin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia

\*e-mail: stargar@inbox.ru

The kinetic of the tetrahydrofuran oxidation initiated by 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile in the temperature range 303–323 K are studied. The process rate was been monitored by oxygen absorption. It has shown that the tetrahydrofuran oxidation rate depends linearly on his concentration and proportional to the square root of the initiator concentration. The oxidizability parameter of tetrahydrofuran and the initiation rate constant by 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile of the tetrahydrofuran oxidation are found:  $\lg(k_2(2k_6)^{-0.5}) = 4.3 - 44.1/\theta$  [ $L^{0.5} mol^{-0.5} s^{-0.5}$ ],  $\lg k_i = 13.9 - 120.4/\theta$  [ $s^{-1}$ ], where  $\theta = 2.303 \times 10^{-3} RT$  kJ/mol. The rate constant ( $k_7$ ) of the reaction of the tetrahydrofuran peroxy radical with  $\alpha$ -tocopherol at temperature of 303 K is  $(4.0 \pm 1.1) \times 10^5 L mol^{-1} s^{-1}$ .

**Keywords:** radical chain oxidation, tetrahydrofuran, 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile,  $\alpha$ -tocopherol

УДК 577.213.44

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛОНГАЦИИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ КАК МНОГОСТАДИЙНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ РЕАКЦИИ

© 2023 г. А. В. Луковенков<sup>а</sup>, В. И. Быков<sup>а, б</sup>, С. Д. Варфоломеев<sup>а, б, с</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

<sup>б</sup>ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ).

Институт физико-химических основ функционирования сетей нейронов и искусственного интеллекта,  
Ломоносовский просп., 27, корп. 1, оф. Е801-Е804, А818, Москва, 119192 Россия

<sup>с</sup>ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
кафедра химической энзимологии, ул. Колмогорова, 1, стр. 11б, Москва, 119192 Россия

\*e-mail: luks.mipt@gmail.com

Поступила в редакцию 10.10.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 08.11.2022 г.

Изучена кинетика элонгации нуклеиновых кислот как многостадийной последовательной реакции, замыкающейся в цикл. Приведено математически строгое доказательство эмпирических формул, используемых для оценки времени элонгации в зависимости от длины нуклеотидной цепи. Предложены оценки характерного времени элонгации для типичных длин цепи, в т.ч. для нового коронавируса (SARS-CoV-2). Исследована устойчивость кинетики элонгации и выявлено появление при типичных длинах цепи наряду с основной экспоненциальной компонентой решения неустойчивых осциллирующих компонент с растущей амплитудой.

**Ключевые слова:** элонгация нуклеиновых кислот, полимеразная цепная реакция, кинетика последовательных реакций, многостадийные реакции, устойчивость в химической кинетике

**DOI:** 10.31857/S0453881123020041, **EDN:** GNEEBJ

### ВВЕДЕНИЕ

Удвоение молекул нуклеиновых кислот – важнейший биохимический процесс. Осуществляясь *in vivo*, он создает копию генетического материала, необходимую для деления живой клетки. Аналогом репликации *in vitro* является созданный Кэри Муллисом метод ПЦР (полимеразная цепная реакция) [1]: фрагменты ДНК размножаются в реакторе (амплификаторе) при посредстве ДНК-полимеразы. Увеличение концентрации нужного фрагмента ДНК методом ПЦР широко используется в фундаментальных и прикладных исследованиях и в медицинской практике [2, 3], в том числе на переднем крае борьбы с охватившей мир пандемией нового коронавируса (SARS-CoV-2), где данная методика позволила получить полный генетический код вируса [4] и выявить гены, которые могли бы послужить мишенями для воздействия на него.

Изучение кинетических характеристик ПЦР *in vivo* и *in vitro* представляет важный практический интерес [5, 6]. Так, знание времени удвое-

ния генома *in vivo* могло бы помочь оценить снизу время деления клетки (удвоения вирусной частицы), которое крайне важно для анализа любых процессов, связанных с ростом клеточных популяций эукариот (например, опухолей) или популяций микроорганизмов. Однако характерное время удвоения генома *in vivo* позволяет оценить время деления всей клетки (удвоения вирусной частицы) лишь очень грубо. При делении значительное время тратится на формирование прочих необходимых при делении компонентов (транскрипция и трансляция, образование структурных белков и формирование органелл, клеточной мембраны или вирусного капсида, деление цитоплазмы вместе со структурными элементами и т.п. [7]). Более точные оценки для времени удвоения фрагмента нуклеиновой кислоты могут быть получены, когда процесс представляет собой один ПЦР-цикл *in vitro*. Широкое использование амплификаторов, позволяющих повысить концентрацию фрагмента ДНК посредством множественных циклов ПЦР, поставило вопрос об установлении зависимости между длительностью процедуры и длиной исходного фрагмента. Типичные значения длины фрагмента ДНК при этом лежат

**Сокращения и обозначения:** ПЦР – полимеразная цепная реакция.

в диапазоне от 300 до 3000 пар оснований (300 base pairs, bp, или 3 kilobase pairs, kbp), хотя некоторые современные технологии позволяют увеличить это значение до 40 kbp [8].

Одна из целей настоящей работы — дать математически точное описание главной стадии полимеразной цепной реакции: элонгации ДНК и строго обосновать существующее представление о линейной зависимости продолжительности этой стадии от длины реплицируемого фрагмента. Еще одной целью является исследование особенностей, возникающих из точного решения уравнений для стадии элонгации, связанных с неустойчивым (в смысле Ляпунова) поведением компонент решения.

### ОПИСАНИЕ ИССЛЕДУЕМОЙ РЕАКЦИИ

Один цикл ПЦР включает три последовательных стадии: денатурацию, отжиг и элонгацию (иногда нужна также и предварительная нулевая стадия инициации термостабильной ДНК-полимеразы путем нагрева до 94–96°C в течение 1–9 мин). На первой стадии (денатурации) нагрев реакционной смеси до 94–98°C в течение 20–30 с [9, 10] вызывает разрушение водородных связей между цепочками нуклеотидов (плавление ДНК). На втором этапе (отжиг) температура падает на 20–40 с до 50–65°C [9, 10], способствуя связыванию праймера с реплицируемым фрагментом ДНК. На третьей стадии (элонгация) в результате последовательного присоединения нуклеотидов для каждой из образовавшихся на первом этапе одиночных молекул ДНК достраивается комплиментарная цепь. Продолжительность этой стадии существенно зависит от длины  $n$  реплицируемого фрагмента. Типичная рекомендация: использовать линейную зависимость, добавляя по 1 мин на каждую тысячу пар оснований длины реплицируемого фрагмента [9, 10].

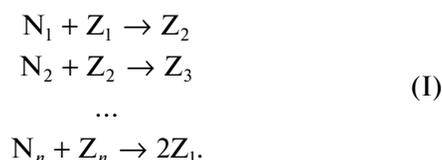
В работе [8] описана кинетика репликации фрагмента ДНК, состоящего из 150 пар оснований (продолжительность стадии элонгации — 15 с или около 1.66 мин на kbp). Авторы [8] рассматривали все описанные выше этапы этого процесса, чтобы теоретически вывести уравнение кинетической кривой процесса: зависимость выхода конечного продукта от времени реакции. В то же время точного объяснения линейного характера зависимости продолжительности стадии элонгации от длины исходного фрагмента в [8] не давалось: этот факт кажется авторам самоочевидным. Вдобавок, данная стадия интерпретировалась как одна каталитическая реакция, происходящая в соответствии с классической кинетической схемой Михаэлиса–Ментен. В действительности реакция должна быть представлена как цепь из  $n - 1$  ферментативных реакций, последовательно выстраивающих комплиментарную цепочку ДНК.

Элонгация начинается с одной молекулы (фрагмента) ДНК с соответствующими прайме-

рами на обеих ее концах. К ней последовательно присоединяются нуклеотиды, достраивающие ее до димера. В финале процесса происходит распад димера на две независимые комплиментарные молекулы ДНК. Характерное время всей стадии элонгации зависит, разумеется, не только от длины реплицируемого фрагмента  $n$ , но также от констант скорости  $k_i$  всех элементарных стадий присоединения нуклеотидов. Однако каждая такая стадия есть обычная ферментативная реакция, а значит, можно считать ее подчиненной схеме Михаэлиса–Ментен. Как следует из данных [8], константа Михаэлиса для всякой стадии много больше произведения концентраций нуклеотида и соответствующего субстрата (незавершенная цепь ДНК). Поэтому можно полагать, что на каждой такой стадии в знаменателе правой части уравнения Михаэлиса–Ментен можно пренебречь переменным членом и считать кинетику элементарного акта присоединения одного нуклеотида линейной по концентрации субстрата (незавершенной цепи ДНК).

### КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим цепочку последовательных реакций, замкнутую в цикл, где последний субстрат совпадает с начальным, но в каждой итерации цикла его концентрация удваивается:



Полагая концентрации  $N_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) свободных нуклеотидов  $N_i$  постоянными (т.е. что реакция идет в условиях большого избытка всех  $N_i$ ), перепишем (I) как:



Пусть  $Z_i$  есть концентрации реагентов  $Z_i$  в (II), и  $k_i$  есть константа скорости  $i$ -й стадии реакции (включающая как множитель концентрацию соответствующего нуклеотида  $N_i$ , рассматриваемую как константу, т.е.  $k_i = k_{\text{cat}i} E_0 N_i / K_{M_i}$  в терминах уравнения Михаэлиса–Ментен, где  $k_{\text{cat}}$  и  $K_M$  — константы каталитическая и Михаэлиса,  $E_0$  — начальная концентрация фермента). Тогда (II) соответствует кинетической модели:

$$\begin{cases} \frac{dZ_1}{dt} = -k_1 Z_1 + 2k_n Z_n \\ \frac{dZ_2}{dt} = k_1 Z_1 - k_2 Z_2 \\ \dots \\ \frac{dZ_n}{dt} = k_{n-1} Z_{n-1} - k_n Z_n \end{cases} \quad (1)$$

Система кинетических уравнений (1) дополняется начальными условиями:

$$Z_i(0) = Z_i^0, i = 1, \dots, n. \quad (2)$$

Наиболее важным специальным случаем (2) является

$$Z_1(0) = 1, Z_i(0) = 0, i = 2, \dots, n, \quad (3)$$

соответствующий начальным условиям реальной ПЦР (при  $t = 0$  концентрация нуклеиновой кислоты равна 1, а все промежуточные вещества полностью отсутствуют).

Система (1) при начальных условиях (3) задает постановку задачи Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений: решения  $Z_i(t) \geq 0$  должны быть найдены в области  $t > 0$ . Из (1) получается (после сложения всех уравнений системы)

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^n Z_i \right) = k_n Z_n,$$

т.е. общая скорость прироста массы системы (исходная ДНК + интермедиаты) пропорциональна константе скорости репликации цепи и концентрации вещества  $Z_n$ .

Теория дифференциальных уравнений дает решение задачи Коши в виде

$$Z_i(t) = \sum_{j=1}^n \alpha_j e^{\lambda_j t}, i, j = 1, \dots, n, \text{ где } \lambda_j \text{ — собственные числа матрицы Якоби } K \text{ системы (1), а } \alpha_{ij} \text{ — разложение вектора начальных условий (3) по собственным векторам матрицы } K:$$

$$K = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 2k_n \\ k_1 & -k_2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & -k_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & k_{n-1} & -k_n \end{pmatrix}.$$

Собственные числа  $\lambda_j$  матрицы  $K$  выводятся из уравнения  $|K - \lambda E| = 0$  ( $E$  — единичная матрица).

### ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Рассмотрим общую проблему для произвольного числа стадий  $n$ . Из предыдущих результатов

можно предположить, что собственные числа должны удовлетворять уравнению

$$\prod_{i=1}^n (k_i + \lambda) = 2 \prod_{i=1}^n (k_i). \quad (4)$$

Для доказательства гипотезы используем формулу вычисления “ленточного” определителя, где ненулевыми являются только элементы главной диагонали и расположенные под ними элементы:

$$\begin{vmatrix} a_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ b_1 & a_2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & a_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & b_{n-1} & a_n \end{vmatrix} = \prod_{i=1}^n (a_i).$$

Лемму легко доказать индукцией по числу  $n$  строк (столбцов) матрицы. Для  $n = 1$  (базис индукции) утверждение тривиально:

$$|a_1| = a_1 = \prod_{i=1}^1 (a_i).$$

Положим его справедливым для  $n = l - 1$  и для  $n = l$  получим (индукционный переход):

$$\begin{vmatrix} a_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ b_1 & a_2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & a_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & b_{l-1} & a_l \end{vmatrix} = a_1 \begin{vmatrix} a_2 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ b_2 & a_3 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & b_3 & a_4 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & b_{l-1} & a_l \end{vmatrix} = a_1 \prod_{i=2}^l (a_i) = \prod_{i=1}^l (a_i).$$

Итак, лемма верна для  $n = 1$  и из справедливости ее для  $n = l - 1$  следует справедливость и для  $n = l$ . Значит, лемма верна для любого натурального  $n$ . В свою очередь, это дает

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & b_2 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & a_n \end{vmatrix} = \prod_{i=1}^n (a_i).$$

Разумеется,

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & b_2 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & a_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ b_1 & a_2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & a_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & b_{n-1} & a_n \end{vmatrix}^T.$$

Определитель при транспонировании матрицы не меняется, так что в уравнении, приведенном выше, определители слева и справа равны. Однако последний детерминант равен произведению диагональных элементов согласно лемме.

Чтобы решить систему (1), составим характеристическое уравнение и найдем собственные числа  $\lambda_i$ :

$$\begin{aligned}
 0 &= |K - \lambda E| = \\
 &= \begin{vmatrix} -k_1 - \lambda & 0 & 0 & \dots & 0 & 2k_n \\ k_1 & -k_2 - \lambda & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & -k_3 - \lambda & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & k_{n-1} & k_n - \lambda \end{vmatrix} = \\
 &= (-1)^{n-1} 2k_n \begin{vmatrix} k_1 & -k_2 - \lambda & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & -k_3 - \lambda & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & k_{n-1} \end{vmatrix} = \\
 &= (-1)^{n-1} \begin{vmatrix} -k_2 - \lambda & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ k_2 & -k_3 - \lambda & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & k_3 & -k_4 - \lambda & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & k_{n-1} & -k_n - \lambda \end{vmatrix} = \\
 &= (-1)^{n-1} \left( 2k_1 \prod_{i=2}^n (k_i) - (k_1 + \lambda) \prod_{i=2}^n (k_i + \lambda) \right) = \\
 &= (-1)^{n-1} \left( 2 \prod_{i=1}^n (k_i) - \prod_{i=1}^n (k_i + \lambda) \right),
 \end{aligned}$$

так что (4) есть окончательная форма характеристического уравнения. В частном случае, когда все константы имеют одинаковые значения  $k_i = k$ ,  $i = 1, \dots, n$  (что близко к истине для последовательных стадий роста последовательности нуклеиновых кислот, см., например, [11, 12]), (4) превращается в  $(k + \lambda)^n = 2k^n$ , откуда

$$\lambda = (\sqrt[n]{2} - 1)k. \quad (5)$$

Формула (5) дает  $n$  комплексных корней, распределенных по вершинам правильного  $n$ -угольника, вписанного в круг с центром в точке  $(-k; 0)$  радиуса  $k \sqrt[n]{2}$ . Одна из вершин лежит на действительной оси в ее положительной части, поскольку неравенство  $\sqrt[n]{2} > 1$  верно для всякого натурального  $n$ . Следовательно, решение системы (1) неустойчиво (есть как минимум одно решение с положительной действительной частью). Разумеется, это почти очевидно, т.к. реакция приводит к увеличению числа частиц  $Z_1$ .

Для многостадийных реакций с удвоением частиц исходного субстрата, в частности, для удвоения нуклеиновых кислот, интересно асимптотическое поведение действительной части решения (5) при больших значениях  $n$ . В этих случаях в расчете характерного времени полной реакции арифметический корень  $n$ -й степени из двух умножается на константу скорости элементарной реакции  $\lambda = 1/\tau$ , где  $\tau$  — характерное время элементарной стадии реакции. Расчеты показывают, что увеличение характерного времени на 1, 2 и 3 порядка (в сравнении со временем элементарной стадии) возникает, соответственно, для числа стадий  $n = 7, 67$  и  $661$ . При больших значениях  $n$  ( $1/n$  мало) можно использовать следующую формулу для оценки характерного времени реакции (время возрастания концентрации  $Z$  в  $e$  раз):

$$\tau = \frac{1}{k \left( e^{\frac{\ln 2}{n}} - 1 \right)} \sim \frac{1}{k \left( 1 + \frac{\ln 2}{n} - 1 \right)} = \frac{n}{k \ln 2}. \quad (6)$$

Соответственно, время удвоения концентрации исходного  $\tau_d = n/k$ . О точности приближения по формуле (6) можно сказать, что она всегда приближает  $k$  с недостатком, а  $\tau$  — с избытком. Расчет показывает, что уже для  $n = 50$  относительная ошибка приближения  $k$  и  $\tau$  по формуле (6) в сравнении с точной формулой (5) составляет менее 1%. Таким образом, употребляемая в реальных ПЦР-протоколах [13, 14] линейная формула для определения длительности стадии элонгации в зависимости от длины фрагмента математически вполне оправдана.

Для иллюстрации формулы (6) проведем по ней вычисления для реальных геномов, чьи размеры известны или типичны для определенных видов организмов. При этом полагается, что реплицируемые геномы представляют собой одну цепь, репликация начинается с одного репликационного центра, и средняя скорость работы ДНК-полимеразы составляет 60 нуклеотидов в секунду (т.е.  $k \approx 100 \text{ с}^{-1}$ ). Результаты приведены в табл. 1

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛОНГАЦИИ ДЛИННОЦЕПОЧНЫХ ДНК

При исследовании кинетики элонгации длинноцепочечных ДНК особый интерес представляет чувствительность решений (кинетических кривых) к малым изменениям начальных условий, т.е. устойчивость решения по Ляпунову. Комплексные собственные числа (5) включают мнимую  $\text{Im}(\lambda)$  и действительную  $\text{Re}(\lambda)$  части, соответствующие осциллирующей части решения (мнимая часть) и росту (положительная действительная часть) или, напротив, уменьшению (отрицательная действительная часть) амплитуды этих осцилляций. Определим условия, при которых возможно неустойчивое поведение решения с

**Таблица 1.** Характерные времена удвоения ДНК для некоторых вирусов и прокариот

Виды	Размер генома, bp	Время удвоения, с	Комментарий
<i>Circovirus</i>	$1.8 \times 10^3$	18	Минимальный вирусный геном [15]
Типичный вирус	$10^4$	100	1 мин 40 с
<i>SARS-CoV-2</i>	$3 \times 10^4$	300	5 мин [4]
<i>Hodgkinia cicadicola</i>	$1.44 \times 10^5$	1440	Минимальный геном прокариот, 24 мин [16]
<i>Mimivirus</i>	$1.2 \times 10^6$	12000	Максимальный вирусный геном, 3 ч 20 мин [17]
Типичная бактерия	$2 \times 10^6$	20000	5.5 ч
<i>Sorangium cellulosum</i>	$1.3 \times 10^7$	130000	Максимальный геном прокариот, 36 ч [18]

ростом амплитуды осцилляций, т. е. возникают собственные числа с положительной действительной частью. На комплексной плоскости (рис. 1) условие  $\text{Re}(\lambda) > 0$  отвечает положительной абсциссе точки  $B$ .  $\angle BAC$  есть угол правильного  $n$ -угольника, т. е. его величина равна  $2\pi/n$ . Для прямоугольного  $\triangle ABC$  найдем катет  $AC$ :

$$AC = AB \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) = \sqrt[n]{2} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right),$$

откуда  $\text{Re}(\lambda) = AC - 1 > 0$  если и только если

$$\sqrt[n]{2} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) > 1. \tag{7}$$

В этом случае в силу симметрии рисунка относительно оси абсцисс имеем на комплексной

плоскости одну или несколько пар сопряженных комплексных собственных чисел с положительной действительной частью. Если таких пар больше одной (скажем,  $m$ ), то пара с минимальным  $\text{Re}(\lambda)$  соответствует  $\angle BAC = 2\pi m/n$ , а условие (7) дает

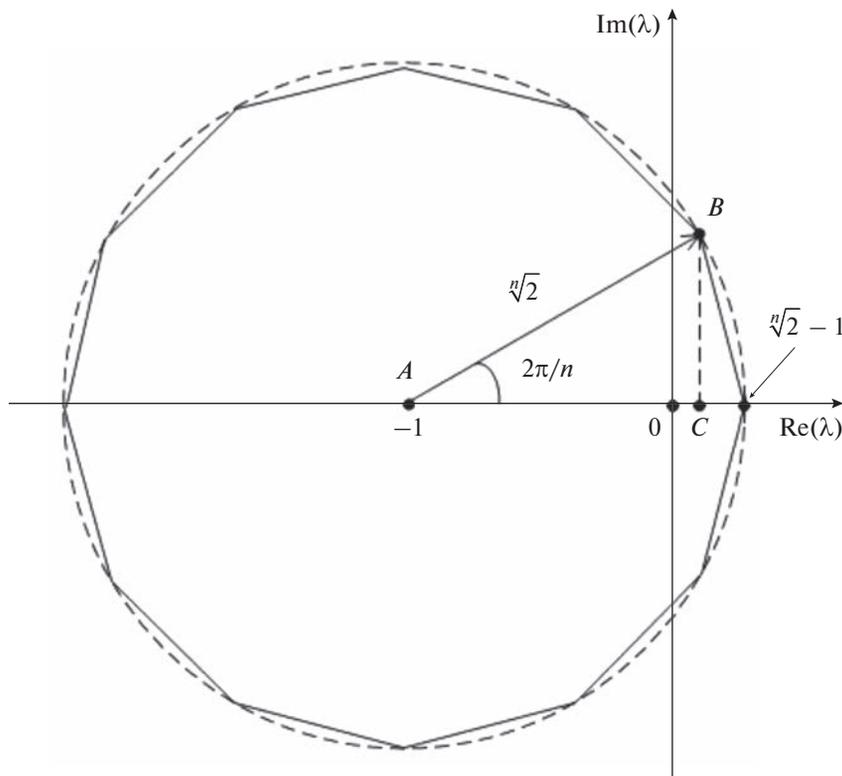
$$\sqrt[n]{2} \cos\left(\frac{2\pi m}{n}\right) > 1. \tag{8}$$

Предельным случаем (8) является равенство

$$\sqrt[n]{2} \cos\left(\frac{2\pi m}{n}\right) = 1,$$

откуда

$$m(n) = \frac{n}{2\pi} \arccos\left(\frac{1}{\sqrt[n]{2}}\right).$$



**Рис. 1.** Расположение собственных чисел на комплексной плоскости.

**Таблица 2.** Табуляция зависимости  $m(n)$  для длины  $n$  фрагмента ДНК от 10 bp до 10 kbp

$n$	$m$	$\tau_0$	Отношение амплитуд		Отношение периодов ( $\tau/\tau_0$ )	
			минимальное	максимальное	минимальное	максимальное
29	1	41	0.01011	0.01011	0.10987	0.10987
115	2	165	0.00747	0.75168	0.05510	0.11004
257	3	370	0.00183	0.88905	0.03676	0.11018
<b>456</b>	<b>4</b>	<b>657</b>	<b>0.00028</b>	<b>0.93750</b>	<b>0.02757</b>	<b>0.11024</b>
<b>713</b>	<b>5</b>	<b>1028</b>	<b>0.00116</b>	<b>0.96004</b>	<b>0.02206</b>	<b>0.11027</b>
<b>1026</b>	<b>6</b>	<b>1480</b>	<b>0.00056</b>	<b>0.97223</b>	<b>0.01838</b>	<b>0.11028</b>
<b>1396</b>	<b>7</b>	<b>2014</b>	<b>0.00026</b>	<b>0.97960</b>	<b>0.01576</b>	<b>0.11029</b>
<b>1823</b>	<b>8</b>	<b>2630</b>	<b>0.00011</b>	<b>0.98438</b>	<b>0.01379</b>	<b>0.11030</b>
<b>2307</b>	<b>9</b>	<b>3328</b>	<b>0.00003</b>	<b>0.98765</b>	<b>0.01226</b>	<b>0.11030</b>
<b>2848</b>	<b>10</b>	<b>4108</b>	<b>0.00000</b>	<b>0.99000</b>	<b>0.01103</b>	<b>0.11030</b>
3447	11	4972	0.00028	0.99174	0.01003	0.11031
4102	12	5917	0.00024	0.99306	0.00919	0.11031
4813	13	6943	0.00001	0.99408	0.00849	0.11031
5582	14	8053	0.00003	0.99490	0.00788	0.11031
6408	15	9244	0.00005	0.99556	0.00735	0.11031
7291	16	10518	0.00007	0.99609	0.00689	0.11031
8231	17	11874	0.00009	0.99654	0.00649	0.11031
9227	18	13311	0.00000	0.99691	0.00613	0.11031

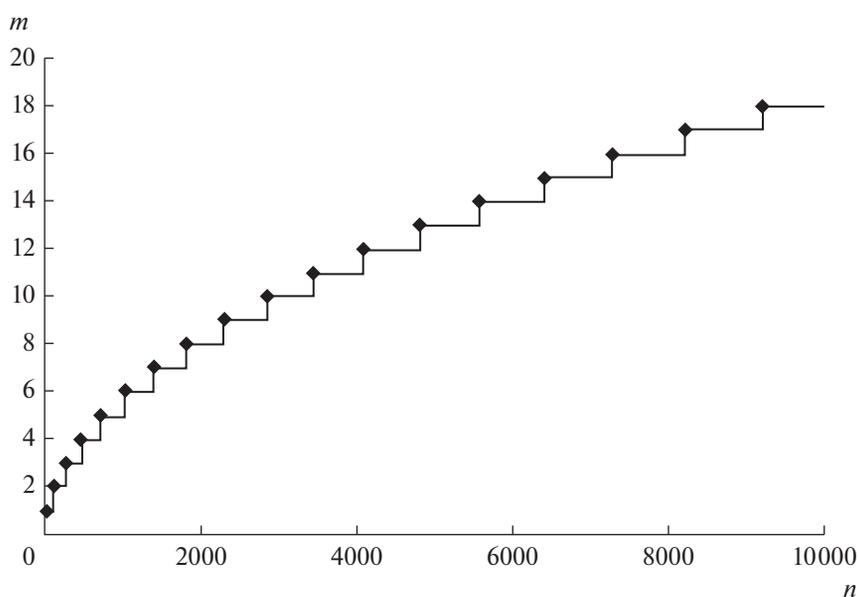
Примечание. Полужирным шрифтом выделены отношения амплитуд и периодов при наиболее типичных длинах реплицируемого фрагмента (300–3000 нуклеотидов).

Полагая, что  $m$  целое и функция  $\text{floor}(x)$  дает наибольшее целое, не превышающее своего аргумента  $x$ , получим в итоге зависимость  $m$  от  $n$  в виде:

$$m(n) = \text{floor}\left(\frac{n}{2\pi} \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\right). \quad (9)$$

Итоги численного расчета по зависимости (9) приведены в табл. 2 и на графике рис. 2.

Как видно из таблицы, при наиболее типичных длинах реплицируемого фрагмента (300–3000 нуклеотидов) имеется от 4 до 10 пар компонентов решения, проявляющих неустойчивое поведение.

**Рис. 2.** Зависимость  $m(n)$  для длины фрагмента от 10 bp до 10 kbp.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в работе математически строгий вывод зависимости длительности стадии элонгации от длины нуклеотидной цепи ранее публиковался только в виде результата в [19]. Полное доказательство справедливости линейного приближения (6), по-видимому, впервые приводится в настоящей статье. Как видно из расчетов по приближенной формуле, она способна давать адекватные оценки времени удвоения нуклеотидной цепи. Если учесть, что удвоение генома — необходимый акт клеточного деления или размножения вируса, то эти оценки можно положить в основу расчетов скорости развития инфекционных процессов, принимая, однако, во внимание, что время репликации генома лишь грубо оценивает минимальное время, потребное на размножение вируса или бактерии.

Обнаруженные кинетические особенности процесса элонгации, проявляющиеся в наличии неустойчивых осциллирующих компонент, могут быть экспериментально обнаружены, в том числе в обычных ПЦР-исследованиях при типичных значениях длины фрагмента. Для экспериментального обнаружения осцилляций необходимо останавливать процесс элонгации несколько раньше или, напротив, чуть позже расчетного времени. В этом случае осциллирующие компоненты решения проявят себя в виде значительных колебаний концентрации конечного продукта.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mullis K.B., Smith M. The Polymerase Chain Reaction / Stockholm: Nobel media AB. Nobel Lecture. December 8, 1993. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1993/mullis-lecture.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1993/mullis-lecture.html)
- Saiki R., Scharf S., Faloona F., Mullis K., Horn G., Erlich H., Arnheim N. Enzymatic amplification of beta-globin genomic sequences and restriction site analysis for diagnosis of sickle cell anemia // Science. 1985. V. 230. P. 1350.
- Saiki R., Gelfand D., Stoffel S., Scharf S., Higuchi R., Horn G., Mullis K., Erlich H. Primer-directed enzymatic amplification of DNA with a thermostable DNA polymerase // Science. 1988. V. 239. № 4839. P. 487.
- Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 isolate Wuhan-Hu-1, complete genome. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/nuccore/MN908947.3>.
- Higuchi R., Fockler C., Dollinger G., Watson R. Kinetic PCR Analysis. Real-time Monitoring of DNA Amplification Reactions // Biotechnology. 1993. № 11. P. 1025.
- Goidin D., Mamessier A., Staquet M.J., Schmitt D., Berthier-Vergnes O. Ribosomal <sup>18</sup>S RNA prevails over glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase and beta-actin genes as internal standard for quantitative comparison of mRNA levels in invasive and noninvasive human melanoma cell subpopulations // Analyt. Biochem. 2001. V. 295. № 1. P. 17.
- Livak K.J., Schmittgen T.D. Analysis of relative gene expression data using real-time quantitative PCR and the 2(-Delta Delta C(T)) method // Methods. 2001. V. 25. № 4. P. 402.
- Gevertz J.L., Dunn S.M., Roth Ch.M. Mathematical Model of Real-Time PCR Kinetics // Biotechnol. Bioengineering. 2005. V. 92. № 3. P. 346.
- Cheng S., Fockler C., Barnes W.M., Higuchi R. Effective Amplification of Long Targets from Cloned Inserts and Human Genomic DNA // Proc. Natl. Acad. Sci. 1994. V. 91. № 12. P. 5695.
- Sharkey D.J., Scalice E.R., Christy K.G., Atwood S.M., Daiss J.L. Antibodies as Thermolabile Switches: High Temperature Triggering for the Polymerase Chain Reaction // Biotechnology. 1994. V. 12. № 5. P. 506.
- Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953. 688 p.
- Constales D., Yablonsky G.S., Xi Y., Marin G.B. Egalitarian Kinetic Models: Concepts and Results // Energies. 2021. V. 14. P. 7230.
- A Basic Polymerase Chain Reaction Protocol. Integrated DNA Technologies. [https://demo.topologic.in/demo\\_tulasi\\_live/uploaded\\_files/pear/act\\_ZID-FgwrWpkJB4RRcgmFD.pdf](https://demo.topologic.in/demo_tulasi_live/uploaded_files/pear/act_ZID-FgwrWpkJB4RRcgmFD.pdf)
- PCR Protocol for Taq DNA Polymerase with Standard Taq Buffer (M0273). New England Biolabs, Inc. <https://international.neb.com/protocols/0001/01/01/taq-dna-polymerase-with-standard-taq-buffer-m0273>
- Chen F., Pan Y., Liao Ch., Zhou Q., Zhang X., Song Y., Bi Y. Complete Genome Sequence of Porcine Circovirus 2d Strain GDYX // J. Virol. 2012. V. 22. № 86. P. 12457.
- McCutcheon J.P., McDonald B.R., Moran N.A. Origin of an alternative genetic code in the extremely small and GC-rich genome of a bacterial symbiont // PLoS Genetics. 2009. V. 5. № 7. P. 1.
- Xiao Ch., Rossmann M.G. Structures of giant icosahedral eukaryotic dsDNA viruses // Curr. Opin. Virol. 2011. V. 1. № 2. P. 101.
- Schneiker S., Perlova O., Kaiser O., Gerth K., Alici A., Altmeyer M.O., Bartels D., Bekel T., Beyer S., Bode E., Bode H.B., Bolten C.J., Choudhuri J.V., Doss S., Elnakady Y.A. et al. Complete genome sequence of the myxobacterium Sorangium cellulosum. // Nat. Biotechnol. 2007. V. 25. № 11. P. 1281.
- Быков В.И., Луковенков А.В., Варфоломеев С.Д. Кинетика элонгации ДНК. // Докл. АН. 2017. Т. 474. № 3. С. 370.

## Kinetic Peculiarities of Nucleic Acid Elongation as a Multistage Consequent Enzymatic Reaction

A. V. Lukovenkov<sup>1, \*</sup>, V. I. Bykov<sup>1, 2</sup>, and S. D. Varfolomeev<sup>1, 2, 3</sup>

<sup>1</sup> Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygina str., 4, Moscow, 119334 Russia

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Institute of Physicochemical Foundations of the Functioning of Neural Network and Artificial Intelligence, Lomonosovsky avenue, 27/1, of. E801-E804, A818, Moscow, 119192 Russia

<sup>3</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Department of Chemical Enzymology, Kolmogorova str., 1, building 11b, Moscow, 119192 Russia

\*e-mail: luks.mipt@gmail.com

The article investigates kinetics of nucleic acid elongation as a multistage consequent reaction curling up to cycle. There is represented a mathematically precise proof of empiric formulae used to estimate elongation time depending on nucleotide chain length. There are given some estimations of characteristic elongation time for typical chain lengths, for example for new coronavirus (SARS-nCoV-2). There is also investigated stability of elongation kinetics and at typical chain lengths is shown an existence of instable oscillating solution component in addition to main exponential component.

**Keywords:** nucleic acid elongation, polymerase chain reaction, kinetics of consequent reactions, multistage reactions, stability in chemical kinetics

УДК 665.658.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ, ГИДРОДЕАЗОТИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА СУЛЬФИДНЫХ $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ

© 2023 г. А. В. Моисеев<sup>a</sup>, \*, Н. М. Максимов<sup>a</sup>, П. С. Солманов<sup>a</sup>, В. А. Тыщенко<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: Moiseev.AV@samgtu.ru

Поступила в редакцию 21.02.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Проведены кинетические исследования реакций гидродесульфурезации (ГДС), гидродеазотирования (ГДА), а также сравнение гидрирующей активности синтезированных образцов  $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$  и импортного катализатора гидроочистки вакуумного газойля в процессе гидрооблагораживания тяжелого смешанного нефтяного сырья. Показано, что реакция ГДС описывается уравнением псевдотортого порядка, а реакция ГДА – псевдопервого. Полученные гидрогенизаты отвечают требованиям, предъявляемым к качеству сырья установок каталитического крекинга по коксуемости, содержанию серы и азота.

**Ключевые слова:** гидрогенолиз, кинетические исследования, катализатор гидроочистки, вакуумный газойль

**DOI:** 10.31857/S0453881123020053, **EDN:** GNHVEJ

### ВВЕДЕНИЕ

Для углубленной переработки тяжелых нефтей наиболее актуальны схемы, реализующие комплексный подход при выборе деструктивных процессов. На основе проведенного анализа авторы [1] считают, что самыми перспективными являются схемы, сочетающие процессы деасфальтизации, висбрекинга, замедленного коксования и гидрокрекинга; на нефтеперерабатывающих предприятиях Российской Федерации для получения моторных топлив из вакуумного газойля традиционно используется каталитический крекинг. В последние

годы сырьевая база каткрекинга расширяется за счет тяжелых продуктов, образовавшихся в процессах деасфальтизации, проводимой с целью удаления асфальтенов, приводящих к быстрой дезактивации катализатора гидроочистки [1], и коксования – самого дешевого деструктивного процесса нефтепереработки [2, 3].

Согласно [4, 5] к качеству сырья установок каталитического крекинга предъявляют достаточно жесткие требования: содержание серы в сырье установки каталитического крекинга не должно превышать 200–400 мг/кг, содержание азота – 73–250 мг/кг, коксуемость по Конрадсону – 0.06–0.10 мас. %. В целях улучшения качества сырья для установки каталитического крекинга используется глубокая гидроочистка, которая включает химические превращения сера-, азоторганических соединений и реакции глубокого гидрирования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Следовательно, с практической точки зрения, крайне актуально понимание того, как кинетически описываются процессы гидродесульфурезации (ГДС), гидродеазотирования (ГДА) и гидрирования ПАУ (ГИДА) в зависимости от состава катализатора и условий в реакционной системе.

**Сокращения и обозначения:** ГДС – гидродесульфурезация; ГДА – гидродеазотирование; ГИДА – гидрирование полициклических ароматических углеводородов; БЭТ – метод Брунауэра–Эмметта–Теллера; ГПК – гетерополикислота; ПАУ – полициклические ароматические углеводороды; ОСПС – объемная скорость подачи сырья; ВГ – вакуумный газойль; ТГК – тяжелый газойль коксования; ДА – деасфальтизат; АУВ – ароматические углеводороды; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; ТПД – термопрограммированная десорбция; ДТА – дифференциальный термический анализ; ТГА – термогравиметрический анализ;  $K_{ВСГ}$  – объемное отношение водород/сырье.

Статья написана по материалам IV Российского конгресса по катализу “Роскатализ” (20–25 сентября 2021 г., Казань, Россия).

В процессах гидроочистки тяжелых нефтяных фракций традиционно применяются сульфидные NiMo- или NiW-катализаторы, нанесенные на алюмооксидные носители [6]. Известно, что использование фосфора в качестве модифицирующих добавок позволяет существенно увеличить активность катализаторов в реакциях ГДС и ГДА [7–12]. В ряде работ было продемонстрировано, что эффективными предшественниками активной фазы II типа являются  $\text{PMo}_{12}$ - и  $\text{PW}_{12}$ -гетерополикислоты структуры Кеггина [13–18]; по мнению авторов [19] гетероатом в катализаторах способствует оптимизации электронной плотности на антисвязывающей *d*-орбитали Mo в активной смешанной сульфидной фазе и, тем самым, повышает производительность активных центров как в реакциях ГДС, так и ГИДА [19]. Авторы [17, 18] установили, что к росту каталитической активности в реакциях ГДС могут приводить смешаннофазные упаковки сульфидов, сращение аксиально- и базально расположенных плит сульфидов, искривления поверхности кристаллитов, дефекты включения.

Применение лимонной кислоты (ЛК) [20–27] позволяет увеличить активность приготовленных образцов в отношении реакций ГДС стерически затрудненных соединений серы и гидрирования ароматических соединений. Возрастание активности объясняется [20] образованием комплекса никеля, началом его сульфидирования при более высокой температуре и формированием NiMoS-фазы во время активации катализатора. Авторы [24] определили оптимальное количество лимонной кислоты в катализаторах гидроочистки – оно должно соответствовать мольному отношению ЛК : Mo = 1 : 1. В работе [20] оптимальное мольное соотношение Ni : ЛК составляет 1 : 2.

Трехкомпонентные Ni–Mo–W-системы эффективнее, чем биметаллические образцы, для гидрообессеривания дибензотиофена [16] за счет формирования более дефектной фазы. Соотношение Ni/(Mo + W) было исследовано в работе [28], где показано, что наибольшей активностью обладает катализатор состава  $\text{Ni}_{0,5}\text{MoW}$ , а минимальной –  $\text{Ni}_{1,5}\text{MoW}$ . Интересно сравнить поведение катализаторов, отличающихся природой активного компонента, в процессе гидроочистки смесового сырья.

Кинетика ГДС высококипящих нефтяных фракций обычно описывается степенной зависимостью. Согласно литературным данным [29–38] порядок реакции удаления серы находится в диапазоне 1–3, и, как правило, чем тяжелее сырье, тем он выше. Значение порядка реакции зависит главным образом от типа и концентрации соеди-

нений серы, присутствующих в нефтяном дистилляте.

Ozaki [30] использовал простую степенную кинетическую модель для интерпретации кинетических данных ГДС и обнаружил, что наблюдаемый порядок реакции претерпевает изменения по мере повышения температуры реакции. Авторами [35] был получен порядок реакции, равный 2, однако они отмечали, что константа скорости реакции номинально уменьшалась при увеличении объемной скорости подачи сырья (ОСПС). В работе [38] был изучен процесс гидроочистки вакуумного газойля и показано, что реакции ГДС и ГДА подчиняются описанию степенной формой кинетического уравнения с порядками реакции 2.0–2.2 и 1.5–1.8 соответственно. Авторы также приводят обобщенные результаты других групп: порядок реакции ГДС варьировался от 1.0 до 2.68, а ГДА – от 1.0 до 2.02.

Работы по изучению кинетических характеристик ГДС тяжелых фракций, известные в литературе, крайне ограничены и противоречивы, а для смеси вакуумного газойля с тяжелым газойлем коксования и деасфальтизатом такие исследования не проводились.

Для описания кинетики реакций гидродеазотирования использовали как простые степенные законы первого порядка реакции, так и уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда [39–42]. Кинетические исследования реакций ГДА [43] показали, что реакции основных и нейтральных соединений описываются кинетической моделью псевдопервого порядка. Азоторганические соединения в вакуумных нефтяных фракциях представлены производными пиррола и хинолина [44]. Их превращение требует от катализатора высокой гидрирующей активности, поскольку гидродеазотирование таких соединений преимущественно протекает по маршруту гидрирования и гидрогенолиза до амина, замещения аминогруппы на сульфогидрильную группу и элиминирования последней.

Целью настоящей работы является изучение кинетических особенностей протекания реакций гидрогенолиза сера- и азотсодержащих компонентов и гидрирования ненасыщенных соединений в смеси вакуумного газойля с деасфальтизатом и тяжелым газойлем коксования в присутствии сульфидных катализаторов  $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  разного состава.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носитель для синтеза катализаторов гидроочистки готовили на основе переосажденной гидроокиси алюминия  $\text{AlOOH}$  (псевдобемит), в ко-

**Таблица 1.** Результаты исследований физико-химических характеристик оксидной формы синтезированных и промышленного катализаторов

Катализатор*	Содержание, мас. %		
	NiO	MoO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
Ni <sub>6</sub> PW <sub>12</sub>	2.6	–	20.0
Ni <sub>6</sub> PMo <sub>4</sub> W <sub>8</sub>	2.8	4.1	13.3
Ni <sub>6</sub> PMo <sub>6</sub> W <sub>6</sub>	2.7	6.2	9.9
Ni <sub>6</sub> PMo <sub>12</sub>	2.6	12.4	–
Промышленный образец	3.8	19.0	–

\* Здесь и ниже для сокращенной формы записи носитель в названии катализатора опущен. Прочерки означают отсутствие MoO<sub>3</sub> или WO<sub>3</sub> в составе катализаторов.

торуую приливали HNO<sub>3</sub> (х. ч.) до тех пор, пока pH среды не достигнет 3. Затем на гидротермальной стадии синтеза носителя добавляли 30% триэтиленгликоля для регулирования пористой структуры. Полученный псевдозоль AlOОН формовали методом экструзии. Экструдаты сушили на воздухе при температурах 60, 80, 110°C в течение 2 ч на каждой стадии, далее проводили нагрев со скоростью 1°C/мин до 550°C и прокаливали 2 ч. Пористую структуру носителя определяли в модели БЭТ методом низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> на приборе Autosorb-1 (“Quantochrome”, США). Носитель имел следующие характеристики: удельная площадь поверхности – 345 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0.52 см<sup>3</sup>/г, эффективный радиус пор – 55 Å. После прокаливания экструдаты измельчали и отбирали фракцию 0.5–0.25 мм.

Синтез оксидных катализаторов гидроочистки проводили методом однократной пропитки носителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) по влагоемкости, который заключается в пропитке совместным водным раствором соединений-предшественников активных компонентов. В качестве предшественника молибдена была использована фосфорномолибденовая кислота H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·17H<sub>2</sub>O (х. ч.), предшественника вольфрама – фосфорновольфрамовая кис-

лота H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·29H<sub>2</sub>O (х. ч.), предшественника никеля – карбонат никеля (ч. д. а.). Комплексообразователем в синтезе оксидных катализаторов гидроочистки служила лимонная кислота. Суммарное мольное количество оксида молибдена(VI) и оксида вольфрама(VI) принималось постоянным. Полученные катализаторы сушили при 60, 80, 110°C в течение 2 ч на каждой стадии.

Содержание активных компонентов – оксидов никеля, молибдена (VI) и вольфрама (VI) – в оксидных катализаторах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора EDX-800HS (“Shimadzu”, Япония) по предварительно построенным калибровочным зависимостям (табл. 1).

Сульфидирование оксидных катализаторов проводили в смеси сероводорода и водорода при соотношениях (об. %) H<sub>2</sub>S : H<sub>2</sub> = 70 : 30 непосредственно в реакторе гидрогенизационной микропроточной установки. Процесс сульфидирования осуществляли под давлением 0.11 МПа при температуре 500°C в течение 2 ч.

Каталитическую активность определяли на проточной лабораторной установке при загрузке 15 см<sup>3</sup> катализатора в виде фракции 0.5–0.25 мм, послойно чередующейся с фракцией SiC для исключения локальных перегревов в реакторе. Температура проведения процесса – 360, 390, 420°C, давление – 5.0 МПа, ОСПС – 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 ч<sup>-1</sup>, K<sub>всг</sub> – 1000 нл/л сырья.

В качестве реального нефтяного сырья (табл. 2) для испытаний была использована смесь вакуумного газойля (ВГ), тяжелого газойля коксования (ТГК) и деасфальтизата (ДА) в соотношениях (мас. %) 85 : 10 : 5 соответственно, сырье предоставлено АО “НК НПЗ”. Полученную смесь после проведения процесса гидроочистки можно применять как сырье установки каталитического крекинга.

Плотность нефтяных фракций и гидрогенизатов определяли в соответствии с [45]. Содержание общей серы измеряли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора EDX800HS (“Shimadzu”, Япония) по предварительно полученным калиб-

**Таблица 2.** Характеристика тяжелого нефтяного сырья

Сырье	Содержание				
	S, мас. %	N, мг/кг	МАУ, мас. %	БАУ, мас. %	ПАУ, мас. %
ВГ	2.097	2300	20.1	12.0	10.6
ТГК	2.405	900	17.3	9.1	2.0
ДА	1.596	300	27.7	11.8	49.8
Смесевое	2.120	1900	20.2	11.7	11.7

Примечание. ВГ – вакуумный газойль, ТГК – тяжелый газойль коксования, ДА – деасфальтизат, МАУ, БАУ и ПАУ – моно-, би- и полиароматические углеводороды соответственно.

Таблица 3. Интерцепт рефракции

Катализатор	Температура, °С	ОСПС, ч <sup>-1</sup>	Интерцепт
Ni <sub>6</sub> PMo <sub>12</sub>	360	4.0	1.0493
		2.0	1.0408
		1.0	1.0419
		0.5	1.0420
	390	4.0	1.0405
		2.0	1.0410
		1.0	1.0366
		0.5	1.0417

ровочным зависимостям. Данные о содержании азота в гидрогенизатах получали с использованием элементного анализатора Multi EA 5000 (“Analytik Jena”, Германия) методом некаталитического сжигания с последующим детектированием на хемилюминесцентном детекторе. Коэффициент рефракции находили при температуре 70°С на рефрактометре ИРФ-454 (АО “КОМЗ”, Россия) [46].

Количественное определение ароматических углеводородов (АУВ) проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в изотермическом режиме на жидкостном хроматографе Prominence (“Shimadzu”, Япония), снабженном полупрепаративным градиентным насосом LC-20AD, дегазатором подвижной фазы DGU-20A3, спектрофотометрическим детектором с термостатируемой ячейкой SPD-20A и термостатом колонок СТО-20А. Детектирование элюата осуществляли при длине волны 280 нм.

Термоаналитические исследования (дифференциальный термический анализ и термогравиметрический анализ (ДТА-ТГА)) отработанных катализаторов гидроочистки выполняли методом дифференциального термического-термогравиметрического анализа на дериватографе STA 449F3 (“Netzsch”, Германия) в температурном диапазоне 30–800°С и при скорости нагрева 10°С/мин в среде воздуха.

Для Ni<sub>6</sub>PMo<sub>12</sub>-образца был проведен анализ гидрогенизатов методами определения плотности и коэффициента преломления, по полученным значениям рассчитан интерцепт рефракции (табл. 3) согласно формуле [47]:

$$RI = n - \frac{d}{2},$$

где  $n$  – показатель преломления нефтепродукта;  $d$  – плотность нефтепродукта при 20°С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе выполнены кинетические исследования реакций гидродесульфуризации, гидродеазотирования, а также изучены закономерности реакций гидрирования ароматических углеводородов на триметаллических катализаторах гидроочистки Ni<sub>6</sub>Mo<sub>n</sub>W<sub>12-n</sub>(S)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разным мольным отношением Mo/W (табл. 1). В качестве образца сравнения использовали промышленный NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатор гидроочистки вакуумного газойля.

### Физико-химические характеристики катализаторов

Катализаторы в оксидной форме анализировали методом термопрограммируемой десорбции аммиака (рис. 1). Было найдено три типа кислотных центров, отличающихся интервалами температур десорбции с них NH<sub>3</sub>: максимуму десорбции при 180–250°С согласно [48] соответствуют льюисовские кислотные центры, принадлежащие носителю [49], при температурах порядка 400–500°С (плечо) наблюдается десорбция аммиака с бренстедовских кислотных центров [50], а при 600–800°С – с кислотных центров, принадлежащих предшественникам активной фазы катализатора [51].

Введение W приводит к возрастанию силы льюисовских кислотных центров (смещение низкотемпературного пика при 200°С в более высокотемпературную область), что согласуется с данными о кислотности гетерополикислот (ГПК) [52] и может свидетельствовать о взаимодействии ГПК с гидроксильными группами носителя, которое ведет к изменению кислотных свойств всей поверхности носителя [53].

### Кинетические исследования реакций гидродесульфуризации

Для описания кинетических моделей эксперименты осуществляли при различных объемных скоростях подачи сырья. При поиске оптимальной модели был проведен расчет значений константы скорости и их линеаризация в Аррениусовских координатах для различных степенных моделей, моделей Ленгмюра–Хиншельвуда.

Линеаризация, выполненная в координатах “ $\frac{1}{n-1} (c_{\text{п}}^{1-n} - c_{\text{с}}^{1-n})$ –время контакта”, (где  $c_{\text{с}}$  – концентрация серы (азота) в сырье, мас. %;  $c_{\text{п}}$  – концентрация серы (азота) в гидрогенизатах;  $n$  – порядок реакции) (рис. 2), для всех температур и времен контакта в настоящем исследовании демонстрирует высокую адекватность модели псев-

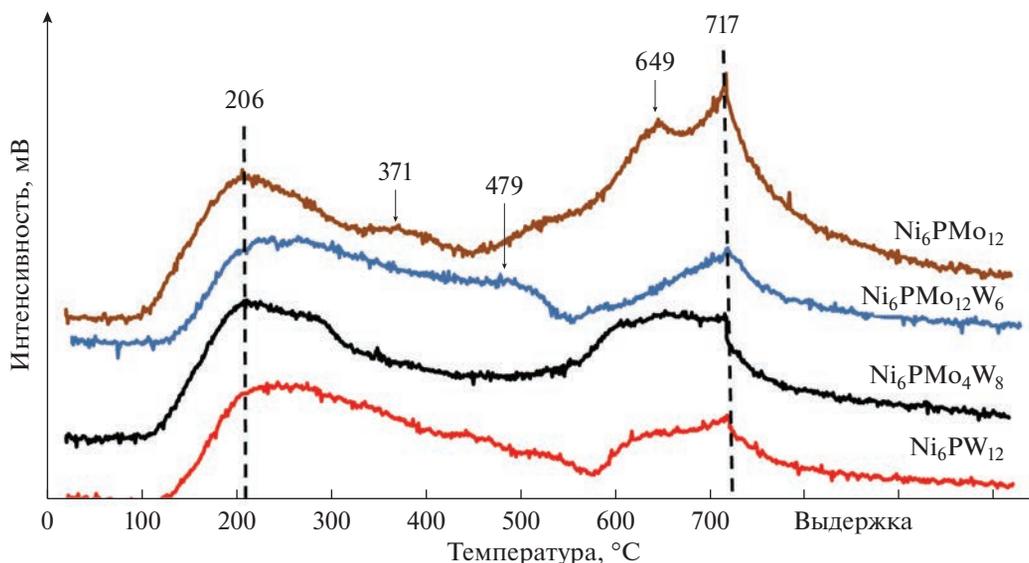


Рис. 1. ТПД-кривые исследуемых образцов.

довторного порядка с квадратом критерия Пирсона 0.9906–0.9998. Для изученных систем также были рассчитаны наблюдаемые константы скорости реакций ГДС (рис. 3) в модели псевдодвухго порядка.

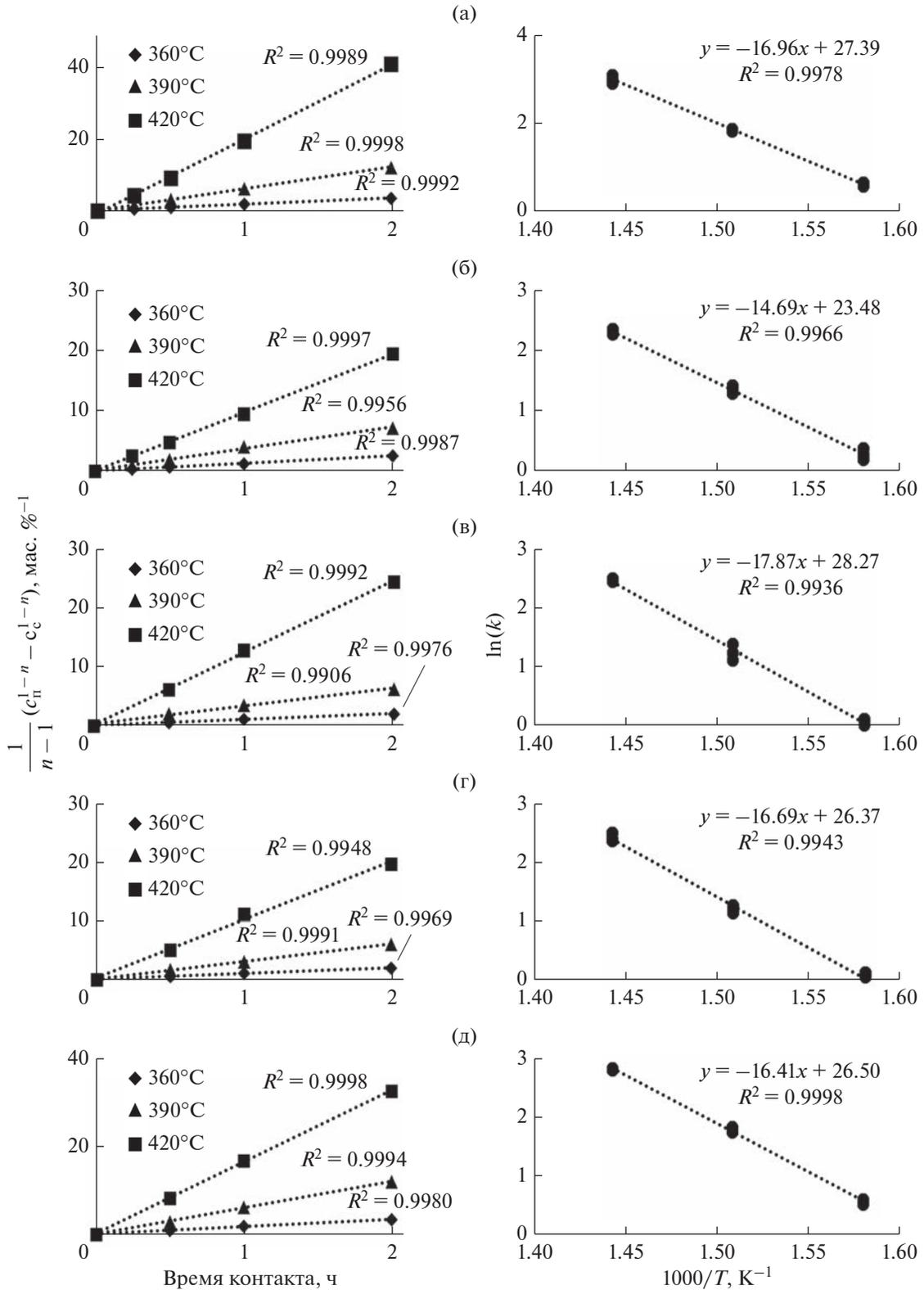
Поскольку во всех синтезированных катализаторах одинаковое общее количество (моль) металлов, а в образце сравнения оно выше, то для корректного сравнения активности для образца сравнения были рассчитаны приведенные константы скорости реакции ГДС:

$$k_{\text{ГДС}}^{\text{пр}} = \frac{k_{\text{ГДС}} v_{\text{Me}}^{\text{пром.}}}{v_{\text{Me}}},$$

где  $k_{\text{ГДС}}$  – константа скорости реакции ГДС;  $k_{\text{ГДС}}^{\text{пр}}$  – приведенная константа скорости реакции ГДС;  $v_{\text{Me}}$  – количество моль оксидов металлов ( $\text{NiO} + \text{MoO}_3 + \text{WO}_3$ ) в синтезированных катализаторах;  $v_{\text{Me}}^{\text{пром.}}$  – количество моль оксидов металлов ( $\text{NiO} + \text{MoO}_3$ ) в промышленном катализаторе.

Самой высокой гидродесульфуризирующей активностью обладает образец  $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ , превосходя промышленный образец при всех температурах испытания. Среди триметаллических образцов большую активность при высокой температуре проявляет  $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ . Эти результаты согласуются с данными, полученными для модельных систем в более ранних работах [54].

Для образцов с большим количеством (или более сильных) льюисовских кислотных центров, что характерно для всех W-содержащих систем, как это следует из данных ТПД, ДТА-ТГА и активности катализаторов в реакциях гидрирования, выше вероятность прочной адсорбции тяжелых конденсированных компонентов сырья (смолы, частично асфальтены, асфальтогеновые кислоты и т.д.). Эти соединения допируют электронную плотность на активную фазу катализатора и подавляют ее гидродесульфуризирующую активность [55]. Возможность таких взаимодействий показана на примере модифицирования носителя фосфором [56]. Переносить водород данные соединения, по-видимому, не могут по двум причинам. Во-первых, они достаточно прочно адсорбированы, поскольку являются гетероатомными и включают, как правило, несколько ароматических фрагментов [57]; во-вторых, не исключена и полицентровая адсорбция, а перемещение по поверхности носителя для этих соединений проблематично, т.к. допирование электронной плотности на носитель приводит к снижению подвижности SH-групп и невозможности перегруппировок “SH-группа–льюисовский кислотный центр”. Таким образом, для катализаторов с меньшим количеством льюисовских кислотных центров (или меньшей силы) в условиях гидроочистки реального нефтяного сырья реализуются меньшие по своей величине эффекты ингибирования за счет адсорбции соединений на носителе и на активных центрах катали-



**Рис. 2.** Линеаризация кинетических данных реакций ГДС в степенной модели 2.0-порядка, полученных в процессе гидроочистки для  $Ni_6PMo_{12}$  (а),  $Ni_6PMo_6W_6$  (б),  $Ni_6PMo_4W_8$  (в),  $Ni_6PW_{12}$  (г) и промышленного катализатора (д), в зависимости от условного времени контакта в Аррениусовских координатах. Условия эксперимента: проточный реактор, температура 360, 390, 420°C,  $P = 5.0$  МПа, ОСПС = 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 ч<sup>-1</sup>, соотношение  $H_2$ /сырье = 1000 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья.

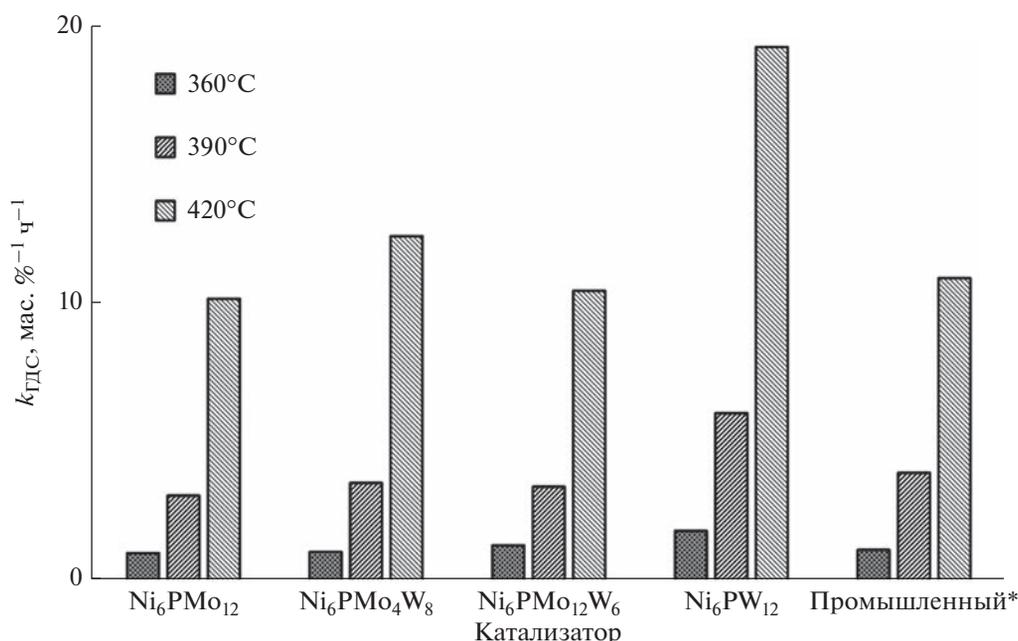


Рис. 3. Константы скорости реакций гидродесульфуризации. Для промышленного катализатора рассчитаны приведенные константы скорости.

затора, что и приводит к изменению положения катализаторов в ряду активности [54].

#### Кинетические исследования реакций гидродеазотирования

Линеаризация, выполненная в координатах “ $\ln\left(\frac{c_c}{c_n}\right)$ —время контакта” (рис. 4) для всех температур и времен контакта, исследованных в настоящей работе, демонстрирует высокую адекватность модели псевдопервого порядка с квадратом критерия Пирсона на уровне 0.9692–0.9992. Для исследованных систем рассчитаны наблюдаемые константы скорости реакций гидродеазотирования (рис. 5) в модели псевдопервого порядка.

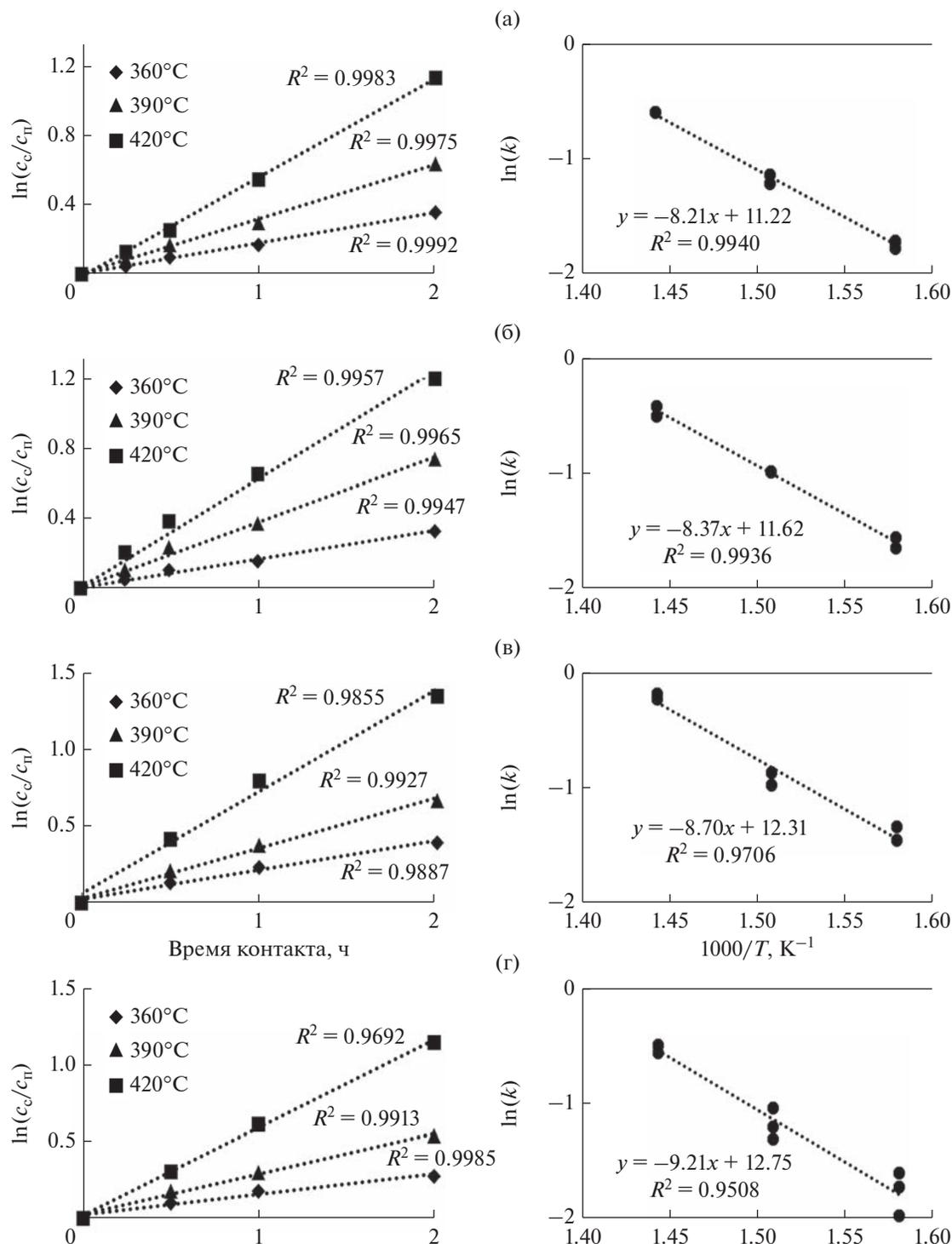
Наиболее высокой гидродеазотирующей активностью, сопоставимой с таковой промышленного катализатора, обладает Ni<sub>6</sub>PMo<sub>4</sub>W<sub>8</sub>. Образцы триметаллических катализаторов проявили бóльшую активность, чем биметаллические Ni<sub>6</sub>PMo<sub>12</sub> и Ni<sub>6</sub>PW<sub>12</sub>, во всем интервале температур. Эти результаты согласуются с данными о гидрировании хинолина, полученными ранее для модельных систем [54], что отвечает и соответствует механизму реакции азоторганических соединений, в котором первой стадией является гидрирование ароматического кольца с последующим деазотированием образовавшегося интермедиата.

#### Исследование закономерностей реакций гидрирования ароматических углеводородов

Результаты исследования активности в реакциях гидрирования ПАУ синтезированных образцов катализаторов представлены на рис. 6.

Ni<sub>6</sub>PW<sub>12</sub> проявляет наименьшую гидрирующую активность по сравнению с остальными катализаторами. Максимальное содержание ПАУ в гидрогенизатах этого образца составляет 11 мас. %, минимальное — 6 мас. %. Следует отметить, что содержание ПАУ в гидрогенизате достаточно близко к такому в исходном сырье (11.7 мас. %), что может быть объяснено деструкцией тяжелых компонентов сырья (смола, частично асфальтенов, асфальтогеновых кислот) с образованием дополнительного количества ПАУ [58]. Таким образом, количество ПАУ, обнаруживаемое в катализаторах, будет являться результатом двух классов реакций — гидрирования и гидрогенолиза. В свою очередь результирующая будет определяться как ОСПС, так и температурой процесса.

Ранее в [54] на модельных соединениях было показано, что азоторганические соединения адсорбируются на поверхности катализатора сильнее, чем ароматические. При повышении температуры с 390 до 420°C в нефтяном сырье образуется большее количество гидрированных азоторганических соединений, которые прочнее адсорбируются на носителе катализатора и активной фазе [59–62], чем ПАУ, и понижают активность сульфидной фазы в



**Рис. 4.** Линеаризация кинетических данных реакции ГДА в степенной модели 1.0-порядка, полученных в процессе гидроочистки для  $Ni_6PMo_{12}$  (а),  $Ni_6PMo_6W_6$  (б),  $Ni_6PMo_4W_8$  (в),  $Ni_6PW_{12}$  (г) и промышленного катализатора (д), в зависимости от условного времени контакта в Аррениусовских координатах. Условия эксперимента: проточный реактор, температура 360, 390, 420°C,  $P = 5.0$  МПа, ОСПС = 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 ч<sup>-1</sup>, соотношение  $H_2/сырье = 1000$  нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья.

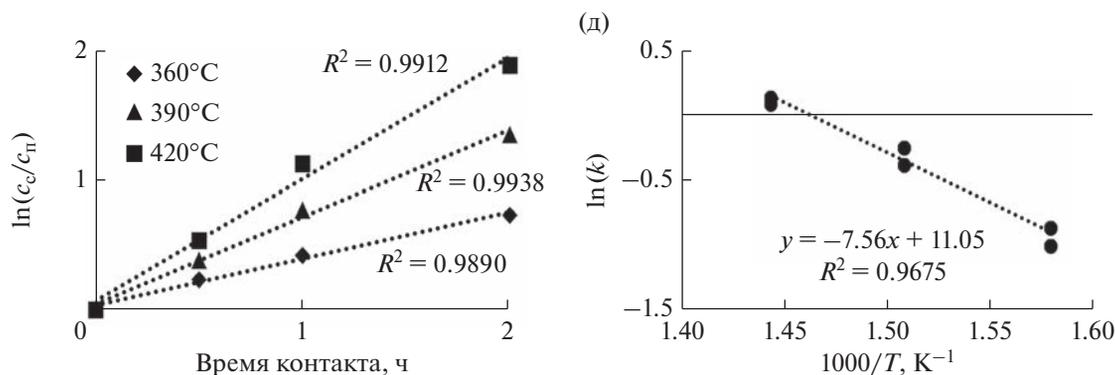


Рис. 4. Окончание

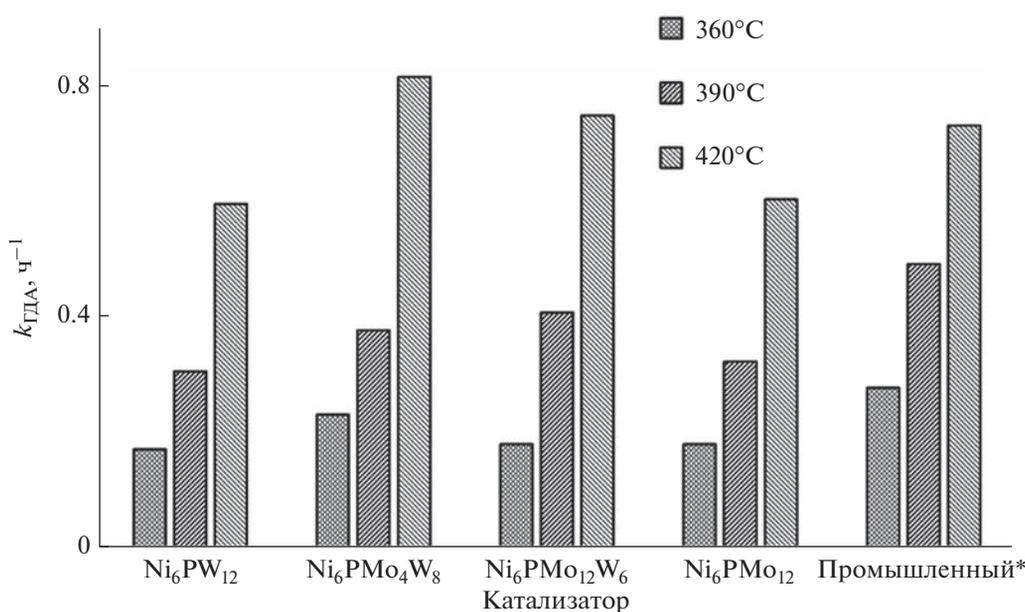


Рис. 5. Константы скорости реакций гидродеазотирования. Для промышленного катализатора рассчитаны приведенные константы скорости.

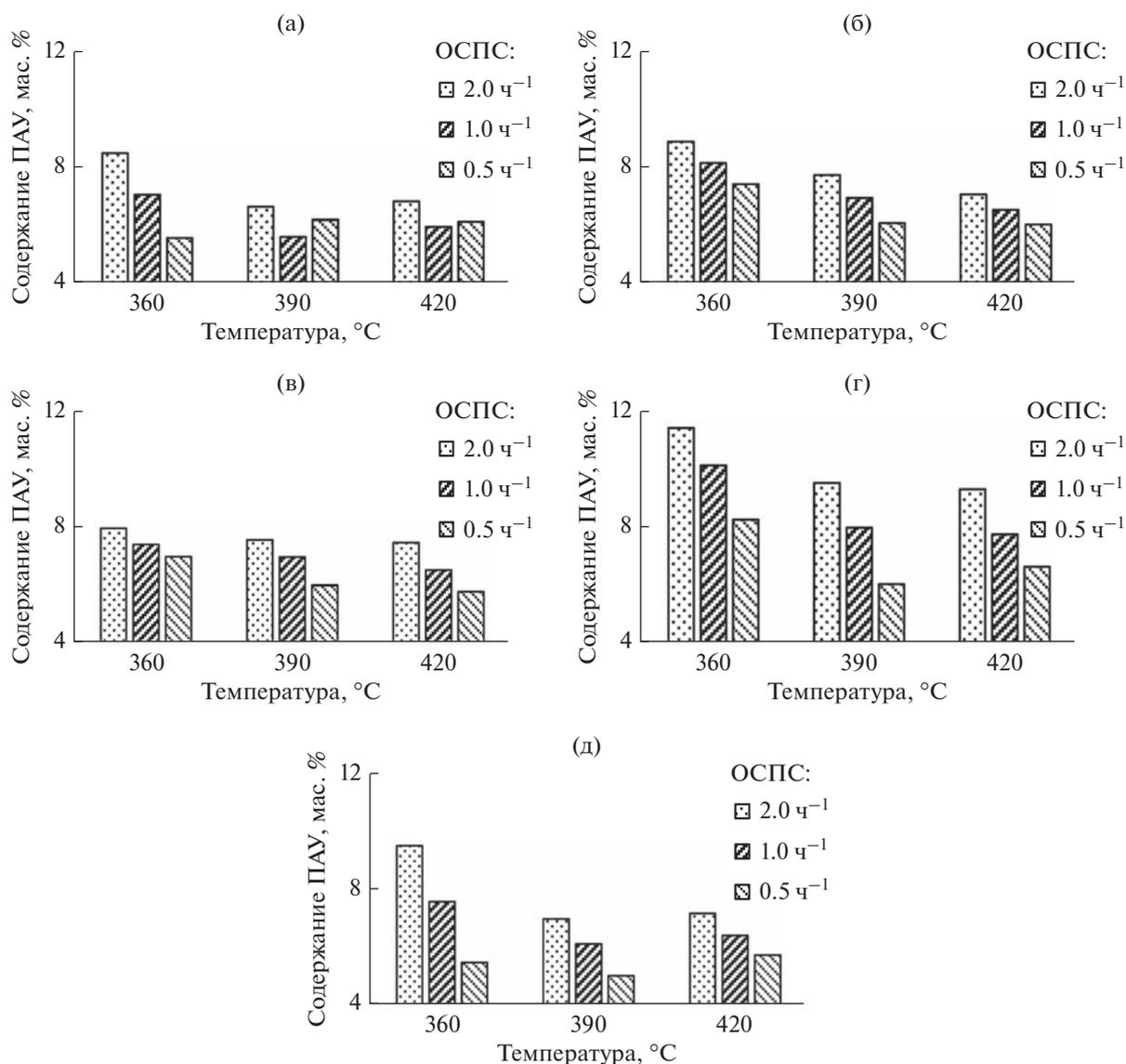
реакциях гидродесульфуризации [63] и гидрирования [64] как по механизму конкурентной адсорбции, так и путем снижения электрондефицитности активной фазы.

Сравнение значения интерцепта рефракции с литературными данными [65] позволяет заключить, что преимущественно в составе полученных гидрогенизатов находятся нафтеновые и нафено-ароматические углеводороды. Очевидно, что в соответствии с температурами выкипания фракции (вакуумные и остаточные фракции с температурой кипения выше  $350^{\circ}C$ ), а также реакциями гидрирования ПАУ данные углеводороды преимущественно должны иметь конденсированные циклы. Это обуславливает обратимость их гидрирования при повышенных температурах. Аналогич-

ные закономерности были найдены ранее для масляных дистиллятов в процессе гидроочистки [66].

Для определения коксуемости отобраны гидрогенизаты, полученные при температуре процесса гидроочистки  $360^{\circ}C$ . Такой выбор объясняется предельным значением коксуемости (0.05 мас. %), определение которой возможно по методу Рамсботтома [67].

Все образцы гидрогенизатов обладают сравнимой (в пределах погрешности определения метода) коксуемостью, рис. 7. В присутствии промышленного образца образуется гидрогенизат с наименьшим значением коксуемости во всем интервале значений ОСПС. Учитывая промышленные требования к качеству сырья процесса каталитического крекинга по коксуемости, все гидро-



**Рис. 6.** Содержание ПАУ в гидрогензатах, полученных в процессе гидроочистки в присутствии Ni<sub>6</sub>PMo<sub>12</sub> (а), Ni<sub>6</sub>PMo<sub>6</sub>W<sub>6</sub> (б), Ni<sub>6</sub>PMo<sub>4</sub>W<sub>8</sub> (в), Ni<sub>6</sub>PW<sub>12</sub> (г) и промышленного катализатора (д). Условия эксперимента: проточный реактор, температура 360, 390, 420°C,  $P = 5.0$  МПа, ОСПС = 0.5, 1.0, 2.0 ч<sup>-1</sup>, соотношение H<sub>2</sub>/сырьё = 1000 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья.

гензаты, полученные при ОСПС = 0.5 ч<sup>-1</sup>, 360°C и более высоких температурах, могут перерабатываться на установках [68–70].

Наибольшей гидрирующей активностью среди представленных образцов обладает Ni<sub>6</sub>PMo<sub>4</sub>W<sub>8</sub>. Максимальное содержание ПАУ на данном катализаторе составляет порядка 8 мас. %, минимальное – 6 мас. %. Гидрирующая активность этого образца сравнима с таковой промышленного, при этом содержание металлов в промышленном образце выше.

Отработанные катализаторы после проведения процесса гидроочистки тяжелого нефтяного

сырья были исследованы методом дифференциального термического-термогравиметрического анализа (рис. 8).

На кривой наблюдаются 2 пика в области температур 290–320 и 470–495°C. Первый относят к окислению анионов серы сульфидной фазы. Для образца Ni<sub>6</sub>PMo<sub>12</sub> данный пик располагается в области более высоких температур, что свидетельствует о менее подвижной сульфидной сере и большей активности этого катализатора в реакциях ГДС при повышенных температурах [71].

Второй пик относят к удалению углеродных отложений. Считается [72], что процесс окисле-

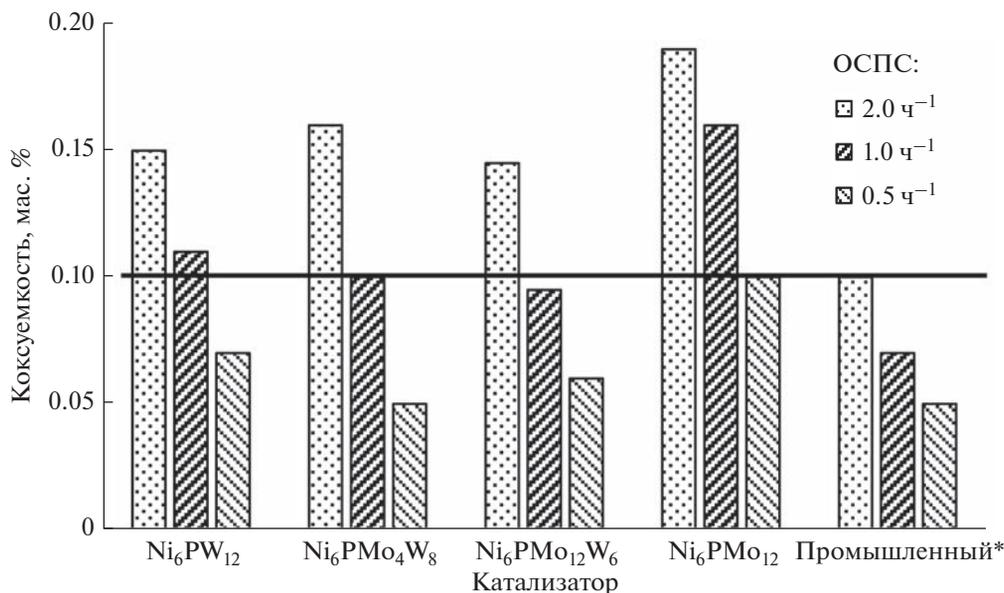


Рис. 7. Коксуемость гидрогенизатов, полученных в процессе гидроочистки. Условия эксперимента: проточный реактор,  $T = 360^\circ\text{C}$ ,  $P = 5.0$  МПа, ОСПС = 0.5, 1.0, 2.0 ч<sup>-1</sup>, соотношение  $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ нм}^3/\text{м}^3$  сырья.

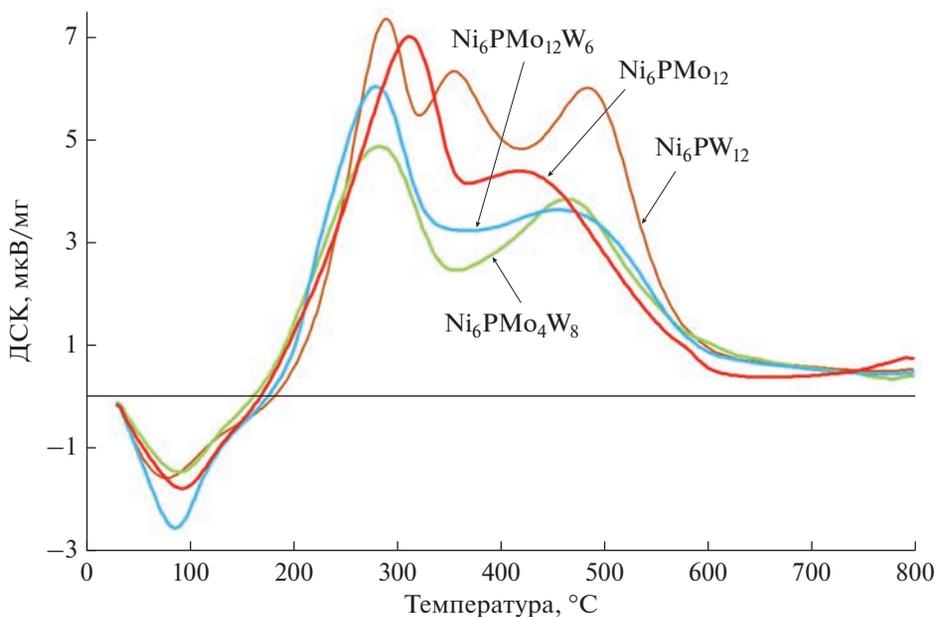


Рис. 8. Результаты исследования отработанных образцов методом ДТА-ТГА.

ния коксовых отложений начинается с разрушения связей в их конденсированных структурах, поэтому легкость окисления кокса обратно пропорциональна степени конденсированности этих структур: чем она выше, тем большие температуры необходимы для удаления кокса. В свою очередь, конденсированность отложений кокса зависит от гидрирующей активности катализатора. Таким образом, на образце  $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$  отложились наименее конденсированные коксовые

структуры, а на  $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$  — наиболее конденсированные. Полученные результаты согласуются с данными об активности этих катализаторов в реакциях гидрирования ПАУ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы кинетические особенности процесса гидроочистки высококипящего смешанного нефтяного сырья в широком интервале пара-

метров ( $T = 360\text{--}420^\circ\text{C}$ ,  $\text{ОСПС} = 4.0, 2.0, 1.0$  и  $0.5 \text{ ч}^{-1}$ ) на катализаторах  $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ ,  $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ ,  $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ , а также на промышленном образце сравнения.

Выбраны и экспериментально подтверждены кинетические модели реакций ГДС и ГДА. На основе проведенного математического анализа показано, что кинетическими моделями, адекватно описывающими протекание реакций ГДС и ГДА процесса, являются модели псевдодвухго порядка для процесса гидродесульфуризации и псевдопервого порядка для процесса гидродеазотирования.

Исследована активность образцов катализаторов в реакциях ГИДА. Показано, что наибольшую активность проявляет  $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ . Данные об активности в ГИДА полностью согласуются с результатами определения коксуемости гидрогенизатов, ТПД-анализа и ДТА-ТГА.

По итогам исследований найдено, что по активности в реакциях ГДС и ГИДА катализатор  $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$  не уступает промышленному образцу, а в реакциях ГДА превосходит его. Полученные на образце  $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$  гидрогенизаты отвечают требованиям, предъявляемым к качеству сырья установок каталитического крекинга по коксуемости, содержанию серы и азота.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации. Постановление № 220 от 9 апреля 2010 г. Грант № 14.Z50.31.0038 от 20.02.2017.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Castañeda L.C., Muñoz J.A.D., Ancheyta J. // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 110.
2. Ершов Д.С., Хафизов А.Р., Мустафин И.А. // *Фундаментальные исследования*. 2017. № 12. С. 282.
3. Rana M.S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I. // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1216.
4. Проектная документация “Комплекс каталитического крекинга на ОАО “СНПЗ”. Разработан ОАО “Самаранефтехимпроект”, 2011. 190 с.
5. Проектная документация “Комплекс установки гидроочистки вакуумного газойля на ОАО “КНПЗ”. Разработан ЗАО “Нефтехимпроект”, 2013. 213 с.
6. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. // *Catal. Sci. Technol.* 1996. V. 11. P. 269.
7. Achchar M., Lamonier C., Ezzamarty A., Lakhdar M., Leglise J., Payen E. // *C. R. Chim.* 2009. V. 12. I. 6–7. P. 677.
8. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 260. P. 153.
9. Maity S.K., Ancheyta J., Rana M.S., Rayo P. // *Catal. Today*. 2005. V. 109. P. 42.
10. Rayo P., Ramírez J., Torres-Mancera P., Marroquin G., Maity K., Ancheyta J. // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 34.
11. García-Vila A., Cuevas-García R., Ramírez J. // *Catal. Today*. 2014. V. 220–222. P. 310.
12. Nava R., Infantes-Molina A., Castaño P. // *Fuel*. 2011. V. 90. P. 2726.
13. Soni K., Boahene P.E., Mouli K.Ch., Dalai A.K., Adjaye J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 398. P. 27.
14. North J., Poole O., Alotaibi A., Bayahia H., Kozhevnikova E.F., Alsalmé A., Siddiqui M.R.H., Kozhevnikov I. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 508. P. 16.
15. Méndez F.J., Llanos A., Echeverría M., Jáuregui R., Villasana Y., Díaz Y., Liendo-Polanco G., Ramos-García M.A., Zoltan T., Brito J.L. // *Fuel*. 2013. V. 110. P. 249.
16. Amaya S.L., Alonso-Núñez G., Zepeda T.A., Fuentes S., Echavarría A. // *Appl. Catal. B: Env.* 2014. V. 148–149. P. 221.
17. Zhang B.S., Yi Y.J., Zhang W., Liang C.H., Su D.S. // *Mater. Charact.* 2011. V. 62. P. 684.
18. Nikulshina M., Mozhaev A., Lancelot Ch., Marinova M., Blanchard P., Payen E., Lamonier C., Nikulshin P. // *Appl. Catal. B: Env.* 2018. V. 224. P. 951.
19. Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Mashkovsky I.S., Stakheev A.Yu., Kogan V.M. // *Appl. Catal. A: Env.* 2011. V. 393. P. 146.
20. Escobar J., Barrera M.C., Reyes J.A., Toledo J.A., Santés V., Colín J.A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008. V. 287. P. 33.
21. Tao X., Zhou Y., Wei Q., Yu G., Cui Q., Liu J., Liu T. // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 118. P. 200.
22. Li H., Li M., Chu Y., Liu F., Nie H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 403. P. 75.
23. Calderón-Magdaleno M.Á., Mendoza-Nieto J.A., Klimova T.E. // *Catal. Today*. 2014. V. 220–222. P. 78.
24. Escobar J., Barrera M.C., Gutiérrez A.W., Terrazas J.E. // *Fuel Proc. Technol.* 2017. V. 156. P. 33.
25. Klimov O.V., Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Budukva S.V., Fedotov M.A., Kochubey D.I., Chesalov Y.A., Zaikovskii V.I., Noskov A.S. // *Catal. Today*. 2010. V. 150. P. 196.
26. Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Klimov O.V., Chesalov Yu.A., Litvak G.S., Noskov A.S. // *Catal. Today*. 2010. V. 149. P. 19.
27. Pereyina V.Yu., Klimov O.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu., Yashnik S.A., Noskov A.S. // *Catal. Today*. 2018. V. 305. P. 162.

28. Yi Y., Zhang B., Jin X., Wang L., Williams C.T., Xiong G., Su D., Liang Ch. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2011. V. 351. P. 120.
29. Michel V., Dorothée L., Christophe G. // *Appl. Catal. B: Env.* 2012. V. 128. P. 3.
30. Ozaki H., Satomi Y., Hisamitsi T. // *World Petroleum Congress, Tokyo, May 1975.* 1975. P. 97.
31. Kam E.K.T., Al-Bazzaz H., Al-Fadhli J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. I. 3. P. 594.
32. Korsten H., Hoffmann U. // *AIChE J.* 1996. V. 42. I. 5. P. 1350.
33. Ross L.D. // *Chem. Eng. Prog.* 1965. V. 61. P. 77.
34. Mederos F.S., Ancheyta J. // *Energy Fuels.* 2017. V. 31. I. 5. P. 5691.
35. Rodríguez M.A., Elizalde I., Ancheyta J. // *Fuel.* 2012. V. 100. P. 152.
36. Satterfield C.N. // *AIChE J.* 1975. V. 21. P. 209.
37. Sylvester N.D., Pitayagulsarn P. // *Can. J. Chem. Eng.* 1974. V. 52. P. 539.
38. Boahene Ph.E., Soni K.K., Dalaia A.K., Adjaye J. // *Catal. Today.* 2013. V. 207. P. 101.
39. McIlvried H.G. // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1971. V. 10. P. 125.
40. Hanlon R.T. // *Energy Fuels.* 1987. V. 1. P. 424.
41. Anabtawi J.A., Mann R.S., Khulbe K.C. // *J. Catal.* 1980. V. 63. P. 456.
42. Machida M., Sakao Y., Ono S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. V. 201. P. 115.
43. Wei Q., Wen S.-C., Zhou Y.-S. // *Fuel Proc. Technol.* 2015. V. 129. P. 76.
44. Martínez J., Ancheyta J. // *Fuel.* 2014. V. 138. P. 27.
45. ГОСТ 3900-85. Москва: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Издательство стандартов, 1991. 36 с.
46. Белянин Б.В., Эрих В.Н., Корсаков В.Г. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Ленинград: Химия, 1986. 184 с.
47. Добрянский А.Ф. Химия нефти. Ленинград: Гостехиздат, 1961. 224 с.
48. Li D., Nishijima A., Morris D.E., Guthrie G.D. // *J. Catal.* 1999. V. 188. P. 111.
49. Callant M., Holder K.A., Grange P., Delmon B. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1995. V. 104. I. 4–5. P. 245.
50. Xu Y.D., Shu Y.Y., Liu S.T., Huang J.S., Guo X.X. // *Catal. Lett.* 1995. V. 35. P. 233.
51. Zhang X., Liu Q., Zhang Q., Liu Q., Chen L., Li Y., Wang C., Ma L. // *Energy Procedia.* 2019. V. 158. P. 984.
52. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. Москва: Госхимиздат, 1962. 326 с.
53. Guo X.-M., Song M.-N., Zhao X., Zhao L.-F. // *J. Fuel Chem. Technol.* 2016. V. 44. P. 1326.
54. Moiseev A.V., Maximov N.M., Solmanov P.S., Verevkin S.P., Tyshchenko V.A. // *React. Kinet. Mechan. Catal.* 2022. V. 135. P. 927.
55. Garcia-Cruz I., Valencia D., Klimova T., Oliedo-Roa R. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008. V. 281. P. 79.
56. Nikulshina M., Mozhaev A., Lancelot C., Blanchard P., Marinova M., Lamoni C., Nikulshin P. // *Catal. Today.* 2019. V. 329. P. 24.
57. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. Москва: Химия, 1964. 541 с.
58. Казакова Л.И., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. Москва: Химия, 1978. 320 с.
59. Turaga U.T., Ma X., Song Ch. // *Catal. Today.* 2003. V. 86. I. 1–4. P. 265.
60. Laredo G.C., Altamirano E., De losReyes J.A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 242. I. 2. P. 311.
61. Laredo G.C., De los Reyes J.A., Cano J.L., Castillo J.J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 207. I. 1–2. P. 103.
62. Laredo G.C., Altamirano E., De los Reyes J.A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 243. I. 2. P. 207.
63. Garcia-Cruz I., Valencia D., Klimova T., Oliedo-Roa R. // *J. Mol. Catal. A.* 2008. V. 281. P. 79.
64. Nguyen M.-T., Tayakout-Fayolle M., Chainet F., Pirngruber G.D., Geantet Ch. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 530. P. 132.
65. Проскураков В.А., Дробкина Е.А. Химия нефти и газа. Санкт-Петербург: Химия, 1995. 448 с.
66. Томина Н.Н. Дисс. ... д.х.н.: Самара, СамГТУ, 2009. 351 с.
67. ГОСТ 32332-2013. Минск: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Издательство стандартов, 2015. 29 с.
68. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки, под ред. Глаголевой О.Ф., Лыкова О.П. Санкт-Петербург: ЦОП “Профессия”, 2011. 944 с.
69. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. Москва: ВНИИ НП. 2010. 304 с.
70. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. Москва: Химия, 1987. 224 с.
71. Ueda T., Toya T., Hojo M. // *Inorg. Chim. Acta.* 2004. V. 357. P. 59.
72. Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутенов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. Москва: Химия, 1987. 144 с.

## Research of Kinetic Features of Hydrodesulfurization, Hydrodenitrogenation, and Hydrogenation of Heavy Petroleum Compounds on Sulphide $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Hydrotreating Catalysts

A. V. Moiseev<sup>1, \*</sup>, N. M. Maximov<sup>1</sup>, P. S. Solmanov<sup>1</sup>, and V. A. Tyshchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya, 244, Samara, 443100 Russia

\*e-mail: Moiseev.AV@samgtu.ru

Kinetic studies of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions were carried out, as well as a comparison of the hydrogenating activity of the synthesized  $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts and an industrial reference catalyst in the process of hydrotreating of heavy mixed oil feedstock. As it was shown, the HDS reaction is described by a pseudosecond order equation, while the HDN reaction is described by a pseudofirst order. The obtained hydrogenates meet the requirements for the quality of feedstock of catalytic cracking plants in terms of coking capacity, sulfur and nitrogen content.

**Keywords:** hydrogenolysis, kinetic studies, hydrotreating catalyst, vacuum gas oil

УДК 544.47

## РАЗЛОЖЕНИЕ АММИАКА НА КОБАЛЬТ-СИЛИКАГЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2023 г. Р. Е. Яковенко<sup>a</sup>, Т. В. Краснякова<sup>a, b</sup>, А. Н. Салиев<sup>a</sup>, М. А. Шилов<sup>a</sup>,  
А. В. Волик<sup>a</sup>, А. П. Савостьянов<sup>a</sup>, С. А. Митченко<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,  
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346128 Россия

<sup>b</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,  
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283114 Россия

\*e-mail: samit\_rpt@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 29.11.2022 г.

Показана возможность применения кобальт-силикагелевых катализаторов синтеза Фишера–Тропша для разложения аммиака в проточном режиме в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора при давлении 0.1 МПа, объемной скорости газа 1000–6000 ч<sup>-1</sup> в интервале температур 400–650°C. Активность и производительность по водороду уменьшаются в ряду  $\text{Co-Ru/SiO}_2 \geq \text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > \text{Ru/SiO}_2 > \text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$ . Относительно небольшие эффективные энергии активации, оцененные для всех катализаторов, позволяют проводить реакцию с приемлемой конверсией при умеренных температурах.

**Ключевые слова:** разложение аммиака, производство водорода, кобальт-силикагелевый катализатор синтеза Фишера–Тропша, промотор

**DOI:** 10.31857/S0453881123020090, **EDN:** GNTPBZ

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее столетие перед человечеством остро стоит необходимость выработки все большего количества энергии для удовлетворения растущих потребностей общества. Фундаментальной проблемой современной энергетической системы является негативное влияние на окружающую среду последствий получения энергии из ископаемого топлива [1, 2]. Одним из путей ее решения могут быть возобновляемые источники, такие как энергия солнца и ветра. Однако их применение осложнено периодическим и/или сезонным действием, а долговременное накопление произведенной энергии ограничено для масштабного использования малой энергетической емкостью и скоростью зарядки–разрядки существующих систем ее хранения [3, 4].

В рамках перехода к экологически чистой энергетике ориентация на водород представляет-

ся перспективным направлением, не связанным с выбросами  $\text{CO}_x$  и  $\text{NO}_x$  в окружающую среду [5]. Однако хранение и транспортировка водорода сопряжены с рядом сложностей. Например, невозможность обеспечения достаточно хорошей теплоизоляции систем хранения жидкого водорода в сочетании с его низкой температурой кипения приводят к неминуемым потерям  $\text{H}_2$  в результате испарения. Помимо этого, выкипание  $\text{H}_2$  сопровождается возрастанием взрывоопасности. Еще одной проблемой долговременного хранения водорода является охрупчивание [6–8] емкостей для транспортировки: благодаря высокой диффузионной подвижности водород легко проникает в различные материалы, меняя их прочностные свойства. Кроме того,  $\text{H}_2$  имеет низкую объемную плотность как в сжатом газообразном, так и в жидком состояниях. Увеличение объемной плотности жидкого водорода возможно путем криокомпрессии: при 20 К повышение давления от 1 бар до 240 бар приводит к возрастанию плотности  $\text{H}_2$  с 70 г/л до 87 г/л [9]. Такое хранение снижает потери водорода при испарении, но сам процесс требует больших энергетических затрат [2].

**Сокращения и обозначения:** СФТ – синтез Фишера–Тропша; ТПВ – температурно-программированное восстановление; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ЭДА – энергодисперсионный микроанализ; РФА – рентгенофазовый анализ; ОКР – область когерентного рассеяния; ОСГ – объемная скорость газа.

Концептуально иной подход представляет хранение водорода в виде какого-нибудь легко транспортируемого водородсодержащего соединения, получение  $H_2$  из которого осуществляется непосредственно на месте. Потенциальными претендентами на роль такого “хранилища” могут быть сжиженный нефтяной газ, спирты, бензиновая и дизельная углеводородные фракции, метанол, гидриды металлов и др. Основным недостатком переработки в водород углеводородсодержащих соединений является так называемый “углеродный след”. При использовании гидридов металлов в качестве накопителей водорода зачастую требуются высокие температуры для адсорбции/десорбции. Кроме того, сорбционная емкость таких материалов мала, а энтальпия десорбции высока [10].

Применение  $NH_3$  для хранения и транспортировки  $H_2$  в химически связанном состоянии обладает рядом преимуществ. В настоящее время мировое производство аммиака составляет ~180 Мт в год [11] и имеет тенденцию к росту. Он находится в жидком состоянии при более низком давлении и высокой температуре, чем  $H_2$ , ожижение  $NH_3$  не так энергозатратно, средства для транспортировки и хранения меньше и легче [12]. Экономичность аккумуляирования химически связанного в аммиаке водорода заключается еще и в возможности использования аммиачного трубопровода вместо водородного [13].

Для разложения аммиака в качестве катализаторов применяют различные моно- и биметаллические системы. Основное внимание исследователей сосредоточено на рутениевых катализаторах как наиболее активных [14]. Высокая стоимость и ограниченная доступность Ru в сочетании с быстрой дезактивацией сдерживают его широкое использование в промышленности [12, 15–17]. Следующими по интенсивности изучения являются альтернативные дорогостоящему рутению переходные металлы Fe, Co и Ni [14]. В этой триаде никель и железо дешевле кобальта, однако применение Co эффективнее при меньших температурах [15, 18–21]. Кроме того, в Fe-содержащих системах при низких температурах образуются неактивные нитриды железа [16, 22]. Все это делает привлекательным применение кобальтовых катализаторов для разложения аммиака.

Активные состояния кобальта в этой реакции однозначно не идентифицированы. Имеются сведения, что в окисленной форме катализатор не демонстрирует высокой активности [2, 17], активным является металлический кобальт [23, 24]. Максимальную производительность демонстрируют катализаторы с размерами наночастиц металла в диапазоне 10–20 нм [2, 23, 25, 26]. Указанные ха-

рактеристики близки к присущим кобальтовым каталитическим системам синтеза Фишера–Тропша (СФТ), где активная форма катализатора представляет собой металлический кобальт с оптимальными размерами наночастиц  $8 \pm 2$  нм [27]. Все это дает основания полагать, что исследованные нами ранее [28–31] высокопроизводительные кобальт-силикагелевые катализаторы СФТ будут активны также и в реакции разложения аммиака. Проверка такого предположения и составила цель настоящей работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов*

Катализатор  $Co-Al_2O_3/SiO_2$  готовили методом пропитки носителя водным раствором нитрата кобальта и нитрата алюминия по методике, описанной в [30]. В качестве носителя использовали силикагель марки КСКГ (ГОСТ 3956-76) производства ООО “Салаватский катализаторный завод”. Пропитку носителя осуществляли при температуре 75–80°C в течение 0.5 ч, после чего сушили в интервале температур 80–150°C. Катализатор  $Co-Ru/SiO_2$  получали аналогично, применяя вместо нитрата алюминия гидроксотрихлорид рутения. Количество добавляемого  $Al(NO_3)_3$  или  $Ru(OH)Cl_3$  рассчитывали так, чтобы содержание соответствующего металла в катализаторе составляло 1 мас. %.

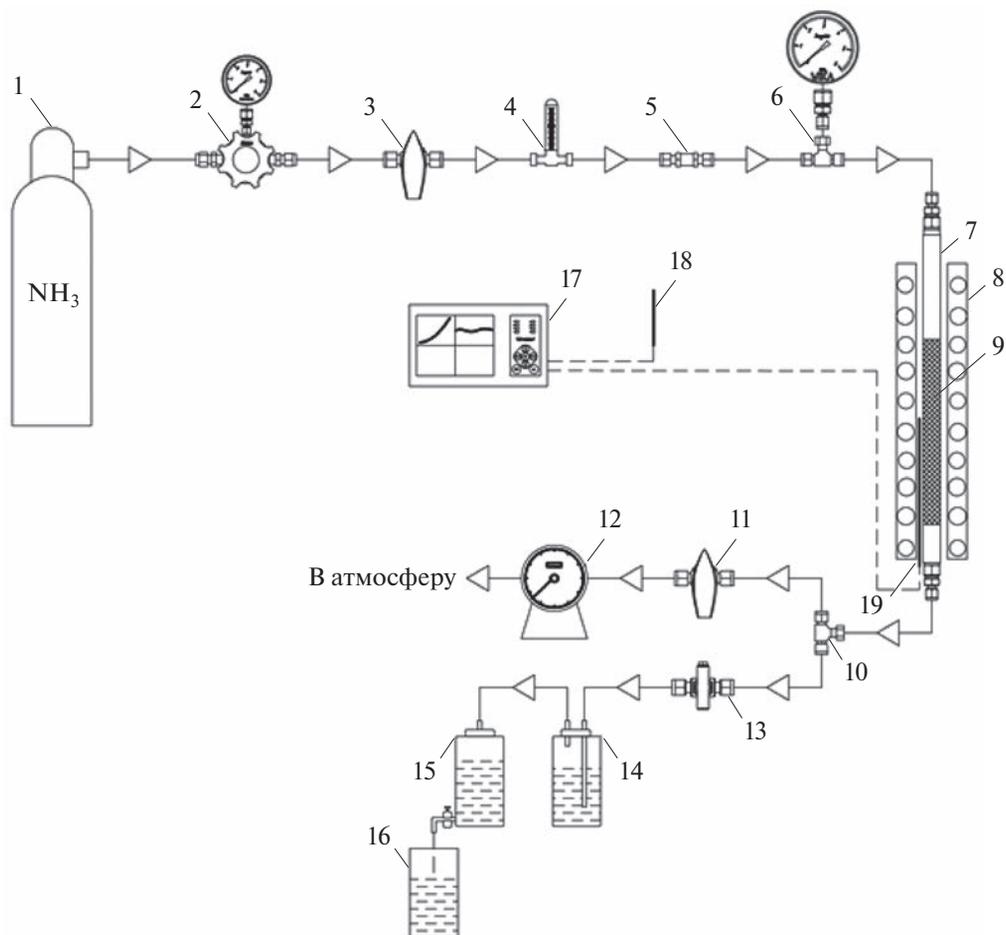
Гибридный катализатор  $Co-Al_2O_3/SiO_2(35\%)/ZSM-5(30\%)/Al_2O_3(35\%)$  готовили путем смешения  $Co-Al_2O_3/SiO_2$ , бемита и цеолита ZSM-5 с последующим формованием экструзией, затем сушили при 80°C [31].

$Ru/SiO_2$  получали пропиткой  $SiO_2$  водным раствором гидроксотрихлорида рутения с последующей сушкой в интервале температур 80–140°C. После сушки все катализаторы прокаливали при 400°C в течение 4 ч.

### *Методика экспериментальных исследований*

Определение активности катализаторов осуществляли на проточной установке (рис. 1) с интегральным реактором в непрерывном проточном режиме. Установка снабжена системой для подачи газа, регулирования расхода, температуры и давления.

При испытании катализаторов (фракция 1–2 мм) в реактор загружали 3 см<sup>3</sup> образца, предварительно восстанавливали водородом в течение 1 ч при температуре 400°C и объемной скорости газа (ОСГ) 3000 ч<sup>-1</sup>. Об активности катализаторов судили по конверсии  $NH_3$  и производительности по водороду.



**Рис. 1.** Технологическая схема установки: 1 – газовый баллон с аммиаком; 2 – регулятор давления в системе; 3, 11, 13 – газовый кран; 4 – ротаметр; 5 – обратный клапан; 6 – манометр давления в системе; 7 – трубчатый реактор; 8 – электрическая печь; 9 – катализатор; 10 – тройник; 12 – газовые часы; 14 – склянка Дрекслея; 15 – аспиратор; 16 – мерная емкость; 17 – регулятор температуры “Термодат”; 18, 19 – термопары.

Конверсию  $\text{NH}_3$  определяли с учетом изменения объема газов в ходе реакции  $2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2$  по формуле (1):

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{100 - C_{\text{NH}_3}}{100 + C_{\text{NH}_3}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $C_{\text{NH}_3}$  – концентрация аммиака на выходе из реактора, об. %.

Производительность по водороду определяли согласно выражению (2):

$$G_{\text{H}_2} = \frac{1.5V_{\text{вх}} X_{\text{NH}_3}}{100V_{\text{кат}}}, \quad (2)$$

где  $V_{\text{вх}}$  – объем подаваемого аммиака на входе в реактор,  $\text{нм}^3/\text{ч}$ ;  $X_{\text{NH}_3}$  – конверсия аммиака, %;  $V_{\text{кат}}$  – объем загружаемого катализатора,  $\text{м}^3$ .

*Методы анализа и определение конечной концентрации  $\text{NH}_3$*

Газовую смесь анализировали на содержание  $\text{NH}_3$  пропусканием газового потока при помощи аспиратора и крана (рис. 1) через поглотительную склянку Дрекслея, которая содержала  $50 \text{ см}^3$  воды,  $10 \text{ см}^3$   $0.1 \text{ н}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  и несколько капель метилового оранжевого. Поглотительная склянка соединялась с аспиратором, создающим разрежение для прохождения газа через нее. Газ пропускали через поглотитель до тех пор, пока красная окраска раствора не переходила в желтую. Количество азота и водорода определяли по объему воды, вытекшей из аспиратора.

Содержание аммиака в газе на выходе из реактора  $C_{\text{NH}_3}$  (об. %) рассчитывали по формуле [32]:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{a100}{V273(P - p) + a}, \quad (3)$$

где  $a$  – объем  $\text{NH}_3$  ( $10 \text{ см}^3$  0.1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответствует  $22.4 \text{ см}^3 \text{ NH}_3$  при  $0^\circ\text{C}$  и  $1.01 \times 10^5 \text{ Па}$ ),  $\text{см}^3$ ;  $V$  – объем вытекшей воды из аспиратора,  $\text{см}^3$ ;  $P$  – давление по барометру, Па;  $T$  – температура в лаборатории, К;  $p$  – парциальное давление водяных паров при температуре  $T$ , Па.

#### *Исследование физико-химических свойств катализаторов*

Температурно-программированное восстановление (ТПВ) катализаторов выполняли на анализаторе ChemiSorb 2750 (“Micromeritics”, США). После 1 ч дегазации образцы восстанавливали водородно-азотной смесью (10%  $\text{H}_2$  по объему,  $20 \text{ мл мин}^{-1}$ ) в интервале температур  $20$ – $800^\circ\text{C}$  со скоростью  $20^\circ\text{C/мин}$ . Степень восстановления кобальта в катализаторах  $\text{Co-Ru/SiO}_2$  и  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  находили путем импульсного окисления восстановленных катализаторов 30% смесью кислорода в гелии при  $550^\circ\text{C}$ .

Удельную поверхность определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона с использованием анализатора ChemiSorb 2750. Предварительно образцы выдерживали в токе гелия в течение 1 ч при температуре  $200^\circ\text{C}$ .

Микроструктуру и элементный состав поверхности катализаторов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микроанализа (ЭДА) с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 (“FEI”, США), оснащенного системой энергодисперсионного анализа EDAX Genesis при ускоряющем напряжении  $30 \text{ кВ}$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARL X'TRA (“Thermo Fisher Scientific”, Швейцария) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении методом сканирования по точкам (шаг –  $0.03^\circ$ , время накопления в точке – 1 с) в интервале  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $90^\circ$ . Определение фазового состава осуществляли с помощью базы данных PDF-2 в программном комплексе Crystallographica. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  оценивали для рефлекса при  $2\theta \approx 37.1^\circ$  по уравнению Шеррера [33]:

$$d(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

где  $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$  – средний размер кристаллитов, нм;  $K$  – постоянная Шеррера ( $K = 0.89$ );  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения ( $\lambda = 0.154056 \text{ нм}$ );  $\theta$  – брэгговский угол, рад;  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте, рад.

Соответствующие им размеры кристаллитов металлического кобальта определяли согласно [34] как:

$$d(\text{Co}^0) = d(\text{Co}_3\text{O}_4) \times 0.75. \quad (5)$$

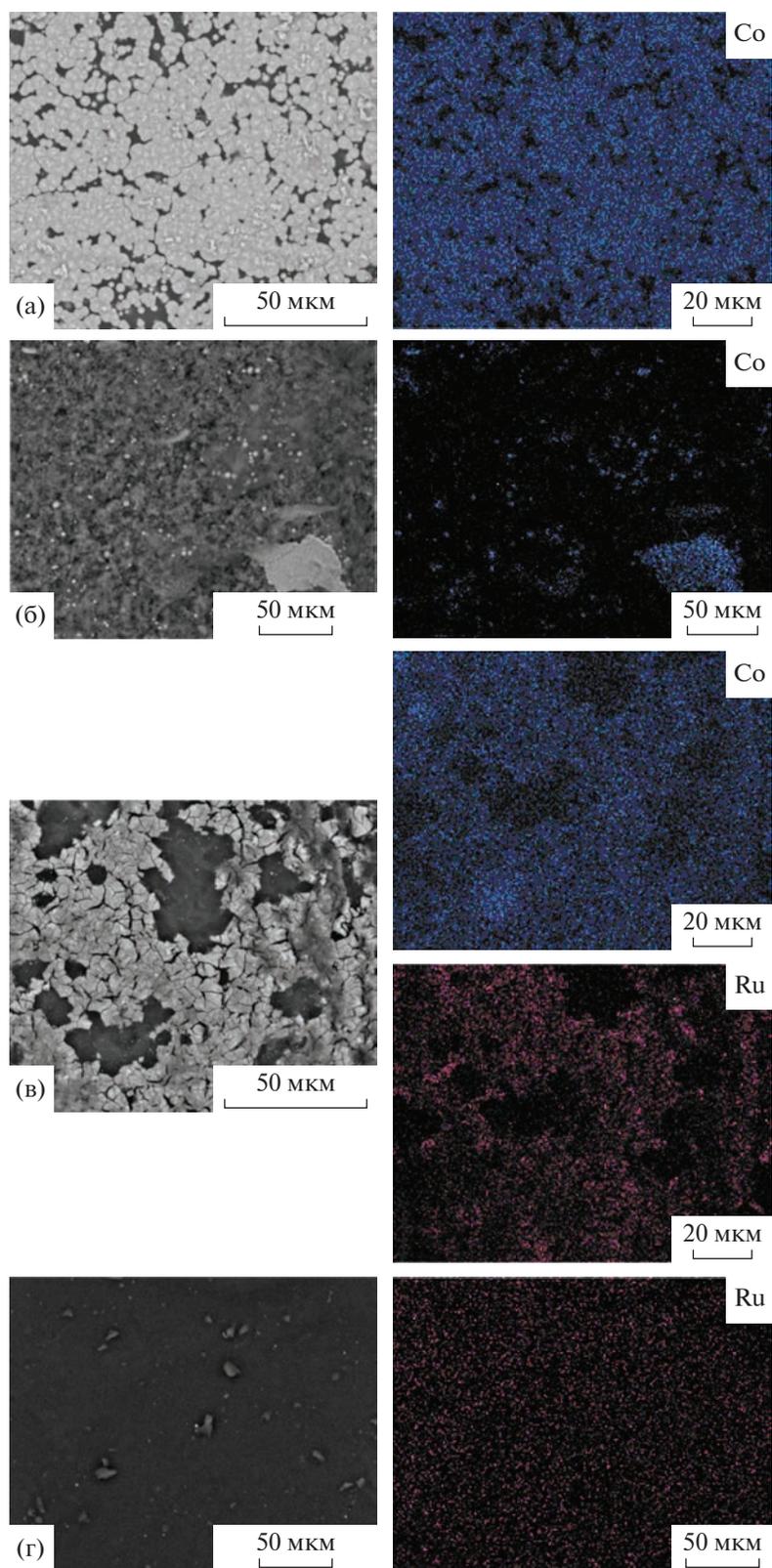
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Характеристика катализаторов*

По данным микрорентгеноспектрального анализа распределение элементов, входящих в состав кобальтовых катализаторов, по поверхности образцов равномерное (рис. 2). Для не содержащих рутений образцов поверхность представлена микрочастицами сферической формы диаметром до  $5 \text{ мкм}$  (рис. 2а и 2б). В образце гибридного катализатора  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$  (рис. 2б) такие частицы разрознены, а для  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (рис. 2а) микросферы агломерированы в более крупные образования с линейными размерами до  $50 \text{ мкм}$ . Поверхность кобальт-рутениевого катализатора представлена (рис. 2в) блоками частиц, не имеющими правильной геометрической формы, размером  $\sim 10 \text{ мкм}$ . Содержание рутения в катализаторах близко к расчетному:  $1.5 \pm 0.4$  и  $1.0 \pm 0.3 \text{ мас. \%}$  для  $\text{Co-Ru/SiO}_2$  и  $\text{Ru/SiO}_2$  соответственно.

РФА свежеприготовленных кобальтовых катализаторов в окисленной форме свидетельствует о наличии рефлексов фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  со структурой шпинели [35] (рис. 3, кривые 1, 2, 3). Для  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (рис. 3, кривая 2) рентгеновские максимумы оксида алюминия зафиксированы не были, очевидно, в силу малого (1%) содержания этой фазы. На дифрактограмме  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$  (рис. 3, кривая 3) кроме линий  $\text{Co}_3\text{O}_4$  наблюдаются рефлексы цеолита ZSM-5 [36] и нестехиометрического оксида алюминия  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.333}$  [37] с кубической структурой шпинели дефектного типа. Наличие линий  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.333}$  является следствием начала образования фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в результате термической обработки добавленного в катализатор связующего бемита. Поскольку прокаливание в ходе приготовления осуществлялось при температуре  $400^\circ\text{C}$ , меньшей, чем необходимо для кристаллизации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $450$ – $600^\circ\text{C}$ ), эта фаза окончательно не сформировалась [38]. По данным рентгеновской дифракции в Ru-содержащих образцах фаза оксида рутения не обнаружена (рис. 3, кривая 4). Причиной отсутствия рефлексов кристаллической фазы  $\text{RuO}_x$  может быть малое содержание Ru в образцах, а также его высокая степень дисперсности.

Оцененные по формуле Шеррера величины области когерентного рассеяния (ОКР) оксида кобальта, а также соответствующие им размеры кристаллитов  $\text{Co}^0$  приведены в табл. 1. Размеры кристаллитов металлического кобальта для  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  и гибридного катализаторов в



**Рис. 2.** СЭМ-микрофотографии поверхности и картографирование активных элементов катализаторов: (а) –  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , (б) –  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$ , (в) –  $\text{Co-Ru}/\text{SiO}_2$ , г –  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ .

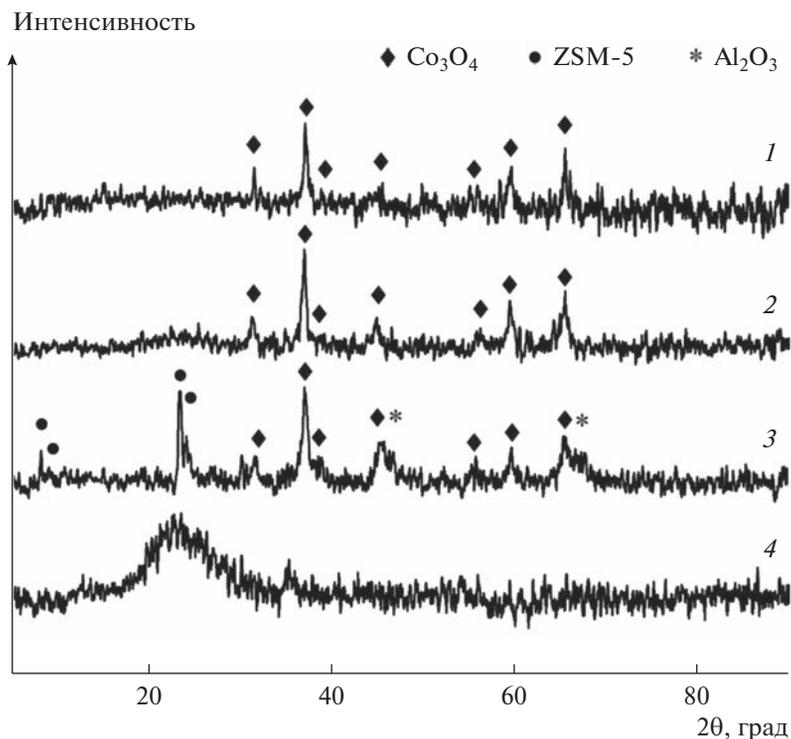
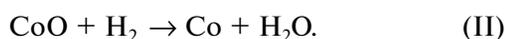


Рис. 3. Дифрактограммы катализаторов: (1) – Co–Ru/SiO<sub>2</sub>; (2) – Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; (3) – Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>(35%)/ZSM-5(30%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(35%); (4) – Ru/SiO<sub>2</sub>.

пределах экспериментальных погрешностей совпадают с определенными методом ПЭМ [27, 28] диаметрами наночастиц  $8 \pm 2$  для обоих катализаторов.

Размеры наночастиц металлического кобальта в пределах экспериментальных ошибок попадают в интервал 10–20 нм, оптимальный для высокопроизводительных катализаторов разложения аммиака.

Профили ТПВ кобальтсодержащих катализаторов (рис. 4, кривые 1, 2, 3) в целом однотипны. В интервале температур 200–600 °С зафиксированы два интенсивных максимума, связанных со стадийным восстановлением Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [39, 40]:

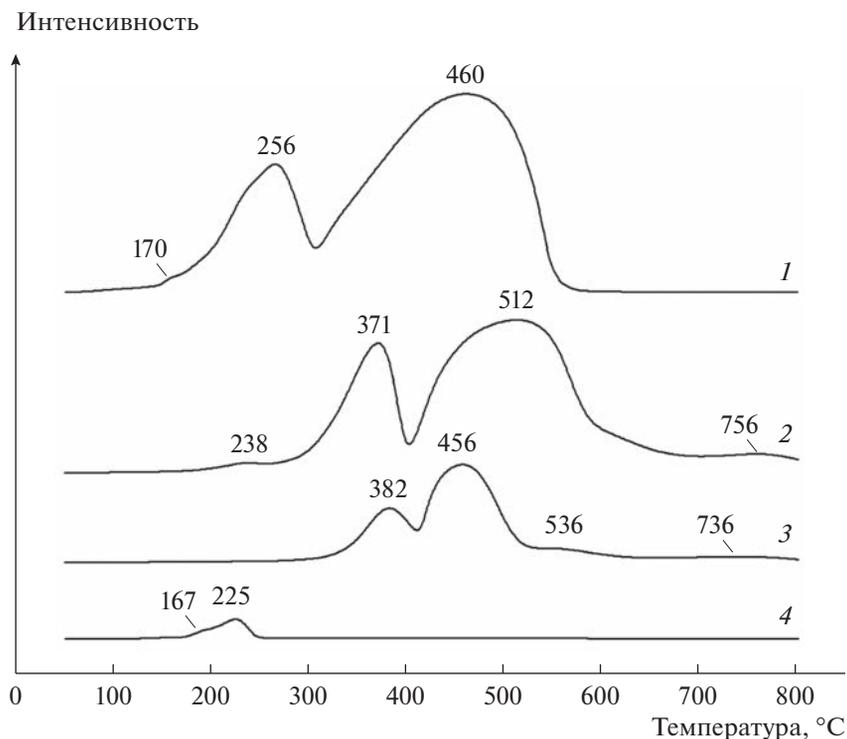


Для образца Ru/SiO<sub>2</sub> (рис. 4, кривая 4) наблюдаются максимумы при 167 и 225 °С, которые можно отнести к восстановлению RuO<sub>x</sub>: согласно [41, 42] оксид рутения восстанавливается при более низких температурах, чем оксиды Co. Профиль ТПВ катализатора Co–Ru/SiO<sub>2</sub> (рис. 4, кривая 1) также содержит аналогичный максимум при 170 °С.

На профиле ТПВ образца Co–Ru/SiO<sub>2</sub> (рис. 4, кривая 1) имеется смещение максимумов восстановления оксида кобальта в низкотемпературную область, связанное, очевидно, с введением Ru в состав катализатора. Появление металлического Ru в процессе восстановления способствует активации водорода путем диссоциативной адсорбции. Последующий спilloвер водорода с рутения на оксид кобальта [43] облегчает восстанов-

Таблица 1. Размер кристаллитов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> для катализаторов в окисленной форме,  $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ , и оценка ожидаемых размеров ОКР металлического кобальта в восстановленных катализаторах,  $d(\text{Co}^0)$

Катализатор	$d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ , нм	$d(\text{Co}^0)$ , нм
Co–Ru/SiO <sub>2</sub>	$15 \pm 3$	$11 \pm 2$
Co–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	$13 \pm 3$	$10 \pm 2$
Co–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (35%)/ZSM-5(30%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (35%)	$11 \pm 3$	$8 \pm 2$



**Рис. 4.** Профили ТПВ катализаторов: (1) – Co–Ru/SiO<sub>2</sub>; (2) – Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; (3) – Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>(35%)/ZSM-5(30%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(35%); (4) – Ru/SiO<sub>2</sub>.

ление последнего при более низких температурах по сравнению с катализаторами без рутения.

Профили ТПВ катализаторов Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> и Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>(35%)/ZSM-5(30%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(35%) содержат еще и низкоинтенсивные максимумы. Для Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> небольшой пик в области низких температур при 238°C может быть обусловлен разложением остаточного Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – предшественника оксида кобальта [44–46].

Максимумы при температуре выше 700°C обычно связывают с восстановлением трудновосстановимых соединений, например, алюминатов кобальта [39].

Небольшой пик при 536°C на кривой 3 может быть вызван остаточным разложением бемита, ис-

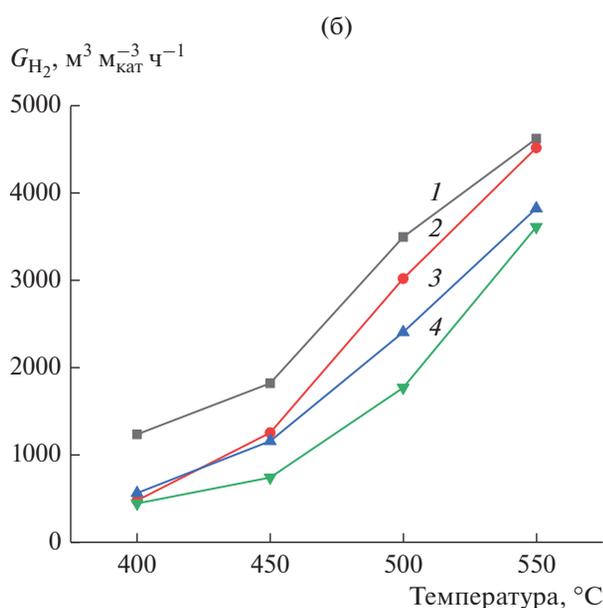
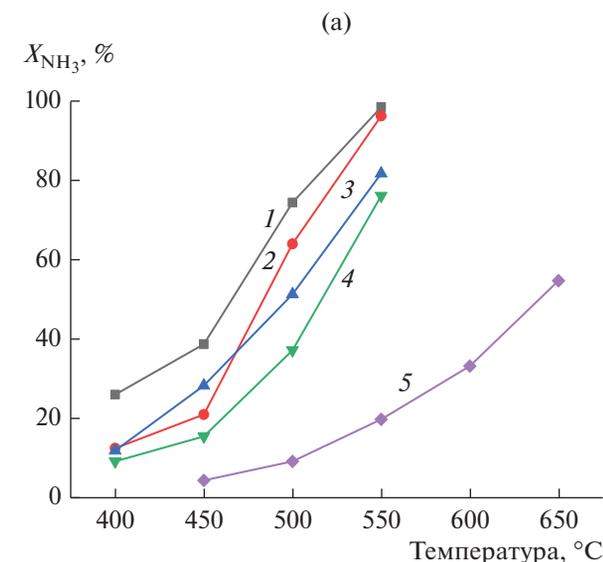
пользованного в качестве связующего для приготовления гибридного катализатора: при термообработке бемит превращается в оксид алюминия.

Степень восстановления кобальта в Co–Ru/SiO<sub>2</sub> и Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> практически одинакова: 85 и 86% соответственно.

Удельная поверхность катализаторов приведена в табл. 2. Невысокие значения удельной поверхности для Co–Ru/SiO<sub>2</sub> и Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> обусловлены, вероятно, блокированием пор носителя SiO<sub>2</sub> кобальтом, массовая доля которого в катализаторе составляет 20%, а также уменьшением массовой доли носителя в катализаторе при большой загрузке активного металла. Существенная величина удельной поверхности гибридного

**Таблица 2.** Удельная поверхность катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Co–Ru/SiO <sub>2</sub>	150
Co–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	177
Co–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (35%)/ZSM-5(30%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (35%)	231
Ru/SiO <sub>2</sub>	239

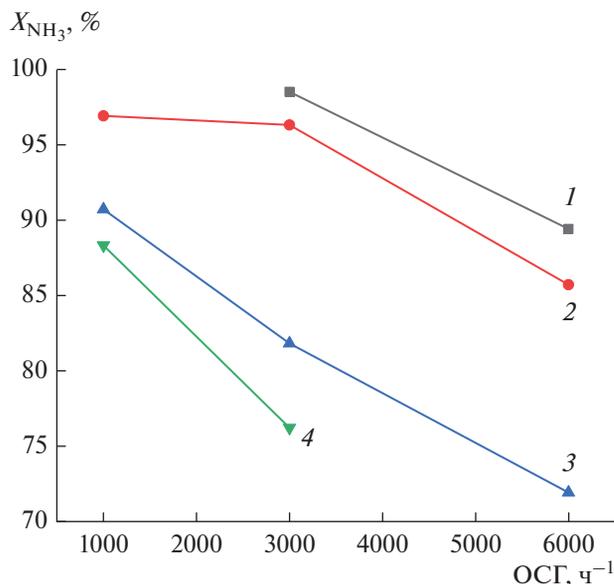


**Рис. 5.** Зависимости конверсии аммиака  $X_{\text{NH}_3}$  (а) и производительности по водороду  $G_{\text{H}_2}$  (б) от температуры при ОСГ  $3000 \text{ ч}^{-1}$  для катализаторов: (1) –  $\text{Co-Ru/SiO}_2$ ; (2) –  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; (3) –  $\text{Ru/SiO}_2$ ; (4) –  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$ ; (5) –  $\text{SiO}_2$ .

катализатора, очевидно, связана с наличием в его составе высокопористого цеолита.

#### Каталитические испытания

Каталитические испытания нанесенных на силикагель катализаторов СФТ показали, что все они проявляют активность в реакции разложения аммиака. В реакторе, содержащем только носи-



**Рис. 6.** Зависимость конверсии аммиака от ОСГ для катализаторов: (1) –  $\text{Co-Ru/SiO}_2$ ; (2) –  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; (3) –  $\text{Ru/SiO}_2$ ; (4) –  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$ .

тель  $\text{SiO}_2$  без активной составляющей катализатора, конверсия аммиака становится значимой только начиная с  $550^\circ\text{C}$ , при более низких температурах вкладом носителя в разложение  $\text{NH}_3$  можно пренебречь. Степень превращения во всех каталитических системах увеличивается с повышением температуры (рис. 5а). Для исследуемых катализаторов в изученном температурном интервале активность убывает в следующем порядке:  $\text{Co-Ru/SiO}_2 \geq \text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > \text{Ru/SiO}_2 > \text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$ . Производительность по водороду также зависит от температуры (рис. 5б) и повторяет ряд активности катализаторов.

Повышение объемной скорости подаваемого аммиака с  $1000$  до  $6000 \text{ ч}^{-1}$  для всех катализаторов сопровождается снижением конверсии, обусловленным уменьшением времени контакта молекул  $\text{NH}_3$  с поверхностью катализаторов (рис. 6).

Значения эффективной энергии активации, определенные из линейной анаморфозы уравнения Аррениуса (рис. 7), убывают в ряду  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \approx \text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%) > \text{Ru/SiO}_2 > \text{Co-Ru/SiO}_2$  (табл. 3).

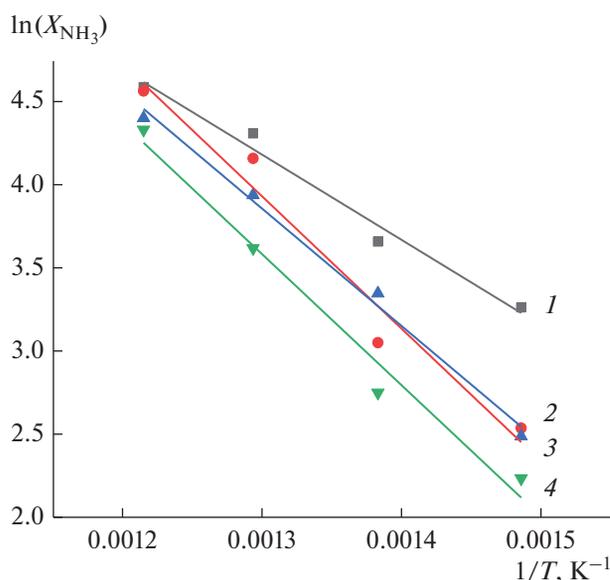
Рутениевые катализаторы считаются наиболее эффективными среди каталитических систем на основе переходных металлов. Удельная каталитическая активность (объем аммиака, разложившегося в час на 1 г металла) исследованного нами нанесенного на силикагель  $\text{Ru}$  (1%) оказалась

сравнимой с зафиксированной для других рутенийсодержащих катализаторов (табл. 4): в наших экспериментах при пятикратно меньшей загрузке активного металла и сниженной в 4 раза объемной скорости подаваемого газа степень превращения аммиака составляет 82%, что сопоставимо с литературными данными.

Протестированные кобальтовые катализаторы также демонстрируют активность в разложении аммиака, близкую к известной из литературы (табл. 5). Следует отметить, что изученные нами катализаторы для достижения достаточно высокой активности не требуют промотирования и/или использования в качестве носителя коммерчески ограниченно доступных углеродных наноматериалов или оксидов редкоземельных металлов.

В настоящей работе самым активным оказался промотированный рутением кобальтовый катализатор – степень превращения  $\text{NH}_3$  при  $550^\circ\text{C}$  составила 98.5%. При той же температуре близкую активность (96.3%) демонстрирует Со-катализатор, промотированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что обусловлено, очевидно, сходством их характеристик – близостью степени восстановления кобальта, удельной поверхности и размеров кристаллитов  $\text{Co}^0$ . Эффективность указанных катализаторов, вероятно, является следствием высокой степени восстановления Со и оптимального размера наночастиц металлического кобальта, который попадает в интервал 10–20 нм. Причиной большей активности катализатора Со–Ru/ $\text{SiO}_2$  может быть [54] структурная и электронная модификация каталитически активных центров в результате промотирования рутением.

Минимальная в ряду исследованных нами кобальтовых образцов производительность гибридного катализатора, скорее всего, обусловлена меньшей загрузкой активного металла – содержание Со в нем примерно в три раза ниже, чем в Со– $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , вследствие его разбавления цеолитом ZSM-5 (30 мас. %) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (35%). При этом, как и следовало ожидать, природа активных центров катализатора Со– $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  и его гибридного аналога одинакова – на это указывают совпадающие в пределах экспериментальных погрешностей



**Рис. 7.** Температурные зависимости конверсии аммиака  $X_{\text{NH}_3}$  в аррениусовских координатах при ОСГ  $3000 \text{ ч}^{-1}$  для катализаторов: (1) – Co–Ru/ $\text{SiO}_2$ ; (2) – Co– $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; (3) – Ru/ $\text{SiO}_2$ ; (4) – Co– $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$ .

значения энергии активации диссоциации аммиака (табл. 3).

При выборе для тестирования в разложении аммиака гибридного катализатора СФТ мы полагали, что наличие кислотных центров цеолита будет благоприятствовать адсорбции основных молекул  $\text{NH}_3$ , и, тем самым, увеличению скорости их превращения. Действительно, в изученном температурном интервале удельная каталитическая активность гибридного катализатора Со– $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$ , отнесенная к единице массы активного металла, оказалась выше, чем у Со– $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (табл. 6). Отметим, что кислотные центры цеолита в гибридном катализаторе (т.е. центры преимущественной адсорбции аммиака) не содержат активного в его разложении металлического кобальта, локализованного на силикагеле. Тем не менее, их присутствие способствует увеличению удельной каталитической активности последнего по сравнению с традиционным катализатором СФТ Со– $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

**Таблица 3.** Параметры уравнения Аррениуса реакции каталитического разложения аммиака

Катализатор	Co–Ru/ $\text{SiO}_2$	Co– $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Ru/ $\text{SiO}_2$	Co– $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$
$E_a$ , кДж/моль	$42.7 \pm 4.2$	$66.3 \pm 8.7$	$58.8 \pm 3.4$	$65.7 \pm 6.6$
$\ln(A)$	$10.9 \pm 0.7$	$14.3 \pm 1.4$	$13.1 \pm 0.5$	$13.9 \pm 1.1$

**Таблица 4.** Конверсия аммиака  $X_{\text{NH}_3}$  в Ru-содержащих системах при 550°C

Загрузка Ru, мас. %	Носитель	Промотор	ОСГ, мл г <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup>	$X_{\text{NH}_3}$ , %	Источник
5	АУ		30000	14	[47]
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		30000	78	[48]
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	30000	86	[47]
5	Мезопористый уголь СМК-3	К	30000	79	[49]
5	Углеродные нанотрубки		30000	85	[47]
5	Графитизированный уголь		30000	95	[47]
1	SiO <sub>2</sub>		7500	82	Настоящая работа

**Таблица 5.** Конверсия аммиака  $X_{\text{NH}_3}$  в Со-содержащих системах при температуре 500°C и ОСГ 6000 ч<sup>-1</sup>

Загрузка Со, мас. %	Носитель	$X_{\text{NH}_3}$ , %	Источник
5	АС	34	[50]
5	MWCNTs	~60	[51]
10	MWCNTs	74.6	[50]
5	MgO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	[52]
5	Mg-La	53	[53]
20*	SiO <sub>2</sub>	51	Настоящая работа
20**	SiO <sub>2</sub>	59	Настоящая работа

\* Катализатор промотирован 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. \*\* Катализатор промотирован 1% Ru.

Этот факт является косвенным подтверждением того обстоятельства, что активные центры катализатора СФТ и кислотные центры цеолита в зерне гибридного катализатора находятся в наноразмерной близости друг к другу [28, 31].

Одна из насущных технологических задач получения водорода из аммиака – снижение температуры осуществления реакции. Оцененная эффективная энергия активации в исследованных нами системах (табл. 3) существенно меньше, чем для известных из литературы катализаторов на

основе кобальта и рутения (табл. 7). Небольшая энергия активации позволяет проводить реакцию с приемлемой конверсией при более низких температурах. Минимальная энергия активации присуща катализатору Со–Ru/SiO<sub>2</sub>, именно этот образец демонстрирует максимальную активность в исследованном нами температурном диапазоне 400–550°C, несмотря на малую величину предэкспоненциального множителя (табл. 3). На основании вышесказанного можно в согласии с данными работы [61] заключить, что энергия ак-

**Таблица 6.** Удельная каталитическая активность кобальтовых катализаторов СФТ в реакции диссоциации аммиака в расчете на единицу массы активного металла в зависимости от температуры при ОСГ 3000 ч<sup>-1</sup>

$T$ , °C	Удельная активность катализаторов, ммоль <sub>H<sub>2</sub></sub> г <sub>мет</sub> <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>			
	Со–Ru/SiO <sub>2</sub> *	Ru/SiO <sub>2</sub>	Со–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Со–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (35%)/ZSM-5(30%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (35%)
400	1.51	100.5	3.7	10.6
450	2.23	207.4	6.2	17.7
500	4.27	430.2	18.8	42.4
550	5.65	684.7	28.3	86.7

\* Приведена удельная каталитическая активность в расчете на единицу массы катализатора, ммоль<sub>H<sub>2</sub></sub> г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>.

**Таблица 7.** Эффективные энергии активации  $E_a$  в Co- и Ru-содержащих системах

Катализатор	$E_a$ , кДж/моль	Источник
Co(90%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	123	[25]
Co(90%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	148	[55]
Co(7%)/AX-21	89	[56]
Co(5%)/CNTs	93	[57]
Co(5%)/CNTs	79	[58]
Co(7%)/CNTs	94	[55]
Co(20%)/La-MgO	167	[59]
Co(7%)/MESO-C	104	[55]
Co(5%)/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	192	[26]
Co(5%)/MgO-CeO <sub>2</sub>	81	[26]
Co(5%)/MgO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67	[18]
Co(7%)/MSC-30	102	[55]
Co(10%)/MWCNTs	69	[43]
Co(10%)/Ti-NT	85	[60]
Co(10%)/Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.3</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	50	[61]
Co/NC	75	[62]
Co(20%)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1%)/SiO <sub>2</sub>	67	Настоящая работа
Co(20%)-Ru(1%)/SiO <sub>2</sub>	43	Настоящая работа
Ru(4%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125	[63]
Ru(10%)/SiO <sub>2</sub>	82	[19]
Ru(8.5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	117	[64]
Ru(1%)/SiO <sub>2</sub>	59	Настоящая работа

тивации оказывает большее влияние на эффективность разложения аммиака, чем предэкспоненциальный фактор.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Протестированные нами промышленные катализаторы синтеза Фишера–Тропша демонстрируют достаточно высокую эффективность в разложении аммиака. Активность и производительность по водороду кобальт-силикагелевых катализаторов СФТ уменьшаются в ряду Co–Ru/SiO<sub>2</sub> ≥ Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> > Ru/SiO<sub>2</sub> > Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>(35%)/ZSM-5(30%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(35%). Близкая активность Co–Ru/SiO<sub>2</sub> и Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> может быть следствием сходства основных параметров этих катализаторов, таких как степень восстановления кобальта, удельная поверхность и размеров кристаллитов Co<sup>0</sup>. Максимальная активность Co–Ru/SiO<sub>2</sub> обусловлена, вероятно, синергетическим эффектом, вызванным добавками рутения. Относительно небольшие эффективные энергии активации, оцененные для всех катализаторов, позво-

ляют осуществлять реакцию с приемлемой конверсией при умеренных температурах.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках стратегического проекта “Научно-инновационный кластер “Контрактный R&D центр” Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. York R., Bell S.E. // Energy Res. Soc. Sci. 2019. V. 51. P. 40.
2. Lucentini I., Garcia X., Vendrell X., Llorca J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 51. P. 18560.
3. Hameer S., Niekerk J.L. // Int. J. Energy Res. 2015. V. 39. № 9. P. 1179.

4. *Chang F., Gao W., Guo J., Chen P.* // Adv. Mater. 2021. V. 33. № 50. P. 2005721.
5. *Mukherjee S., Devaguptapu S.V., Sviripa A., Lund C.R., Wu G.* // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 226. P. 162.
6. *Silverstein R., Eliezer D., Glam B.* // Energy Procedia. 2017. V. 107. P. 199.
7. *Kobayashi N., Koyama M., Kobayashi K., Hojo T., Akiyama E.* // Mater. Transact. 2022. V. 63. № 2. P. 247.
8. *Robertson I.M., Sofronis P., Nagao A., Martin M.L., Wang S., Gross D.W., Nygren K.E.* // Metallurg. Mater. Transact. A. 2015. V. 46. № 6. P. 1085.
9. *Hwang H.T., Varma A.* // Curr. Opin. Chem. Eng. 2014. V. 5. P. 42.
10. *Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Коробцев С.В., Серегина Е.А., Фатеева Т.В., Григорьев А.С., Алиев А.Ш.* // Chemical Problems. 2018. № 4. С. 453.
11. UTL:[https://ar2020.phosagro.ru/download/full-reports/ar\\_ru\\_annual-report\\_pages\\_phosagro\\_2020.pdf](https://ar2020.phosagro.ru/download/full-reports/ar_ru_annual-report_pages_phosagro_2020.pdf) (дата обращения: 09.09.2022 г.)
12. *Lamb K.E., Dolan M.D., Kennedy D.F.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 7. P. 3580.
13. *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А.* // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. № 6. С. 34.
14. *Le T.A., Do Q.C., Kim Y., Kim T.W., Chae H.J.* // Korean J. Chem. Eng. 2021. V. 38. № 6. P. 1087.
15. *Lendzion-Bielun Z., Narkiewicz U., Arabczyk W.* // Materials. 2013. V. 6. № 6. P. 2400.
16. *Zhang J., Xu H., Ge Q., Li, W.* // Catal. Commun. 2006. V. 7. № 3. P. 148.
17. *Li G., Yu X., Yin F., Lei Z., Zhang H., He X.* // Catal. Today. 2022. V. 402. P. 45.
18. *Podila S., Driss H., Zaman S.F., Alhamed Y.A., AlZahrani A.A., Daous M.A., Petrov L.A.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 414. P. 130.
19. *Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Goodman D.W.* // Catal. Lett. 2001. V. 72. № 3. P. 197.
20. *Li X.K., Ji W.J., Zhao J., Wang S.J., Au C.T.* // J. Catal. 2005. V. 236. № 2. P. 181.
21. *Liu H., Wang H., Shen J., Sun Y., Liu Z.* // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 337. № 2. P. 138.
22. *Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J.* // Weinheim: VCH. 1997. V. 2. P. 427.
23. *Bell T.E.* // Top. Catal. 2016. V. 59. № 15. P. 1438.
24. *Lendzion-Bielun Z., Pelka R., Arabczyk W.* // Catal. Lett. 2009. V. 129. № 1. P. 119.
25. *Gu Y.Q., Jin, Z., Zhang H., Xu R.J., Zheng M.J., Guo Y.M., Song Q.S., Jia C.J.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 33. P. 17172.
26. *Podila S., Alhamed Y.A., AlZahrani A.A., Petrov L.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 45. P. 15411.
27. *Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A.* // Catal. Today. 2017. V. 279. P. 107.
28. *Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A.* // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 7613.
29. *Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Сулима С.И., Якуба Э.С., Митченко С.А.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 1. С. 1.
30. *Яковенко Р.Е., Zubkov I.N., Нарочный Г.Б., Панета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 278.
31. *Яковенко Р.Е., Zubkov I.N., Савостьянов А.П., Соромотин В.Н., Краснякова Т.В., Панета О.П., Митченко С.А.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 109.
32. *Авербух А.Я., Тумаркина Е.С., Мухленов И.П., Копылев Б.А., Румянцева Е.С.* Практикум по общей химической технологии: Учебное пособие для студентов вузов. Под ред. И.П. Мухленова. Москва: Высшая школа, 1979. 421 с.
33. *Young R.A.* The Rietveld Method. Oxford University Press, 1995. 298 p.
34. *Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A.* // J. Catal. 1995. V. 156. № 1. P. 85.
35. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. web site: [www.icdd.com](http://www.icdd.com). 2014. № (ICDD 42-1467)
36. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. web site: [www.icdd.com](http://www.icdd.com). 2014. № 000-61-0765
37. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. web site: [www.icdd.com](http://www.icdd.com). 2014. № 010-75-0921
38. *Липпенс Б.К., Стеггерда И.И.* Активная окись алюминия. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Москва: Мир, 1973. С. 190.
39. *Lin H.Y., Chen Y.W.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 85. № 1. P. 171.
40. *Wong L., Tang L., Scarlett N.V., Chiang K., Patel J., Burke N., Sage V.* // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 537. P. 1.
41. *Wang C., Liu N., Zhang, C., Liu X., Li X., Zhao X.S.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 497. P. 143776.
42. *Li J., Liu Z., Wang R.* // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 531. P. 204.
43. *Bruce L.A., Hoang M., Hughes A.E., Turney T.W.* // Appl. Catal. A: Gen. 1993. V. 100. № 1. P. 51.
44. *Prieto G., Concepción P., Murciano R., Martínez A.* // J. Catal. 2013. V. 302. P. 37.
45. *Pei Y., Ding Y., Zhu H., Zang J., Song X., Dong W., Wang T., Lu Y.* // Catal. Lett. 2014. V. 144. № 8. P. 1433.
46. *Steen E., Sewell G.S., Makhothe R.A., Micklethwaite C., Manstein H., Lange M., O'Connor C.T.* // J. Catal. 1996. V. 162. № 2. P. 220.
47. *Li L., Zhu Z.H., Yan Z.F., Lu G.Q., Rintoul L.* // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 320. P. 166.
48. *Su Q., Gu L., Yao Y., Zhao J., Ji W., Ding W., Au C.T.* // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 201. P. 451.
49. *Li L., Zhu Z.H., Lu G.Q., Yan Z.F., Qiao S.Z.* // Carbon. 2007. V. 45. № 1. P. 11.
50. *Zhang H., Alhamed Y.A., Al-Zahrani A., Daous M., Inokawa H., Kojima Y., Petrov L.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 31. P. 17573.

51. Zhang H., Alhamed Y.A., Chu W., Ye Z., AlZahrani A., Petrov L. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 464. P. 156.
52. Podila S., Driss H., Zaman S.F., Alhamed Y.A., AlZahrani A.A., Daous M.A., Petrov L.A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 414. P. 130.
53. Podila S., Driss H., Zaman S.F., Ali A.M., Al-Zahrani A.A., Daous M.A., Petrov L.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 38. P. 24213.
54. Khan W.U., Alasiri H.S., Ali S.A., Hossain M.M. // Chem. Rec. 2022. V. 22. № 7. P. e202200030.
55. Zhang Z.S., Fu X.P., Wang W.W., Jin Z., Song Q.S., Jia C.J. // Sci. China Chem. 2018. V. 61. № 11. P. 1389.
56. Torrente-Murciano L., Hill A.K., Bell T.E. // Catal. Today. 2017. V. 286. P. 131.
57. Zhang H., Alhamed Y., Kojima Y., Al-Zahrani A.A., Petrov L.A. // Comptes rendus de l'Acad'emie bulgare des Sciences. 2013. V. 66. P. 519.
58. Zhang J., Müller J.O., Zheng W., Wang D., Su D., Schlögl R. // Nano Lett. 2008. V. 8. № 9. P. 2738.
59. Hu X.C., Wang W.W., Jin Z., Wang X., Si R., Jia C.J. // J. Energy Chem. 2019. V. 38. P. 41.
60. Lara-Garcia H.A., Mendoza-Nieto J.A., Pfeiffer H., Torrente-Murciano L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 57. P. 30062.
61. Huang C., Li H., Yang J., Wang C., Hu F., Wang X., Lu Z.H., Feng G., Zhang R. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 478. P. 708.
62. Li G., Zhang H., Yu X., Lei Z., Yin F., He X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 26. P. 12882.
63. McCullough K., Chiang P.H., Jimenez J.D., Lauterbach J.A. // Materials. 2020. V. 13. № 8. P. 1869.
64. Di Carlo A., Vecchione L., Del Prete Z. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 2. P. 808.

## Ammonia Decomposition Over Cobalt-Based Silica-Supported Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts

R. E. Yakovenko<sup>1</sup>, T. V. Krasnyakova<sup>1, 2</sup>, A. N. Saliev<sup>1</sup>, M. A. Shilov<sup>1</sup>,  
A. V. Volik<sup>1</sup>, A. P. Savost'yanov<sup>1</sup>, and S. A. Mitchenko<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup> Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Prosveshcheniya Str., 132, Novocherkassk, 346428 Russia

<sup>2</sup> Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, R. Luxembourg Str., 70, Donetsk, 283114 Russia

\*e-mail: samit\_rpt@mail.ru

Decomposition of ammonia over silica-supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis has been studied at a pressure of 0.1 MPa, a gas hourly space velocity range of 1000–6000 h<sup>-1</sup> and a temperature range of 400–650°C in a tubular fixed bed reactor in a flow-through mode. It was found that silica-supported cobalt catalysts for hydrocarbons synthesis via the Fischer–Tropsch protocol also exhibit high activity in ammonia decomposition. Both activity and hydrogen productivity decrease in the series: Co–Ru/SiO<sub>2</sub> > Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> > Ru/SiO<sub>2</sub> > Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>(35%)/ZSM-5(30%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(35%). The relatively low values of effective activation energies estimated for all catalysts indicate that the reaction can proceed with a high conversion at moderate temperatures.

**Keywords:** ammonia decomposition, hydrogen production, cobalt-based silica-supported Fischer–Tropsch synthesis catalyst, promoter

УДК 53.01;541.1

## ВЛИЯНИЕ ГИДРИДНОЙ И КАРБИДНОЙ ФАЗ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ НА ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ АДСОРБИРОВАННЫХ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛ

© 2023 г. О. А. Усольцев<sup>а</sup>, \*, Б. О. Проценко<sup>а</sup>, А. Ю. Пневская<sup>а</sup>, А. Н. Булгаков<sup>а</sup>, А. Л. Бугаев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Международный Исследовательский Институт Интеллектуальных Материалов,  
Южный Федеральный Университет, Сладкова, 178/24, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*e-mail: oleg-usol@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.03.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 09.11.2022 г.

Материалы на основе палладия, в том числе наночастицы, находят широкое применение в нефтехимической, фармацевтической, автомобильной и других областях промышленности. Образующиеся в процессе реакций гидрирования или окисления углеводородов гидридные, карбидные и оксидные фазы палладия ощутимо влияют на каталитические свойства палладиевого катализатора. На основе теоретических расчетов, проведенных методом теории функционала плотности (ТФП), показано влияние межатомарных расстояний Pd–Pd и присутствия атомов углерода, занимающих октаэдрические пустоты в ГЦК-решетке палладия, на колебательные частоты адсорбированных углеводородов, представленных этилиденом. Теоретические изыскания подкрепляются экспериментальными данными инфракрасной (ИК) спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS), снятыми в режиме *in situ* в процессе образования карбидной и гидридной фаз палладия в коммерческих нанокатализаторах Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> под воздействием этилена и водорода. Предлагаемый подход может быть использован для развития методов анализа ИК-спектров с целью количественной диагностики структурных изменений палладия в процессе различных каталитических реакций в режиме *in situ*.

**Ключевые слова:** ИК, ИКФС, DRIFTS, ТФП, карбид палладия, гидрид палладия

**DOI:** 10.31857/S0453881123020089, **EDN:** GNSQMM

### ВВЕДЕНИЕ

Палладиевые катализаторы, в том числе нанесенные наночастицы палладия, широко используются во многих промышленно значимых реакциях, таких как гидрирование [1–4], дегидрирование [5, 6], селективное окисление [2, 7, 8], селективное гидрирование [9, 10], горение [11–14]. Многие работы свидетельствуют об образовании гидридов, карбидов и оксидов палладия в дополнение к исходной металлической фазе в присутствии реактивного субстрата, что оказывает

влияние на каталитические свойства материалов [3, 4, 8, 9, 15–17]. Формирование этих фаз можно наблюдать как поверхностно-чувствительными методами, например рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) [4, 18], так и объемно-чувствительными, отслеживающими изменение зарядового состояния палладия напрямую, например спектроскопией рентгеновского поглощения в окологороговой области (XANES) [15, 16, 19, 20], или же опосредованно, через наблюдение за расширением гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки палладия по данным протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) [15, 20, 21] или рентгеновской дифракции [15, 20]. Однако вышеупомянутые методы требуют, особенно в режиме *in situ*, использования источника синхротронного излучения, что существенно дороже в сравнении, например, с инфракрасной (ИК) спектроскопией.

Среди лабораторных методов ИК-Фурье-спектроскопия (ИКФС) применяется для исследования активных центров катализаторов посредством молекул-зондов. Этот метод чувствите-

**Сокращения и обозначения:** ИК – инфракрасный; ИКФС – ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием; DRIFTS – ИК-спектроскопия диффузного отражения; ТФП – теория функционала плотности; ГЦК – гранецентрированная кубическая (решетка); РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; XANES – спектроскопия рентгеновского поглощения в окологороговой области; EXAFS – протяженная тонкая структура спектров рентгеновского поглощения.

Статья написана по материалам IV Российского конгресса по катализу “Роскатализ” (20–25 сентября 2021 г., Казань, Россия)

лен к колебаниям молекул, адсорбированных на поверхности катализатора [22]. Монооксид углерода (CO) часто используется как молекулярный зонд, в котором частота колебаний C–O-связи зависит от зарядового состояния металла, типа поверхности и геометрии адсорбции [20]. Тем не менее, насколько следует из литературы, никаких попыток различить *in situ* на основе данных ИКФС исходную металлическую фазу палладия и гидриды и карбиды, сосуществующие и образующиеся в ходе реакции, предпринято не было. Поскольку известно, что зарядовое состояние палладия оказывает влияние на активность катализатора [23] и различные степени окисления (например, Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>2+</sup>) могут быть легко различимы по частоте колебаний адсорбированного CO [24, 25], стоит подчеркнуть, что в гидридной и карбидной фазах палладий остается в состоянии Pd<sup>0</sup> (речь идет лишь о частичном переносе заряда,  $|\delta| \ll 1$ ). Необходимо также отметить, что применение CO как молекулы-зонда в условиях реакции может оказывать действие на поведение материала, так как присутствие дополнительной реактивной молекулы и ее адсорбция на активных участках металлической фазы способны повлиять на протекание каталитической реакции. Ввиду последнего весьма многообещающе выглядит использование промежуточных продуктов реакции, образующихся в ходе каталитического процесса на поверхности катализатора, в качестве молекул-зондов. Например, в ходе различных реакций гидрирования/дегидрирования ожидается адсорбция на поверхности палладия углеводородов — хороших кандидатов в молекулы-зонды. В то время как много работ посвящено изучению эволюции углеводородов на поверхности благородных металлов [26–28], значительно меньше внимания уделено исследованию фазовых переходов в палладии на основе анализа колебательных спектров адсорбированных углеводородов.

С целью разработки метода количественного описания электронной подсистемы палладия по данным лабораторной ИКФС проведены экспериментальные измерения в режиме *in situ* методом ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) в процессе образования гидридных и карбидных фаз в палладиевых наночастицах, нанесенных на оксид алюминия, под воздействием газовых смесей водорода, монооксида углерода и этилена. Полученные экспериментальные результаты подкреплены расчетами методом теории функционала плотности, отражающими влияние на колебательные спектры этилидена, адсорбированного на поверхности Pd(111), параметров ГЦК-решетки палладия и примеси карбидной фазы палладия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы**, исследуемые в работе, представляют собой наночастицы палладия, осажденные на носителе из оксида алюминия (далее Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Образец предоставлен компанией “Chimet S.p.A.” (Ареццо, Италия) [29]. Массовое содержание палладия в образце — 5%. Средний размер наночастиц, по данным просвечивающей электронной микроскопии, составляет 2.6 нм при стандартном отклонении в 0.4 нм [20, 21].

**Экспериментальные спектры DRIFTS** зарегистрированы на спектрометре Vertex 70 (“Bruker”, Германия) с детектором из теллурида кадмия—ртути. Измерения проведены с разрешением в 1 см<sup>-1</sup>, по 64 скана на точку, и автоматически преобразованы в единицы поглощения функцией Кубелки—Мунка. Написан оригинальный скрипт на языке Python3 для автоматической нормировки спектров на площадь и вычитания из них спектров металлических наночастиц, снятых сразу после активации (см. ниже). *In situ* данные получены с помощью коммерческой приставки “The Praying Mantis” для DRIFTS (“Harrick Scientific Products Inc.”, США) (см. [20, 30]).

Активацию образца проводили в атмосфере водорода при 125°C в течение часа. После образец охлаждали до комнатной температуры и помещали в инертную среду. В таких условиях снимали эталонный спектр металлической фазы наночастиц палладия, который в последствии использовали как фон. Затем на образец посылали C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> при непрерывной записи ИК-спектров. Подробнее методика получения экспериментальных данных и условия эксперимента описаны в работе [20].

Экспериментальные данные в присутствии CO получены для свежего образца после аналогичной процедуры активации. В этом случае регистрировали спектры DRIFTS охлажденного до 30°C активированного образца в потоке H<sub>2</sub>/He с добавлением 1% CO при различных концентрациях водорода.

**Расчеты методом теории функционала плотности (ТФП)** проведены в рамках метода обобщенного градиентного приближения (GGA) [31], реализованного в коде VASP [32, 33]. Был использован обменно-корреляционный потенциал Пердь—Берка—Эрнзерхофа (PBE) [34, 35] вместе с методом проекторно присоединенных волн (projector augmented-wave method, PAW), примененным для аппроксимации оболочек 1s электронов для атомов углерода и оболочек от 1s до 4p электронов для атомов палладия. Интегрирование по зоне Бриллюэна сделано посредством разбиения обратного пространства методом Монкхорста—Пака [36, 37], позволяющим выбрать количество *k*-точек  $k_1, k_2, k_3$  вдоль каждого вектора  $\mathbf{b}_i$  в обратном пространстве. Была выбрана суперя-

чейка из 45 атомов палладия, расположенных в пяти слоях (111) поверхности ГКЦ-решетки палладия. Ячейка считалась периодичной вдоль направлений  $x$  и  $y$  кристаллографической системы координат и имела дополнительные  $10 \text{ \AA}$  вакуума вдоль оси  $z$  для воссоздания модели поверхности. Хотя такая модель Pd(111) поверхности не отражает реальной более сложной поверхности наночастицы, как показано далее, она достаточна для воспроизведения наблюдаемых в эксперименте трендов при умеренных требованиях к вычислительным ресурсам, соответствуя одному активному центру адсорбции. В дополнение также стоит заметить, что такие факторы, как влияние носителя, эффект покрытия и температурные эффекты, не учтенные в рамках модели и обсуждаемые ниже, не являются необходимыми для достижения вышеупомянутого результата. Использовали  $9 \times 9 \times 1$  сетку  $k$ -точек и энергию отсечки равную  $500 \text{ эВ}$  (параметр ENCUT) исходя из результатов серии тестовых расчетов по определению зависимости энергии системы от данных параметров. Для моделирования примесной карбидной фазы атомы углерода добавляли в центры октаэдрических пустот ГКЦ-решетки палладия. Молекулы этилидена ( $\text{C}-\text{CH}_3$ ) помещали в центры треугольников (111) поверхности (*hollow* геометрия адсорбции). Колебательные частоты были рассчитаны через матрицу Гессе (матрицу вторых производных полной энергии по координатам ионов) с использованием теории возмущений функционала плотности без геометрических ограничений. Для каждого расчета проводили предварительную геометрическую релаксацию методом сопряженных градиентов [38, 39], причем оптимизации подвскакивали только координаты атомов адсорбированных молекул, в то время как атомы решетки палладия и атомы углерода в пустотах последней были зафиксированы для воссоздания особенностей образования карбидной фазы, известных из экспериментальных литературных данных [40]. Циклы оптимизации ионной и электронной подсистем (параметры EDIFFG и EDIFF) осуществляли с условиями сходимости  $10^{-5}$  и  $10^{-6}$  эВ соответственно.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Влияние образования гидрида палладия на частоту колебаний С–О-связи*

Как известно, CO является одной из наиболее часто применяемых молекул-зондов для изучения поверхностей и активных центров катализаторов методом ИК-спектроскопии. В частности, возможно различение типов поверхностей и зарядовых состояний металла, а также геометрий адсорбции молекулы CO по положению частоты колебаний С–О-связи [27, 41–43]. В этом разделе

мы исследуем более тонкий эффект: влияние водородных примесей в структуре палладия на точное положение частоты колебаний С–О-связи адсорбированных на поверхности наночастиц палладия молекул CO.

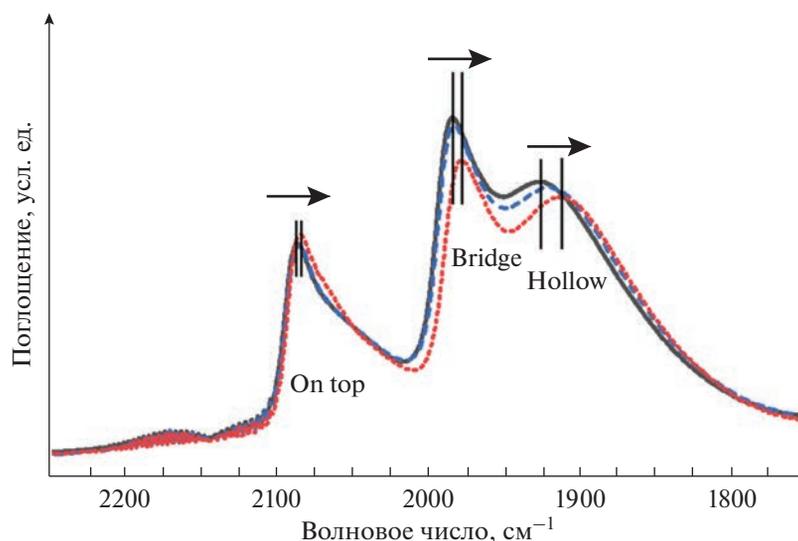
Палладий известен своей способностью поглощать водород, молекулы которого диссоциируют на его поверхности, после чего образовавшийся атомарный водород занимает преимущественно октаэдрические междоузлия кристаллической ГЦК-решетки палладия. Данный эффект наблюдается как для массивных, так и для наноразмерных образцов палладия [44, 45]. Образующаяся в наночастицах палладия гидридная фаза влияет на каталитические свойства материала в связи с изменением его электронной подсистемы из-за внедрения водорода [5, 9, 18, 46]. Естественно ожидать, что и тонкая структура DRIFTS-спектров, в частности форма пиков и точные значения их положений, должна претерпевать изменения.

На рис. 1 приведена часть DRIFTS-спектра, соответствующая области колебаний С–О-связи молекулы монооксида углерода, адсорбированной на поверхности палладия. Спектры получены при различных парциальных давлениях водорода и неизменном общем давлении воздействующей на образец газовой смеси CO/H<sub>2</sub>/He. В качестве вычитаемого фона использован спектр образца, зарегистрированный сразу после активации Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

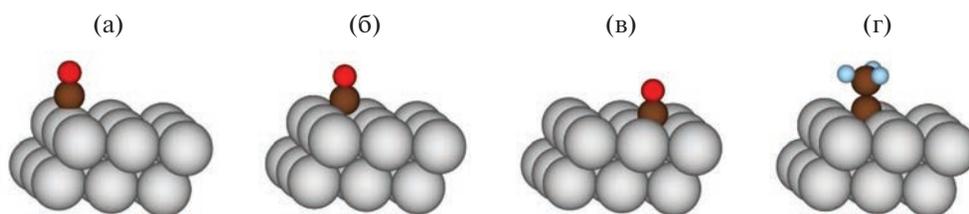
Простое сопоставление приведенных на рис. 1 спектров свидетельствует об изменении колебательных характеристик адсорбированных молекул CO при образовании гидридной фазы палладия в дополнение к исходной металлической. Из трех выраженных на каждом спектре пиков (*On Top*, *Bridge* и *Hollow*), традиционно ассоциируемых с тремя известными из литературы геометриями адсорбции CO на поверхности наночастиц палладия (рис. 2а–2в), *On Top* меньше всего сдвигает положение своего максимума, в то время как два других испытывают заметное смещение в красную область спектра. С другой стороны, интенсивность пиков *Bridge* и *Hollow* заметно падает, в то время как таковая *On Top* практически не меняется.

### *Влияние образования карбида палладия на частоту колебаний С–С-связи*

В ряде предыдущих работ мы сообщали об образовании карбида палладия в наночастицах палладия даже при температурах близких к комнатной вследствие взаимодействия с газовой фазой ацетилена [47, 48], этилена [15, 20] и их смесей с водородом [16, 49]. При адсорбции этих углеводородов на частицы палладия возможно формирование различных частиц и молекулярных фраг-



**Рис. 1.** Экспериментальные DRIFTS-спектры предварительно активированного металлического образца Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области колебаний связи C–O, измеренные в отсутствие водорода (сплошная черная кривая) и при парциальных давлениях водорода 20 (синий пунктир) и 900 (красные точки) мбар. Указаны известные из литературы обозначения пиков и выделены смещения их положений.



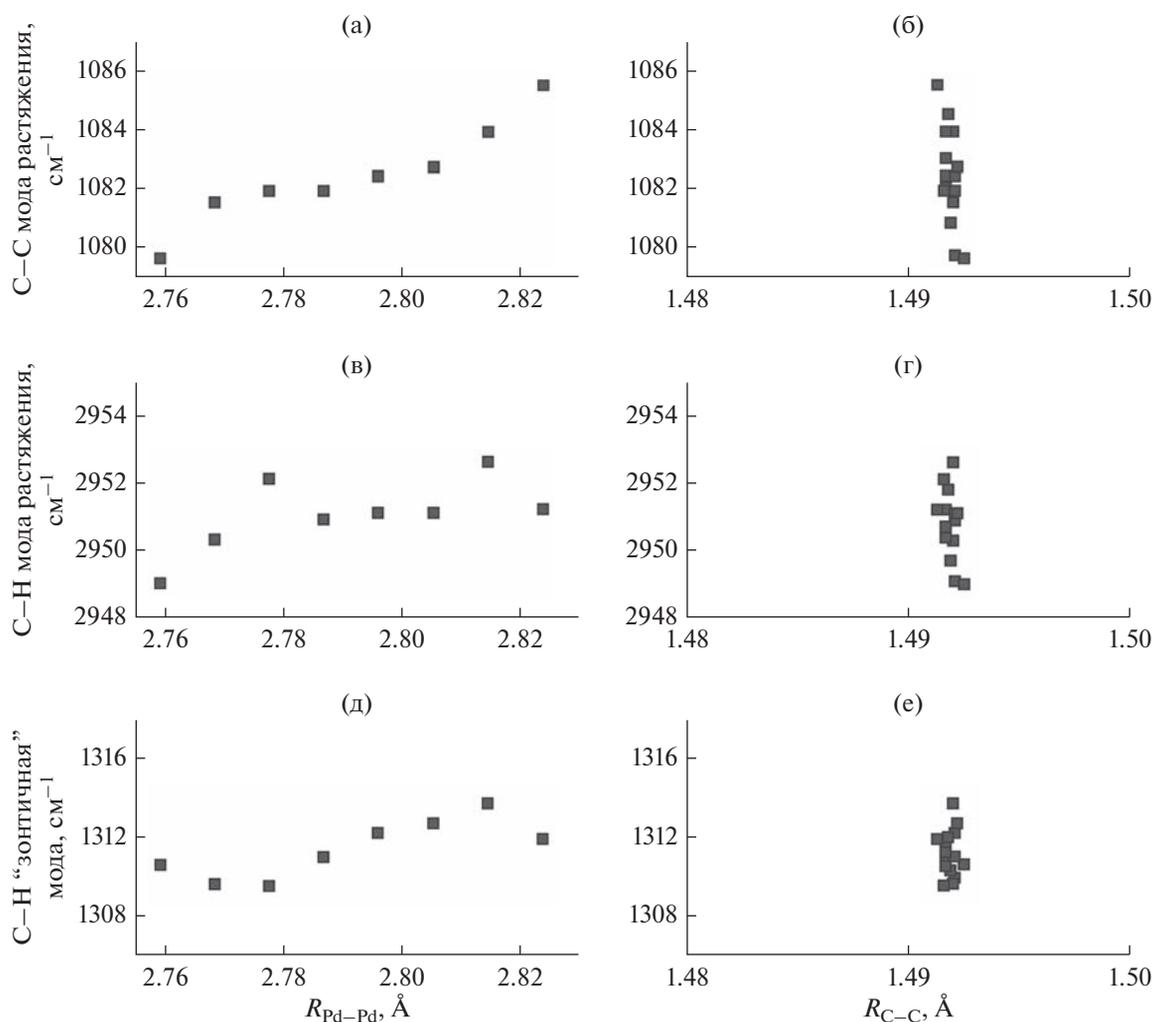
**Рис. 2.** Схематичное изображение рассматриваемых адсорбированных молекул: молекула CO (а–в) в трех возможных геометриях адсорбции (*On Top*, *Bridge* и *Hollow* соответственно) и молекула этилидена (г), адсорбированная в позиции *Hollow*.

ментов [6, 20]. На основе результатов изучения объемно-чувствительными методиками, основанными на рентгеновском излучении, которые обычно требуют применения синхротронного излучения, можно сделать вывод, что образование карбида палладия представляет собой объект, интересный для изучения методами DRIFTS в лабораторных условиях. Это мотивировало нас исследовать влияние формирования карбидной фазы на частоты колебаний адсорбированных на поверхности палладия молекул углеводородов.

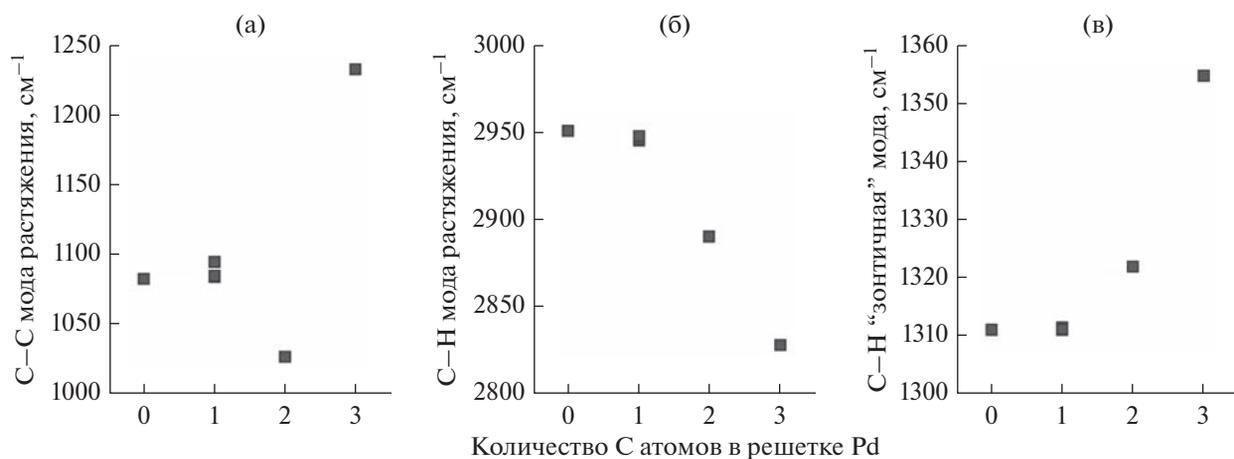
В качестве последнего для рассмотрения выбран адсорбированный этилиден (рис. 2г), возникающий при воздействии на катализатор этилена (например, в реакции гидрирования этилена), который примечателен тем, что в отличие от монооксида углерода, добавленного в качестве молекулы-зонда, является естественной частью системы. Этилен, с одной стороны, реагирует с наночастицами палладия с образованием примесной карбидной фазы, а с другой, формирует на поверхности катализатора промежуточные структуры,

включая этилиден, которые сами по себе могут выступить в роли молекул-зондов. Рис. 3 и 4 иллюстрируют обобщенные результаты исследования двух рассмотренных в рамках ТФП-моделирования факторов, влияющих на частоты колебаний молекул. Первый связан с изменением параметра решетки палладия вследствие присутствия карбидной фазы [15, 20], для моделирования вклада которого была проведена серия расчетов при варьировании межплоскостных расстояний вдоль направления (111). Таким образом, параметры треугольника, в центр которого адсорбируется этилиден (геометрия адсорбции *hollow*), не менялись. Тем не менее, четко прослеживается тренд как в значениях частот колебаний связей C–C и C–H, так и в таковых для “зонтичной” моды колебаний метильной группы, причем длина связи C–C была постоянной (рис. 3).

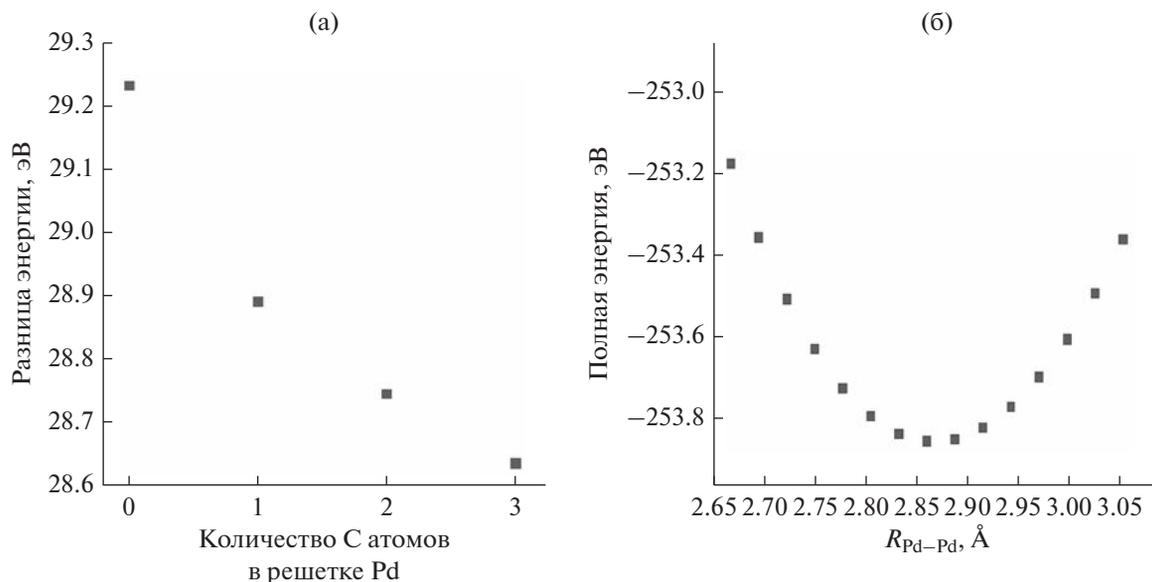
На следующем этапе рассмотрено влияние второго фактора. Для этого атомы углерода были помещены в октаэдрические пустоты ГЦК-решетки без изменения параметра самой решетки.



**Рис. 3.** Положения частот колебаний связей С–С (а, б) и С–Н (в, г) и “зонтичной” моды С–Н (д, е) в зависимости от межатомных расстояний Pd–Pd между ближайшими атомами в поверхностном и первом приповерхностном слоях (а, в, д) и от длины связи С–С (б, г, е) в молекуле этилидена.



**Рис. 4.** Положения частот колебаний связей С–С (а), С–Н (б) и “зонтичной” С–Н-моды метильной группы этилидена (в) в зависимости от числа атомов углерода, находящихся в непосредственной близости от адсорбированной молекулы этилидена.



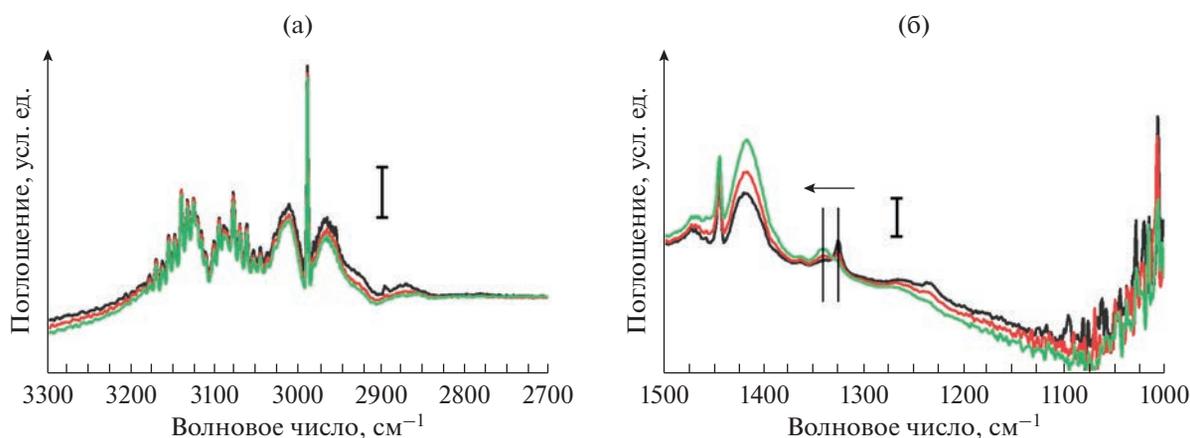
**Рис. 5.** Разница между энергией структуры без этилидена и энергией полной структуры при различном количестве внедренных в октаэдрические пустоты ГЦК-решетки палладия атомов углерода (а); полная энергия системы без внедренных атомов углерода как функция межатомных расстояний  $R_{\text{Pd-Pd}}$  (б).

Позиции атомов палладия не оптимизировались, оставаясь на тех же самых положениях, что и на предыдущем шаге, как в процессе геометрической оптимизации адсорбированных молекул, так и в ходе расчетов колебательных спектров. Очевидно, что добавление даже малых примесей атомов углерода приводит к сильному смещению характеристических частот колебаний молекул этилидена (рис. 4), существенно большему, чем то, что наблюдалось при варьировании параметров решетки.

Влияние внедрения углерода в структуру палладия на энергию адсорбции этилидена можно оценить из разности между энергией системы без адсорбированного этилидена и энергией полной системы как функции количества внедренных атомов углерода (рис. 5а). Такая стратегия позволяет исключить энергию взаимодействия внедренного углерода и палладия при рассмотрении результатов одноточечных расчетов для данных структур, однако полученная энергия не является энергией адсорбции, поскольку включает в себя энергию адсорбированного этилидена. Таким образом, имеют значение не абсолютные рассчитанные величины, а относительные изменения энергии как функция числа атомов углерода, внедренных в решетку палладия. Можно сделать вывод, что внедрение углерода делает адсорбцию этилидена более энергетически выгодной, что совпадает с результатами численного ТФП-моделирования адсорбции монооксида углерода в рамках иных моделей [50]. Влияние же изменения геометрических характеристик рассматриваемой суперячейки на энергию всей системы позволяет сделать

вывод об энергетической выгодности в рамках рассматриваемой модели больших, чем в кристаллической структуре, межатомных расстояний  $R_{\text{Pd-Pd}}$  (рис. 5б), что свидетельствует об адекватности модели и соотносимости результатов с аналогичными расчетами, использующими другие потенциалы и структурные модели [25, 43, 51, 52].

Для подтверждения вышеупомянутых теоретических результатов был проведен *in situ* DRIFTS-эксперимент с промышленным Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатором. Непрерывное воздействие потока этилена при комнатной температуре привело к постепенному переходу от изначальной металлической фазы активированного катализатора к карбидной фазе. Спектр активированного образца, снятый до воздействия этилена на катализатор, был использован в качестве фонового. На рис. 6 показаны две области DRIFTS-спектра после нормализации и вычитания фона, как описано выше. Стоит заметить, что интерпретация данных затруднена i) сильным вкладом газовой фазы этилена в спектр и ii) присутствием многих возможных промежуточных продуктов, образующихся в процессе адсорбции этилена на поверхности палладия, частоты которых особенно явно представлены в области C–H-колебаний. При этом газотворная фаза этилена доминирует в диапазоне частот менее 1100 см<sup>-1</sup>. В интервале 1400–1300 см<sup>-1</sup>, где ожидается наличие “зонтичной” моды метильной группы этилидена, наблюдается красное смещение наиболее интенсивного пика. Величина красного смещения пика находится в согласии с теоретическими расчетами. Данное явление —



**Рис. 6.** Два участка экспериментальных DRIFTS-спектров за вычетом фона, измеренных спустя 5 (черный), 10 (красный) и 30 (зеленый) мин воздействия потока этилена на активированный металлический катализатор Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, захватывающие области колебания C–H-моды (а) и метильной группы (б) этилидена.

ослабление пика с меньшей частотой при росте интенсивности нового пика с большим волновым числом — находится в полном согласии с широко известным свойством палладия существовать в разных фазах с разными параметрами решетки и разными концентрациями примесей. Особенно хорошо подобное поведение исследовано для гидридов палладия, однако похожие свойства демонстрируют и карбидные структуры [46].

Стоит заметить, что образование карбидной фазы палладия при воздействии этилена на катализатор может сопровождаться возникновением и гидридной фазы. Тем не менее, имеющиеся литературные данные дают возможность говорить о доминировании первого процесса над вторым, а проведенные прежде теоретические расчеты позволяют ожидать сложения вкладов присутствия обеих фаз на величину наблюдаемого в эксперименте красного смещения [15, 20].

Сравнение абсолютных значений частот, полученных в результате ТФП-симуляций и установленных экспериментально, в том числе в настоящей работе, свидетельствует о расхождении начальных положений пиков, которое может достигать 50 см<sup>-1</sup> [20, 25]. Объясняется это в первую очередь неучтенными эффектами влияния подложки и взаимодействия адсорбат–адсорбат как функции покрытия [43, 51]. Необходимо заметить адекватность выбора потенциала для описания подобного взаимодействия [52], а так же соотношение полученных результатов с расчетами, где моделью наночастицы выступает кластер [25, 43], причем обсуждаемая в данной работе структурная модель содержит периодические граничные условия вдоль осей *x* и *y* кристаллографической системы координат и, соответственно, включает взаимодействия адсорбатов на эквивалентных относительно трансляций вдоль *x* и *y* позициях (в

отличие от кластерных моделей), соответствуя низкому покрытию. Таким образом, использованная расчетная модель является неполной, но достаточной для обнаружения сходных с приведенными экспериментальными результатами трендов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расширение возможностей колебательной спектроскопии представляет немалый интерес, в особенности в области разработки количественных подходов *in situ* диагностики катализаторов. Большинство подобных исследований посвящено поиску связей между ИК-спектрами адсорбированных молекул СО и структурными параметрами наночастиц благородных металлов. Так, в [53] проведен анализ морфологии поверхности платинового катализатора по ИК-спектрам, а в [54] рассматривается корреляция частот колебаний СО и координационных чисел активных центров Pt. В настоящей же работе авторы исследуют возможность диагностики электронной подсистемы нанесенных катализаторов палладия.

Как показано на примере сдвига частоты колебаний связи С–О при адсорбции СО на поверхности чистых металлических частиц и гидроксида палладия, DRIFTS-спектроскопия может дать информацию о незначительных изменениях в электронной структуре палладия при образовании гидридной фазы. Известно, что водород в решетке палладия находится в ионизированном состоянии [55], что согласуется с наблюдаемым красным смещением частоты С–О-колебаний монооксида углерода.

Второй же пример демонстрирует интересный случай изменения во времени колебательных свойств одного из промежуточных участников реакции, что в свою очередь может быть исполь-

зовано для описания эволюции структуры катализатора без добавления в систему молекулы-зонда. Следует отметить, что и в металлической, и в карбидной фазах палладия атомы остаются в состоянии  $Pd^0$ , и максимальное отношение  $C : Pd$  не поднимается выше 0.13 даже при более высоких температурах [21]. Отсюда следует вывод о том, что обнаружить столь малые изменения существенно сложнее, чем различить активные центры  $Pd^{2+}$  и  $Pd^0$  посредством молекул-зондов. В этой связи заслуживают упоминания другие чувствительные к карбидной фазе палладия методы. В частности, в ряде работ можно найти случаи использования РФЭС для определения фазы PdC в палладиевом катализаторе при воздействии углеводородов [4, 9, 18, 56]. Встраивание углерода в подповерхностные слои палладия приводит к появлению дополнительного пика в спектре  $Pd3d_{5/2}$ , лежащем выше на 0.6 эВ относительно пика металлической фазы. Хотя большой прогресс достигнут в области применения *in situ* РФЭС при давлениях вплоть до десятков мбар [57], этот метод по-прежнему не входит в число широко распространенных. Также известно, что спектры EXAFS и XANES за *K*-краем поглощения Pd позволяют различить влияние примесей гидридной и карбидной фаз  $Pd^0$  катализатора [15, 20, 21]. Однако малость изменений в спектрах требует использования первопринципного моделирования или методов машинного обучения для извлечения информации о состояниях PdC и PdH [58–61]. Существенно больше информации могли бы предоставить аналогичные измерения за *L*- и *M*-краями Pd, а также Фурье-анализ EXAFS вплоть до 3-й координационной сферы, но в первом случае проведение эксперимента осложняется поглощением соответствующего мягкого излучения. Как и спектры XANES и РФЭС, DRIFTS-спектры чувствительны к перестроению электронной подсистемы атомов палладия, что и позволяет исследовать связь малых сдвигов частот колебаний адсорбатов и структурных параметров наночастиц. Тем не менее, нами не найдено никаких упоминаний о влиянии формирования карбидной или гидридной фаз на смещение подобных пиков.

Приводимые в настоящей работе результаты позволяют говорить о взаимосвязи структурных параметров наночастиц палладия, претерпевающих изменение вследствие образования примесных фаз, и тонкой структуры спектров колебаний адсорбированных молекул. Следовательно, методы колебательной спектроскопии, чувствительные к молекулам-зондам или даже интермедиятам, такие как описанная в экспериментальной части статьи ИКФС, могут выступать в роли *in situ* методик диагностики электронной системы катализатора в ходе реакции в ситуациях, когда затруднено применение других более сложных в ре-

ализации методик. Необходимо отметить, что в контексте рассмотренной ИКФС речь идет о применении последней как количественного, а не просто качественного инструмента в рамках диагностики нанесенных катализаторов в противовес традиционному подходу на основе метода “отпечатка пальца”. Крайне важной представляется возможность использования мод колебаний одного из адсорбируемых в ходе реакции соединений в качестве зонда электронной структуры, что позволяет исключить введение молекул-зондов, которые могут влиять на протекающие процессы.

Основываясь на экспериментальных и теоретических результатах, полученных в настоящей работе, мы можем заключить, что извлечение количественных данных из ИК-спектров, таких как концентрация карбидной примеси в палладии, потенциально возможно, однако осложнено множеством факторов, среди которых следует упомянуть температурные эффекты, конкурентную адсорбцию, эффекты покрытия и многие другие. Таким образом, необходимо проведение экспериментальных исследований хорошо известных систем при модельных условиях для выявления более точных зависимостей вида структура–спектр.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы обнаружили влияние карбидных и гидридных примесей в объеме решетки палладия на тонкую структуру колебательных мод, соответствующих адсорбированным на его поверхности углеводородным молекулам. Это явление было установлено теоретическими расчетами методом ТФП и подтверждено DRIFTS-экспериментами. На основании проведенных исследований можно сделать следующие важные выводы:

- 1) малые изменения позиций пиков в колебательных спектрах могут и должны анализироваться для получения дополнительной информации о структуре и электронной подсистеме катализатора;
- 2) реагирующие вещества способны выступать в роли молекул-зондов сами по себе.

Обнаруженные зависимости служат основанием для количественного подхода к анализу ИК-спектров, открывающего возможности для наблюдения за образованием карбидов и гидридов палладия в процессе реакций.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование проведено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1389 от 13.10.2021 г.).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bond G., Dowden D., Mackenzie N.* The selective hydrogenation of acetylene // *Trans. Faraday Soc.* 1958. V. 54. P. 1537.
2. *Borodziński A., Bond G.C.* Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts, Part 2: Steady-state kinetics and effects of palladium particle size, carbon monoxide, and promoters // *Catal. Rev.* 2008. V. 50. № 3. P. 379.
3. *Teschner D., Borsodi J., Kis Z., Szentmiklosi L., Revay Z., Knop-Gericke A., Schlögl R., Torres D., Sautet P.* Role of Hydrogen Species in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 5. P. 2293.
4. *Teschner D., Borsodi J., Wootsch A., Révay Z., Hävecker M., Knop-Gericke A., Jackson S.D., Schlögl R.* The Roles of Subsurface Carbonband Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation // *Science.* 2008. V. 320. № 5872. P. 86.
5. *Borodziński A., Bond G.C.* Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 1. Effect of changes to the catalyst during reaction // *Catal. Rev.* 2006. V. 48. № 2. P. 91.
6. *Molnár Á., Sárkány A., Varga M.* Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. V. 173. № 1. P. 185.
7. *Stahl S.S.* Palladium oxidase catalysis: selective oxidation of organic chemicals by direct dioxygen-coupled turnover // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. № 26. P. 3400.
8. *Grosso E., Lazzarini A., Carosso M., Bugaev A., Manzoli M., Pellegrini R., Lamberti C., Banerjee D., Longo A.* Dynamic behavior of Pd/P4VP catalyst during the aerobic oxidation of 2-propanol: A simultaneous SAXS/XAS/MS operando study // *ACS Catal.* 2018. V. 8. C. 6870.
9. *Armbrüster M., Behrens M., Cinquini F., Föttinger K., Grin Y., Haghofer A., Klötzer B., Knop-Gericke A., Lorenz H., Ota A., Penner S., Prinz J., Rameshan C., Révay Z., Rosenthal D., et al.* How to Control the Selectivity of Palladium-based Catalysts in Hydrogenation Reactions: The Role of Subsurface Chemistry // *ChemCatChem.* 2012. V. 4. № 8. P. 1048.
10. *Ma X., Chen M., Сунь Л., Фэн Х., Чжан Х., Се Ю.* Кинетика селективного гидрирования пирилозного бензина на катализаторе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 6. С. 714.
11. *Burch R., Loader P.K.* Investigation of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the combustion of methane at low concentrations // *Appl. Catal. B: Env.* 1994. V. 5. № 1–2. P. 149–164.
12. *Losch P., Huang W., Vozniuk O., Goodman E.D., Schmidt W., Cargnello M.* Modular Pd/Zeolite Composites Demonstrating the Key Role of Support Hydrophobic/Hydrophilic Character in Methane Catalytic Combustion // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 6. P. 4742.
13. *Ma J., Lou Y., Cai Y., Zhao Z., Wang L., Zhan W., Guo Y., Guo Y.* The relationship between the chemical state of Pd species and the catalytic activity for methane combustion on Pd/CeO<sub>2</sub> // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. № 10. P. 2567.
14. *Padilla J.M., Del Angel G., Navarrete J.* Improved Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce catalysts for benzene combustion // *Catal. Today.* 2008. V. 133–135. P. 541.
15. *Skorynina A.A., Tereshchenko A.A., Usoltsev O.A., Bugaev A.L., Lomachenko K.A., Guda A.A., Groppo E., Pellegrini R., Lamberti C., Soldatov A.V.* Time-dependent carbide phase formation in palladium nanoparticles // *Radiat. Phys. Chem.* 2020. V. 175. P. 108079.
16. *Bugaev A.L., Guda A.A., Pankin I.A., Groppo E., Pellegrini R., Longo A., Soldatov A.V., Lamberti C.* The role of palladium carbides in the catalytic hydrogenation of ethylene over supported palladium nanoparticles // *Catal. Today.* 2019. V. 336. P. 40.
17. *Bugaev A.L., Zabilskiy M., Skorynina A.A., Usoltsev O.A., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A.* In situ formation of surface and bulk oxides in small palladium nanoparticles // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 86. P. 13097.
18. *Bennett P.A., Fuggle J.C.* Electronic structure and surface kinetics of palladium hydride studied with x-ray photoelectron spectroscopy and electron-energy-loss spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 1982. V. 26. № 11. P. 6030.
19. *Guda A.A., Guda S.A., Lomachenko K.A., Soldatov M.A., Pankin I.A., Soldatov A.V., Braglia L., Bugaev A.L., Martini A., Signorile M., Groppo E., Piovano A., Borfecchia E., Lamberti C.* Quantitative structural determination of active sites from in situ and operando XANES spectra: From standard ab initio simulations to chemometric and machine learning approaches // *Catal. Today.* 2019. V. 336. P. 3.
20. *Usoltsev O.A., Pnevskaya A.Y., Kamyshova E.G., Tereshchenko A.A., Skorynina A.A., Zhang W., Yao T., Bugaev A.L., Soldatov A.V.* Dehydrogenation of ethylene on supported palladium nanoparticles: A double view from metal and hydrocarbon sides // *Nanomater.* 2020. V. 10. № 9. P. 1643.
21. *Bugaev A.L., Guda A.A., Lazzarini A., Lomachenko K.A., Groppo E., Pellegrini R., Piovano A., Emerich H., Soldatov A.V., Bugaev L.A., Dmitriev V.P., van Bokhoven J.A., Lamberti C.* In situ formation of hydrides and carbides in palladium catalyst: when XANES is better than EXAFS and XRD // *Catal. Today.* 2017. V. 283. P. 119.
22. *Avery N.R.* Infrared spectra of olefins adsorbed on silica supported palladium // *J. Catal.* 1970. V. 19. № 1. P. 15.
23. *Устюгов А.В., Корынаева В.В., Обейдат З.З., Путин А.Ю., Шварц А.Л., Брук Л.Г.* Сравнение активности Pd(0) и Pd(I) в низкотемпературном окислении оксида углерода на катализаторе Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Кинетика и Катализ.* 2022. Т. 63. № 2. С. 258.
24. *Zhang Y., Cai Y., Guo Y., Wang H., Wang L., Lou Y., Guo Y., Lu G., Wang Y.* The effects of the Pd chemical state on the activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in CO oxidation // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. № 11. P. 3973.
25. *Aleksandrov H.A., Neyman K.M., Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N.* Can the state of platinum species be unambiguously determined by the stretching frequency of an

- adsorbed CO probe molecule? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 32. P. 22108.
26. *Tillekaratne A., Simonovis J.P., Zaera F.* Ethylene hydrogenation catalysis on Pt(111) single-crystal surfaces studied by using mass spectrometry and in situ infrared absorption spectroscopy // *Surf. Sci.* 2016. V. 652. P. 134.
  27. *Zaera F.* New advances in the use of infrared absorption spectroscopy for the characterization of heterogeneous catalytic reactions // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 22. P. 7624.
  28. *Zaera F., Janssens T.V.W., Öfner H.* Reflection absorption infrared spectroscopy and kinetic studies of the reactivity of ethylene on Pt(111) surfaces // *Surf. Sci.* 1996. V. 368. № 1–3. P. 371.
  29. *Agostini G., Groppo E., Piovano A., Pellegrini R., Leofanti G., Lamberti C.* Preparation of supported Pd catalysts: from the Pd precursor solution to the deposited Pd<sup>2+</sup> phase // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 13. C. 11204.
  30. *Pnevskaya A.Y., Bugaev A.L., Tereshchenko A.A., Soldatov A.V.* Experimental and theoretical investigation of ethylene and 1-MCP binding sites in HKUST-1 metal-organic framework // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. № 40. P. 22295.
  31. *Perdew J.P.* Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. № 16. P. 1665.
  32. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. P. 15.
  33. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
  34. *Paier J., Hirschl R., Marsman M., Kresse G.* The Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 23. P. 234102.
  35. *Paier J., Marsman M., Hummer K., Kresse G., Gerber I.C., Angyan J.G.* Screened hybrid density functionals applied to solids // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 15. P. 154709.
  36. *Evarestov R.A., Smirnov V.P.* Modification of the Monkhorst-Pack special points meshes in the Brillouin zone for density functional theory and Hartree-Fock calculations // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. № 23. P. 233101.
  37. *Pack J.D., Monkhorst H.J.* Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 16. № 4. P. 1748.
  38. *Shewchuk J.R.* An introduction to the conjugate gradient method without the agonizing pain / In Book: An introduction to the conjugate gradient method without the agonizing pain. Carnegie-Mellon University, Department of Computer Science, 1994.
  39. *Steihaug T.* The conjugate gradient method and trust regions in large scale optimization // *SIAM J. Numer. Anal.* 1983. V. 20. № 3. P. 626.
  40. *Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Pankin I.A., Rusalev Y.V., Emerich H., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A., Lamberti C.* Palladium carbide and hydride formation in the bulk and at the surface of palladium nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. № 22. P. 12029.
  41. *Szanyi J., Kuhn W., Goodman D.* CO adsorption on Pd(111) and Pd(100): Low and high pressure correlations // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 1993. V. 11. P. 1969.
  42. *Tereshchenko A., Guda A., Polyakov V., Rusalev Y., Butova V., Soldatov A.* Pd nanoparticle growth monitored by DRIFT spectroscopy of adsorbed CO // *Analyst.* 2020. V. 145. № 23. P. 7534.
  43. *Zeinalipour-Yazdi C.D., Willock D.J., Thomas L., Wilson K., Lee A.F.* CO adsorption over Pd nanoparticles: A general framework for IR simulations on nanoparticles // *Surf. Sci.* 2016. V. 646. P. 210.
  44. *Bugaev A.L., Guda A.A., Lomachenko K.A., Shapovalov V.V., Lazzarini A., Vitillo J.G., Bugaev L.A., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A., Lamberti C.* Core-Shell Structure of Palladium Hydride Nanoparticles Revealed by Combined X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 33. P. 18202.
  45. *Setayandeh S.S., Gould T., Vaez A., McLennan K., Armanet N., Gray E.* First-principles study of the atomic volume of hydrogen in palladium // *J. Alloys Compnd.* 2021. V. 864. C. 158713.
  46. *Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Brunelli M., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J.* Hydrogenation of ethylene over palladium: Evolution of the catalyst structure by operando synchrotron-based techniques // *Faraday Discuss.* 2021. V. 229. P. 197.
  47. *Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Lazzarini A., Lomachenko K.A., Guda A.A., Pellegrini R., Carosso M., Vitillo J.G., Groppo E., van Bokhoven J.A., Soldatov A.V., Lamberti C.* Time-resolved operando studies of carbon supported Pd nanoparticles under hydrogenation reactions by X-ray diffraction and absorption // *Faraday Discuss.* 2018. V. 208. P. 187.
  48. *Bugaev A.L., Guda A.A., Lomachenko K.A., Kamysheva E.G., Soldatov M.A., Kaur G., Øien-Ødegaard S., Braglia L., Lazzarini A., Manzoli M., Bordiga S., Olsbye U., Lillerud K.P., Soldatov A.V., Lamberti C.* Operando study of palladium nanoparticles inside UiO-67 MOF for catalytic hydrogenation of hydrocarbons // *Faraday Discuss.* 2018. V. 208. P. 287.
  49. *Bugaev A.L., Guda A.A., Pankin I.A., Groppo E., Pellegrini R., Longo A., Soldatov A.V., Lamberti C.* Operando X-ray absorption spectra and mass spectrometry data during hydrogenation of ethylene over palladium nanoparticles // *Data Brief.* 2019. V. 24. P. 103954.
  50. *Yudanov I.V., Neyman K.M., Rösch N.* Density functional study of Pd nanoparticles with subsurface impurities of light element atoms // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. № 1. P. 116.
  51. *Mason S.E., Grinberg I., Rappe A.M.* Adsorbate-Adsorbate Interactions and Chemisorption at Different Coverages Studied by Accurate ab initio Calculations: CO on Transition Metal Surfaces // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 8. P. 3816.
  52. *Tereshchenko A., Pashkov D., Guda A., Guda S., Rusalev Y., Soldatov A.* Adsorption Sites on Pd Nanoparticles Un-

- raveled by Machine-Learning Potential with Adaptive Sampling // *Molecules*. 2022. V. 27. № 2. P. 357.
53. *Lansford J.L., Vlachos D.G.* Infrared spectroscopy data- and physics-driven machine learning for characterizing surface microstructure of complex materials // *Nature Commun.* 2020. V. 11. № 1. P. 1513.
  54. *Kappers M.J., van der Maas J.H.* Correlation between CO frequency and Pt coordination number. A DRIFT study on supported Pt catalysts // *Catal. Lett.* 1991. V. 10. № 5. P. 365.
  55. *Коротеев Ю.М., Гимранова О.В., Чернов И.П.* Миграция водорода в палладии: расчеты из первых принципов // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53. № 5. С. 842.
  56. *Teschner D., Revay Z., Borsodi J., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Milroy D., Jackson S.D., Torres D., Sautet P.* Understanding palladium hydrogenation catalysts: when the nature of the reactive molecule controls the nature of the catalyst active phase // *Angew. Chem. Int. Edition*. 2008. V. 47. № 48. P. 9274.
  57. *Lee A.F., Naughton J.N., Liu Z., Wilson K.* High-pressure XPS of crotyl alcohol selective oxidation over metallic and oxidized Pd(111) // *ACS Catal.* 2012. V. 2. № 11. P. 2235.
  58. *Usoltsev O.A., Bugaev A.L., Guda A.A., Guda S.A., Soldatov A.V.* How much structural information could be extracted from XANES spectra for palladium hydride and carbide nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09420>
  59. *Meza Ramirez C.A., Greenop M., Ashton L., Rehman I.U.* Applications of machine learning in spectroscopy // *Appl. Spectr. Rev.* 2021. V. 56. № 8–10. P. 733.
  60. *Guda A.A., Guda S.A., Martini A., Kravtsova A.N., Algasov A., Bugaev A., Kubrin S.P., Guda L.V., Šot P., van Bokhoven J.A., Copéret C., Soldatov A.V.* Understanding X-ray absorption spectra by means of descriptors and machine learning algorithms // *NPJ Comput. Mater.* 2021. V. 7. № 1. P. 203.
  61. *Martini A., Guda S.A., Guda A.A., Smolentsev G., Algasov A., Usoltsev O., Soldatov M.A., Bugaev A., Rusalev Y., Lamberti C., Soldatov A.V.* PyFitit: The software for quantitative analysis of XANES spectra using machine-learning algorithms // *Comput. Phys. Commun.* 2020. V. 250. P. 107064.

## Effect of the Hydride and Carbide Phases of Palladium Nanoparticles on the Vibration Frequencies of Adsorbed Surface Molecules

O. A. Usoltsev<sup>1</sup>\*, B. O. Protsenko, A. Yu. Pnevskaya<sup>1</sup>, A. N. Bulgakov<sup>1</sup>, and A. L. Bugaev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *The Smart Materials Research Institute of the Southern Federal University, Sladkova, 178/24, Rostov-on-Don, 344090 Russian Federation*

\*e-mail: oleg-usol@yandex.ru

Palladium-based materials, including nanoparticles, are widely used in the petrochemical, pharmaceutical, automotive, and other industries. The hydride, carbide, and oxide phases of palladium formed during the hydrogenation or oxidation reactions of hydrocarbons significantly affect the catalytic properties of the catalyst. Based on theoretical calculations performed by the density functional theory (DFT) method, the effect of Pd–Pd interatomic distances and the presence of carbon atoms occupying octahedral voids in the *fcc* lattice of palladium on the vibrational frequencies of adsorbed hydrocarbons represented by ethylidene is shown. Theoretical research is supported by experimental data of infrared (IR) diffuse reflectance spectroscopy (DRIFTS) collected *in situ* during the formation of carbide and hydride phases of palladium in commercial Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts under the influence of ethylene and hydrogen. The proposed approach can be used to develop new methods for IR spectra analysis leading to the quantitative diagnostics of structural changes in palladium during various catalytic reactions in the *in situ* mode.

**Keywords:** IR, DRIFTS, TFP, palladium carbide, palladium hydride

УДК 577.154.2+542.952+579.22

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОД-СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПЫТАНИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

© 2023 г. Г. А. Коваленко<sup>а</sup>, \*, Л. В. Перминова<sup>а</sup>, В. В. Гойдин<sup>а</sup>,  
А. В. Заворин<sup>а</sup>, С. И. Мосеенков<sup>а</sup>, В. Л. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: galina@catalysis.ru

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 01.11.2022 г.

Принята к публикации 03.11.2022 г.

Композитные углерод-силикатные материалы (КУСМ), различающиеся содержанием углеродного и силикатного компонентов, были получены с участием двух предшественников диоксида кремния (силиказоля и силана) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). На начальной стадии получения КУСМ методом 1 использовали пропитку по влагоемкости тонкодисперсного порошка МУНТ силиказолом, методом 2 – обработку МУНТ тетраэтоксисиланом с последующим гидролизом и поликонденсацией. Содержание диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в композитах варьировали от 3 до 60 мас. %. После сушки и соответствующей термообработки при 250–350°C композитные материалы были исследованы различными физико-химическими методами: азотная порометрия, электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный анализ, термогравиметрический анализ. Были обнаружены существенные различия параметров в зависимости от химического состава КУСМ, в том числе текстурных характеристик. Так, при увеличении содержания  $\text{SiO}_2$  удельная поверхность композитных материалов увеличивалась (в 2 раза), на кривых распределения по диаметрам пор наблюдались максимумы (при 20–40 нм). Композитные материалы исследовали в качестве носителей-адсорбентов для приготовления гетерогенных биокатализаторов (БК) низкотемпературного синтеза сложных эфиров, активным компонентом в которых была липаза, иммобилизованная исключительно на углеродной поверхности нанотрубок. При уменьшении содержания МУНТ в полученных композитных материалах ферментативная активность и операционная стабильность БК, измеренные в реакции этерификации гептановой кислоты ( $\text{C}_7$ ) бутанолом ( $\text{C}_4$ ), монотонно уменьшались, достигая 2–8-кратного падения активности при максимальном содержании  $\text{SiO}_2$  (58 мас. %).

**Ключевые слова:** углерод-силикатные композиты, многостенные углеродные нанотрубки, адсорбция липазы, биокатализаторы, этерификация

**DOI:** 10.31857/S045388112302003X, **EDN:** GMZZIH

### ВВЕДЕНИЕ

Успехи в технологии синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) с контролируруемыми параметрами (симметрия, диаметр, длина) в полупромышлен-

ных масштабах позволили перейти к практическому использованию УНТ, а именно, получению композитов с различным химическим составом и заданными свойствами. Композитные углерод-силикатные материалы (КУСМ) являются основой для производства радиационно-стойких материалов, применяемых в экстремальных условиях (космос, атомная энергетика), а также используются в наноэлектронике, сенсорике, энергетике, изучаются как материалы для литий-ионных батарей и супер-конденсаторов [1–7]. Следует отметить, что КУСМ, сочетающие в себе физико-химические свойства составляющих материал компонентов, таких как гидрофобность углерода и гидрофильность силикагеля, представляют практический

**Сокращения и обозначения:** УНТ – углеродные нанотрубки; МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки; МУНТ<sub>окс</sub> – окисленные многостенные углеродные нанотрубки; КУСМ – композитные углерод-силикатные материалы, в состав которых входят МУНТ; КУСМ<sub>окс</sub> – композитные углерод-силикатные материалы, в состав которых входят МУНТ<sub>окс</sub>; БК – биокатализатор; СЭ – сложный эфир; ЖК – жирная кислота; ФАС – ферментативно-активная субстанция; АП – азотная порометрия; ТА – термический анализ; РФА – рентгено-флуоресцентный анализ; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

интерес как носители и адсорбенты при осуществлении адсорбционных процессов очистки, разделения и обогащения [8, 9].

Ранее авторы настоящей работы проводили исследования в области получения и практического применения композитных углерод-силикатных материалов в гетерогенном биокатализе. Для иммобилизации различных ферментативно-активных субстанций (ФАС) и приготовления гетерогенных биокатализаторов (БК) разработаны следующие методы получения КУСМ: 1) синтез углеродных отложений (пиро- и филаментарного углерода) путем высокотемпературного пиролиза алканов на нанесенных Ni-, Co-катализаторах [10]; 2) механическое смешение ФАС с желеобразным кремнегелем и наноструктурированными углеродными материалами – нанотрубками, наносферами – с последующим низкотемпературным высушиванием образовавшейся однородной массы [11–13]. В методе 2 происходило одновременное включение (замуровывание) в силикатную матрицу  $\text{SiO}_2$ -ксерогеля следующих компонентов БК: i) ФАС в виде целых, частично или полностью разрушенных бактериальных клеток, ii) наноструктурированного углерода, iii) необходимых функциональных соединений в виде активаторов ферментов, влагоудерживающих агентов. Приготовленные таким методом гетерогенные биокатализаторы проявляли ферментативную активность и обладали высокой стабильностью в операционных условиях биоконверсии соответствующих субстратов-реагентов. Например, биокатализаторы, полученные путем замуровывания лизатов рекомбинантной кишечной палочки *E. coli* в углерод-силикатные композиты, обладали активностью термостабильной липазы из *Thermomyces lanuginosus* и были исследованы в процессах гидролиза и переэтерификации триглицеридов растительных масел [13, 14].

Липазы (гидролазы эфиров глицерина, К.Ф. 3.1.1.3) катализируют как прямые (гидролиз триглицеридов), так и обратные (синтез эфиров) реакции, причем последние, включая переэтерификацию, протекают в неводных средах, где содержание воды не превышает 1 об. %. Коммерческие гетерогенные биокатализаторы марки Lipozyme® производства компания “NOVO” (novozymes.com) применяют в промышленных процессах переэтерификации масложировых смесей, проходящих при повышенных температурах (60–80°C). Переэтерифицированные продукты обладают заданными органолептическими и физико-химическими свойствами (регулируемыми температурой плавления, пластичностью, консистенцией, сливочным вкусом) и не содержат нежелательных транс-изомеров жирных кислот. Данные продукты как

ценные пищевые ингредиенты используют для получения спредов и маргаринов, а также заменителей дорогостоящих компонентов, таких как масло какао и молочные жиры. В последние десятилетия гетерогенные биокатализаторы, приготовленные иммобилизацией липазы на различных носителях, интенсивно исследуются в “зеленых” процессах органического синтеза [15–18], протекающих в очень мягких условиях (20–50°C, 1 бар) и вполне успешно конкурирующих с химическими, такими как: i) получение метиловых (этиловых) эфиров жирных кислот (ЖК), входящих в состав растительных масел и отработанных кулинарных жиров (отходов), для производства биодизеля путем ферментативного метанолиза (реже этанолиза) триглицеридов; ii) синтез разнообразных сложных эфиров (СЭ) путем этерификации ЖК. Известно, что СЭ имеют значительный спрос на рынке ароматизаторов, смягчающих и поверхностно-активных веществ, эмульгаторов для пищевой и косметической промышленности.

Ранее авторы настоящей работы проводили систематические исследования БК, приготовленных путем адсорбции рекомбинантной липазы из *T. lanuginosus* на неорганических носителях различной химической природы – силикатной и углеродной, а также изучили процессы ферментативного синтеза сложных эфиров монокарбоновых насыщенных кислот и алифатических спиртов, в том числе диолов, включая выбор органического растворителя для реакционной среды [19–23].

В представленной работе были разработаны новые методы получения композитных углерод-силикатных материалов путем “декорирования” многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), в том числе окисленных (МУНТ<sub>окс</sub>), диоксидом кремния. Первый метод (**метод 1**) заключался в пропитке по влагоемкости углеродных нанотрубок растворами силиказоля; второй (**метод 2**) – в обработке окисленных углеродных нанотрубок тетраэтоксисиланом в ацетоне с последующей его поликонденсацией. После соответствующей термообработки синтезированные КУСМ были изучены различными физико-химическими методами, включая азотную порометрию, электронную микроскопию, рентгено-флуоресцентный анализ, термогравиметрический анализ. Полученные композиты различного химического состава были исследованы как носители-адсорбенты для приготовления гетерогенных биокатализаторов низкотемпературного ферментативного синтеза сложного эфира – бутил гептаноата, в среде органического растворителя (гексана). Изучены каталитические свойства адсорбированной на КУСМ липазы *Pichia/lip*, такие как ферментативная активность и операционная стабильность, в зависи-

мости от содержания  $\text{SiO}_2$  в углерод-силикатных композитах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Многостенные углеродные нанотрубки были получены в реакторе с псевдоожженным слоем путем пиролиза этилена на нанесенном катализаторе  $\text{Fe:Co/CaCO}_3$ , как описано в [24]. Окисление исходных МУНТ проводили кипячением в концентрированной азотной кислоте в течение 1 ч. После окисления углеродные нанотрубки промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН. Влагоемкость порошков МУНТ и МУНТ<sub>окс</sub> определяли путем добавления дистиллированной воды из микробюретки до полного их увлажнения. Влагоемкость мелкодисперсных углеродных нанотрубок составила  $6.7 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Композитные углерод-силикатные материалы готовили двумя методами, в которых использовали разные предшественники диоксида кремния для “декорирования” углеродных нанотрубок.

**Метод 1.** Кремнезоль (силиказоль, гидрозоль диоксида кремния) коммерческой марки Лейксил® 15-А был приобретен в компании “Компас”, Россия (<http://compass-kazan.ru/leyksil15.php>). Были определены его основные характеристики: концентрация сухих веществ (диоксида кремния) — 18.8 мас. %, плотность —  $1.12 \text{ г}/\text{см}^3$ , рН 9–10. Для получения пропиточных растворов с различными концентрациями диоксида кремния продукт Лейксил® разбавляли дистиллированной водой. Навески МУНТ и МУНТ<sub>окс</sub> (по 0.5 или 1.0 г) равномерно по каплям пропитывали по влагоемкости растворами кремнезоля (по 3.3 или 6.7 мл) с различной концентрацией диоксида кремния. Пропитанные МУНТ дополнительно выдерживали в течение 1 ч в закрытой чашке Петри, затем сушили до суховоздушного состояния при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 1 сут. Высушенные порошки композитных материалов прессовали на лабораторном прессе (“CARVER”, США) с последующим фракционированием на ситах для отделения пылевой мелкодисперсной фракции и получения гранул размером 0.1–0.2 мм. Гранулы прокаливали в атмосфере аргона при  $350^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Расчетное содержание  $\text{SiO}_2$  в композитах варьировали от 5.7 до 55.8 мас. %.

**Метод 2.** Окисленные углеродные нанотрубки (МУНТ<sub>окс</sub>) сушили при  $110^\circ\text{C}$  не менее 1 сут. Высушенные МУНТ<sub>окс</sub> в количестве 0.87, 0.92 и 0.99 г заливали 200.0 мл “сухого” ацетона, хранящегося над прокаленным сульфатом магния, и обрабатывали ультразвуком (УЗ) на приборе УЗТА-0.422-ОМ (ООО “Центр ультразвуковых технологий”, Россия) в течение 30 мин на удельной мощности

2 кВт/л. К приготовленной суспензии прибавляли 0.048, 0.300 и 0.480 мл тетраэтоксисилана ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ,  $\rho = 0.933 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и дополнительно обрабатывали УЗ в течение 10 мин. Затем в суспензию вводили необходимое для гидролиза  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  количество воды (0.016, 0.100 и 0.140 мл соответственно) и снова подвергали воздействию УЗ в течение 30 мин. Добавляли 0.03 мл 10%-го раствора соляной кислоты, обрабатывали УЗ в течение 10 мин, после чего приливали 0.06 мл 15%-го раствора аммиака и снова обрабатывали УЗ 10 мин. Ацетон отгоняли на вакуумном ротационном испарителе при  $50^\circ\text{C}$ . Полученные композитные материалы сушили при  $105^\circ\text{C}$  в течение 1 сут. Высушенные материалы прокаливали в токе аргона при  $250^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Для измерения текстурных параметров носителей применяли метод азотной порометрии (АП) на оборудовании AutoPore 9200 и ASAP 2400 V3.07 (“Micromeritics Instrument Corporation”, США). Для проведения электронно-микроскопических исследований использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) JSM 6460 LV (“JEOL”, Япония) и просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения (ПЭМ) JSM 2010 (“JEOL”, Япония). Химический состав определяли следующими физико-химическими методами. Термический анализ образцов композитов осуществляли с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter (“NETZSCH”, Германия). Синхронный термический анализ заключается в совместном применении термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Аналитическими сигналами являются масса вещества (мг), ее изменение (%) и количество теплоты, поглощаемое образцом (мкВ) при линейном повышении температуры в заданном диапазоне. Углеродный компонент КУСМ в виде углеродных нанотрубок в атмосфере воздуха (21% кислорода) выгорал при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ ; в несгораемом остатке оставался диоксид кремния и компоненты катализатора (Fe, Co, Ca), содержание которых определяли методом РФА (менее 1 мас. %). Для исследования образцов методом ТА использовали открытые корундовые тигли (без крышек). Скорость подачи воздуха в камеру образца КУСМ составляла 30 мл/мин, в весовой блок сравнения пускали инертный газ (аргон) со скоростью 20 мл/мин. Образцы нагревали со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  от 20 до  $50^\circ\text{C}$  и выдерживали при данной температуре 40 мин. Далее проводили программируемый температурный нагрев со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $900^\circ\text{C}$ . Рентген-флуоресцентный анализ (РФА) композитов осуществляли на приборе ARL Perform’X (“Thermo Scientific”, США). Для этого навеску композита измельчали, сме-

шивали с инертным наполнителем (целлюлозой) и формировали таблетки, для которых регистрировали рентгеновский флуоресцентный спектр, содержащий информацию о составе исследуемого образца с погрешностью не более 16% относительно содержания кремния. Максимальное содержание Fe, Co и Ca в композитах составило 0.67, 0.13 и 0.08 мас. % соответственно.

Измерения удельного сопротивления полученных КУСМ проводили следующим образом. Навеску композитного материала, соответствующую объему 0.0858 см<sup>3</sup>, помещали в диэлектрическую цилиндрическую ячейку (обечайку), в которой верхний и нижний пуансоны площадью 0.385 см<sup>2</sup> сделаны из нержавеющей стали и выполняют роль токовых электродов. В стенки ячейки вмонтированы электроды для измерения падения напряжения в образце, расстояние между этими электродами составляет 7 мм. Образец помещали в ячейку и прессовали под давлением 100 МПа. Через образец пропускали постоянный ток величиной 20 мА и фиксировали падение напряжения вмонтированными в стенки электродами. Измеряли сопротивление и рассчитывали удельную электропроводность как величину, обратную сопротивлению (Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>).

Рекомбинантная липаза из *T. lanuginosus* (обознач. **rPichia/lip**) продуцировалась штаммом мелиотрофных дрожжей *Pichia pastoris* X-33, специально сконструированным с помощью генно-инженерных манипуляций, как описано в работе [25]. Для приготовления биокатализаторов использовали буферные растворы rPichia/lip (0.02 М фосфатный буфер, pH 7.0) с концентрацией белка 2.9 мг мл<sup>-1</sup>. Концентрацию белка в растворе измеряли методом [26] с помощью красителя Coomassie G-250 ("Sigma"). Растворы бычьего сывороточного альбумина ("Sigma") применяли для построения градуировочного графика.

Биокатализаторы (БК) с активностью липазы получали путем адсорбционной иммобилизации рекомбинантной липазы rPichia/lip на композитных углерод-силикатных материалах, для сравнения использовали исходные МУНТ (без SiO<sub>2</sub>). Биокатализаторы были приготовлены следующим образом. Порошок углеродных нанотрубок (МУНТ, МУНТ<sub>окс</sub>) и гранулы КУСМ заливали буферным раствором липазы (0.02 М фосфатный буфер, pH 7.0) в соотношении веса носителя (г) к объему раствора (мл), равном 1 : 50, и выдерживали в течение 1 сут при 20 ± 2°С и периодическом перемешивании. Затем раствор липазы декантировали, биокатализаторы многократно промывали буферным раствором, помещали на бумажный фильтр для удаления избытка воды и высушивали в течение 1–2 сут в условиях окружающей среды.

Величину адсорбции (мг/г) рассчитывали с учетом концентрации белка до адсорбции и после ее завершения.

Полученные биокатализаторы исследовали в реакции этерификации гептановой кислоты (субстрат S<sub>1</sub>) *n*-бутанолом (субстрат S<sub>2</sub>) при 22 ± 2°С, 1 бар; в качестве органического растворителя использовали гексан. Начальные концентрации S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> составляли 0.22 ± 0.03 и 0.50 ± 0.04 моль л<sup>-1</sup> соответственно. Навески БК массой 0.05 г заливали 3.0 мл раствора S<sub>1</sub> в гексане и определяли начальную концентрацию кислоты, затем в реакционную среду добавляли S<sub>2</sub> в двухкратном мольном избытке. Содержание биокатализаторов в реакционной среде составляло 1.8 мас. %. Начальную скорость реакции (мкмоль л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>) находили по линейному участку кинетической кривой убыви слабой органической кислоты (S<sub>1</sub>), концентрацию которой измеряли методом титриметрии с помощью этанольного раствора NaOH с известной молярностью (0.0256 ± 0.0006 моль л<sup>-1</sup>); качестве индикатора точки эквивалентности использовали фенолфталеин. Ферментативную активность биокатализаторов (ЕА<sup>1</sup>г<sup>-1</sup>) рассчитывали и выражали в единицах активности (ЕА) на 1 г сухого биокатализатора, принимая во внимание, что 1 ЕА имеет размерность мкмоль мин<sup>-1</sup>. Активность биокатализаторов измеряли в герметичных реакционных сосудах (виалах), продолжительность каждого реакционного цикла определялась временем достижения конверсии кислоты не ниже 85%. После окончания реакции реакционную смесь, содержащую сложный эфир, а также небольшое количество непрореагировавших субстратов S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>, декантировали. Биокатализаторы многократно промывали растворителем (гексаном), затем дополнительно выдерживали в этом же растворителе в течение не менее 20 ч. Следующий реакционный цикл проводили с отмытым биокатализатором в условиях, описанных выше. Следует отметить, что биокатализаторы, приготовленные на основе КУСМ, обладали выраженной гидрофильностью и более высоким насыпным весом и в отличие от тонкодисперсных МУНТ мгновенно осаждались на дно реактора после окончания реакции, легко отделялись путем декантации от реакционной среды, содержащей продукт – сложный эфир.

Все реагенты, включая субстраты липазы (гептановую кислоту и *n*-бутанол), а также гексан являлись реактивами российского производства.

Статистическую обработку результатов выполняли, используя критерий Стьюдента, с доверительной вероятностью 0.95; количество изме-

**Таблица 1.** Химический состав и текстурные параметры композитных углерод-силикатных материалов

Шифр композита- расчетное содержание SiO <sub>2</sub>	Содержание SiO <sub>2</sub> , мас. % (по результатам ТА)	Содержание SiO, мас. % (по результатам РФА)	Удельная поверхность S <sub>удБЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Объем пор V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор, нм
Углеродный компонент композитов – исходные МУНТ (С)					
МУНТ	0.3	0.15	132	0.38	11.5
КУСМ-11.2	11.4	10.9	199	1.72	34.7
КУСМ-17.3	20.9	18.0	211	1.51	28.6
КУСМ-24.0	29.4	20.4	213	1.31	24.7
КУСМ-38.7	42.1	29.4	235	1.00	17.4
КУСМ-55.8	58.3	38.0	270	0.63	9.2
Углеродный компонент – окисленные МУНТ <sub>окс</sub> (С <sub>окс</sub> )					
МУНТ <sub>окс</sub>	1.4	–	122	0.64	21.0
*КУС <sub>окс</sub> М-1.3	3.4	1.0	107	1.2	45.0
*КУС <sub>окс</sub> М-8.8	8.8	3.3	103	0.83	32.3
*КУС <sub>окс</sub> М-14.9	7.6	7.8	123	0.72	23.5
КУС <sub>окс</sub> М-11.2	12.9	–	147	0.84	23.0
КУС <sub>окс</sub> М-17.3	18.8	–	157	0.82	20.9
КУС <sub>окс</sub> М-24.0	25.4	–	169	0.80	19.0
КУС <sub>окс</sub> М-38.7	40.0	–	188	0.56	11.9
КУС <sub>окс</sub> М-55.8	58.5	–	250	0.45	7.0

\* Композиты получены методом 2 (из силана). Прочерки обозначают “нет данных” или “не определено”.

рений  $n = 3-6$ . Относительная ошибка не превышала 10% (минимум – 6%).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе были исследованы композитные углерод-силикатные материалы, полученные методами, в которых в качестве предшественников силикатной компоненты применяли либо кремнезоль (метод 1), либо силан (метод 2). Шифры образцов КУСМ (табл. 1, 2) были составлены следующим образом. Буквой С обозначен углеродный компонент (как углерод в таблице Менделеева): С – исходные МУНТ, С<sub>окс</sub> – окисленные МУНТ. Цифры (через дефис) обозначают расчетное содержание диоксида кремния в композите, исходя из начальных концентраций реагентов (силиказоля и силана), используемых для его получения как описано выше.

Кремнезоль (*синонимы*: силиказоль, гидрозоль диоксида кремния, коллоидный кремнезем, золь кремниевой кислоты) представляет собой коллоидный опалесцирующий раствор, состоящий из дисперсионной среды (воды) и дисперсной фазы, образованной мицеллами аморфного кремнезема [27]. Данные мицеллы являются сферическими полимерными частицами размером 6–15 нм и облада-

ют высокоразвитой поверхностью >200 м<sup>2</sup>/г (260–435 м<sup>2</sup>/г, <http://prom-steklo.ru>), на которой концентрация силанольных групп превышает 7 групп на 1 нм<sup>2</sup>. Эти функциональных группы (–Si–ОН) обладают слабокислыми свойствами и способны прочно удерживать вещества основного характера. При сушке кремнезоля и удалении из мицелл воды происходит поликонденсация поликремневой кислоты и рост наночастиц, затем образуется гель диоксида кремния. При нагревании до 200°C физически адсорбированная вода полностью удаляется, однако поверхность ксерогеля остается полностью гидроксильной и покрытой силанольными группами. При дальнейшем повышении температуры нагревания (>200°C) силанольные группы отщепляют воду с образованием силоксановых групп, и этот процесс заканчивается при 1000°C. При обработке кремнеземом дисперсных материалов (порошков) сначала формируется поверхностная полисилоксановая пленка, после термообработки – кремнеземное покрытие [27].

При гидролизе силанов, в том числе тетраэтоксисилана, под действием воды и/или водных растворов минеральных кислот (соляная, азотная) с последующей его поликонденсацией при щелочных значениях pH также образуется гидрозоль и

**Таблица 2.** Температуры выгорания углерода ( $T_C$ ) из композитных углерод-силикатных материалах (по данным термического анализа) и расчетное значение доли поверхности углеродного компонента по отношению к суммарной поверхности, измеренной методом азотной порометрии

Шифр композита- расчетное содержание SiO <sub>2</sub>	Содержание углеродного компонента, мас. %	$T_C$ , °C	$\Delta T_C$ , °C	Доля углеродной поверхности МУНТ в составе композитов, % от $S_{удБЭТ}$
Углеродный компонент композитов – исходные МУНТ (С)				
МУНТ	99.7	609	0	100
КУСМ-11.2	88.5	629	20	69
КУСМ-17.3	79.5	673	64	55
КУСМ-24.0	20.4	677	68	57
КУСМ-38.7	57.7	677	68	42
КУСМ-55.8	41.5	684	75	20
Углеродный компонент – окисленные МУНТ (C <sub>окс</sub> )				
МУНТ <sub>окс</sub>	98.6	631	0	100
*КУС <sub>окс</sub> М-1.3	96.5	652	21	100
*КУС <sub>окс</sub> М-8.8	91.0	677	46	37
*КУС <sub>окс</sub> М-14.9	92.3	643	12	75
КУС <sub>окс</sub> М-11.2	87.0	623	0	77
КУС <sub>окс</sub> М-17.3	81.1	630	0	62
КУС <sub>окс</sub> М-24.0	74.5	635	4	50
КУС <sub>окс</sub> М-38.7	59.9	652	21	41
КУС <sub>окс</sub> М-55.8	41.4	676	45	16

\* Углерод-силикатные композиты получены методом 2.

гидрогель диоксида кремния [28]. В настоящей работе процессы гидролиза и поликонденсации протекали в ацетоне в присутствии порошков окисленных МУНТ<sub>окс</sub>, на которых концентрация поверхностных СООН-групп составляла 2–3 группы на 1 нм<sup>2</sup> [29]. Предполагалось, что наличие слабых карбокси-групп обеспечивает закрепление молекулы силана на поверхности МУНТ<sub>окс</sub> и ее частичный гидролиз.

Термообработку композитных материалов после взаимодействия порошкообразных МУНТ либо с кремнеземом, либо с силаном проводили при 350 и 250 °C соответственно, что могло приводить к образованию полисилоксановой пленки на углеродных нанотрубках, как описано в [27], и получению КУСМ с варьруемым химическим составом.

#### Химический состав

Химический состав композитных углерод-силикатных материалов определяли методами ТА и РФА (табл. 1). Результаты термического анализа

показали, что содержание диоксида кремния в углерод-силикатных композитах, полученных методом 1 (из силиказоля), совпадало с расчетными значениями в пределах ошибки метода. Данные РФА занижали количество SiO<sub>2</sub> в композитах, при этом наиболее существенные различия (в ~1.5 раза) наблюдались для образцов, содержащих более 20 мас. % SiO<sub>2</sub> (табл. 1). Для композитов, полученных методом 2 (из силана), несоответствие расчетных значений с результатами физико-химических методов анализа (ТА и РФА) особенно значительно, что можно объяснить поликонденсацией силана не только на поверхности МУНТ, но и в объеме растворителя (ацетона). Выявленные различия могли также указывать на неоднородность лабораторных образцов КУСМ, поскольку масса одного образца превышала 1 г, тогда как для физико-химических методов анализа использовали навески исследуемых материалов весом менее 0.010 г. В дальнейшем в таблицах и рисунках приведены результаты измерений методом ТА как наиболее достоверные и воспроизводимые с меньшей погрешностью.

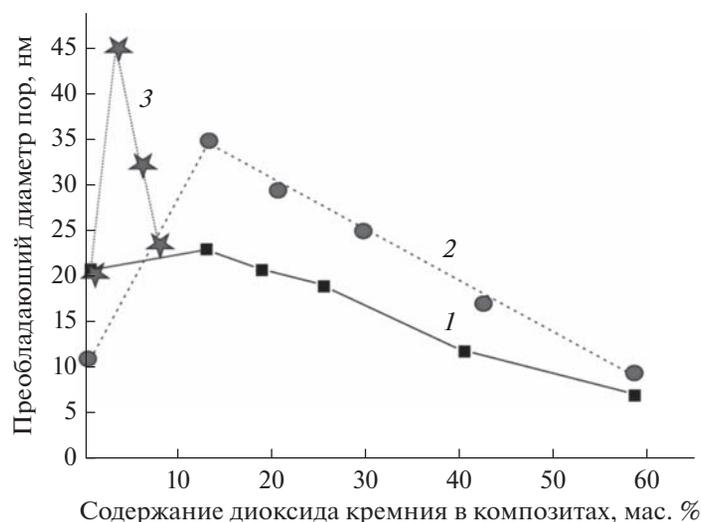


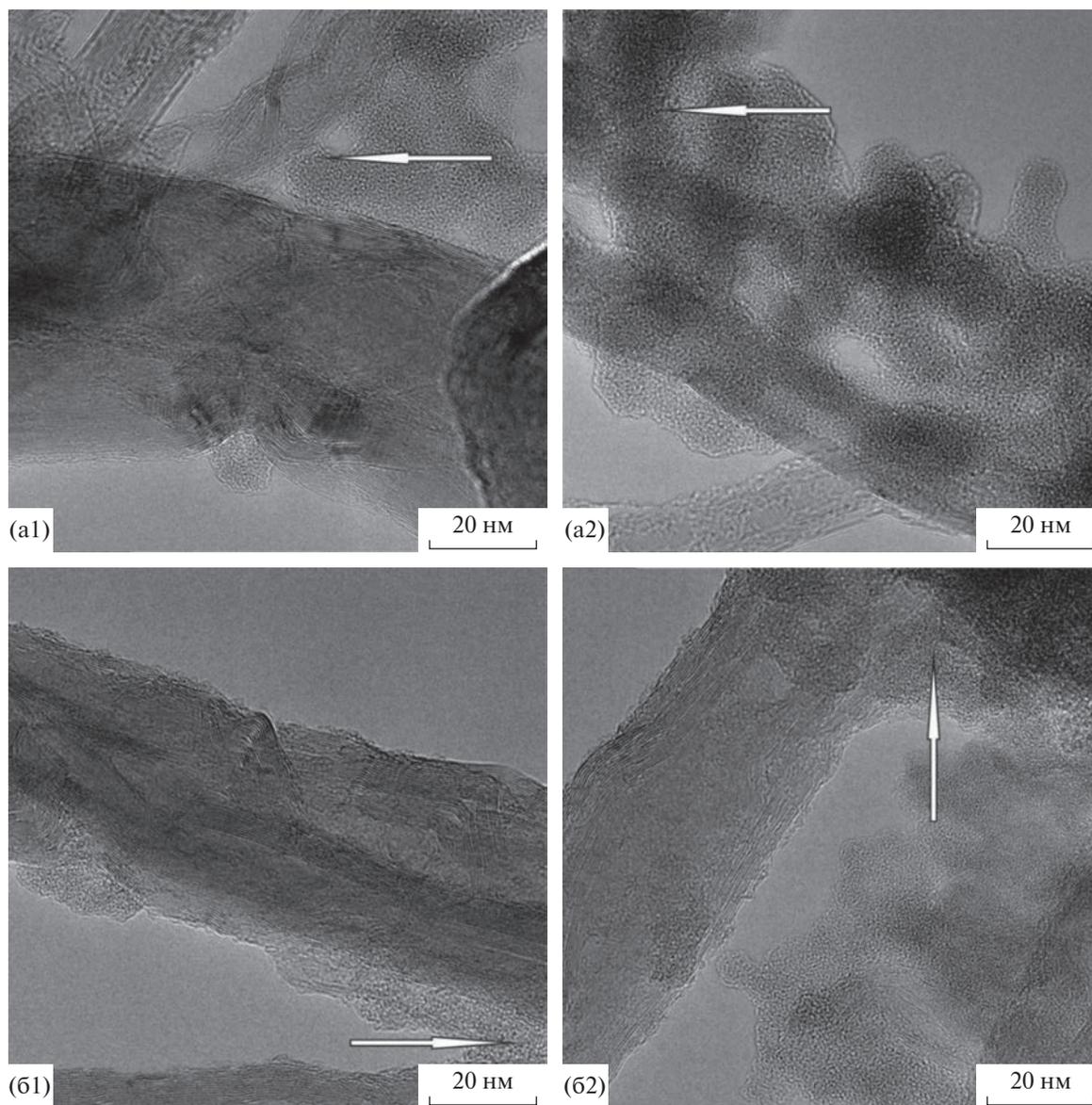
Рис. 1. Зависимость диаметра пор композитных углерод-силикатных материалов от содержания диоксида кремния и метода их получения: (1) – КУСМ<sub>окс</sub>М (метод 1), (2) – КУСМ (метод 1), (3) – КУСМ<sub>окс</sub>М (метод 2).

#### Физико-химические свойства композитных углерод-силикатных материалов

Методом азотной порометрии найдено, что, независимо от способа получения КУСМ (из силиказоля или силана), при увеличении содержания диоксида кремния в композитах величина удельной поверхности ( $S_{удБЭТ}$ ) монотонно возрастает (максимально в 2 раза), объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) уменьшается (табл. 1). По данным АП в текстуре композитов с углеродным компонентом на основе исходных МУНТ присутствуют микропоры, объем которых составляет  $0.002\text{--}0.009\text{ см}^3/\text{г}$  (менее 0.5% от  $V_{\Sigma}$ ), тогда как в текстуре композитов на основе окисленных МУНТ<sub>окс</sub> микропоры отсутствуют. Интересно, что на кривых зависимости диаметра пор от содержания SiO<sub>2</sub> наблюдаются максимумы (табл. 1, рис. 1), наиболее выраженные для композитов, полученных методом 1 с использованием исходных МУНТ (рис. 1, кривая 2), а также методом 2 (рис. 1, кривая 3). Их наличие авторы объясняют следующим образом. Сначала диоксид кремния преимущественно осаждается в наиболее узких порах, образованных в местах переплетения углеродных нанотрубок, что подтверждается ПЭМ-изображениями (рис. 2а, 2б). Из-за блокировки узких пор средний диаметр пор возрастает в  $\geq 2$  раза, тогда как величина удельной поверхности изменяется незначительно (максимально в 1.4 раза) (табл. 1). Затем в формировании пористой структуры принимает участие ксерогель диоксида кремния, образующийся при высушивании и прокаливании его аморфных отложений, как описано в [27]: диаметр пор уменьшается и, соответственно, увеличивается удельная поверхность (табл. 1).

По данным термического анализа температура выгорания углерода ( $T_C$ ), находящегося в составе композитных материалов, приготовленных на основе исходных и окисленных МУНТ методом 1, монотонно повышается при возрастании содержания SiO<sub>2</sub> (табл. 2). Сравнение результатов показало, что наибольшая разность в температурах выгорания углерода ( $\Delta T_C$ ) между образцами МУНТ (без SiO<sub>2</sub>) и в составе КУСМ составляет 75 и 45°C для исходных и окисленных углеродных нанотрубок соответственно (табл. 2). Вид ТА-кривых (рис. 3), полученных для композитов с одинаковым содержанием SiO<sub>2</sub> ( $26 \pm 3$  мас. %), свидетельствует, что для КУСМ, в состав которых входят исходные МУНТ, величина  $T_C$  выше, чем для МУНТ<sub>окс</sub> – 680 и 630°C соответственно (рис. 3а1, 3б1). При максимальном содержании SiO<sub>2</sub> в композитах (58 мас. %) значения  $T_C$  различаются незначительно для МУНТ и МУНТ<sub>окс</sub> (<10°C) (рис. 3а2, 3б2). Как видно из табл. 2, для КУСМ (метод 2) также наблюдается рост  $T_C$ . Таким образом, присутствие диоксида кремния в композитах повышает температуру выгорания углеродного компонента, а значит, увеличивает термостойкость материалов.

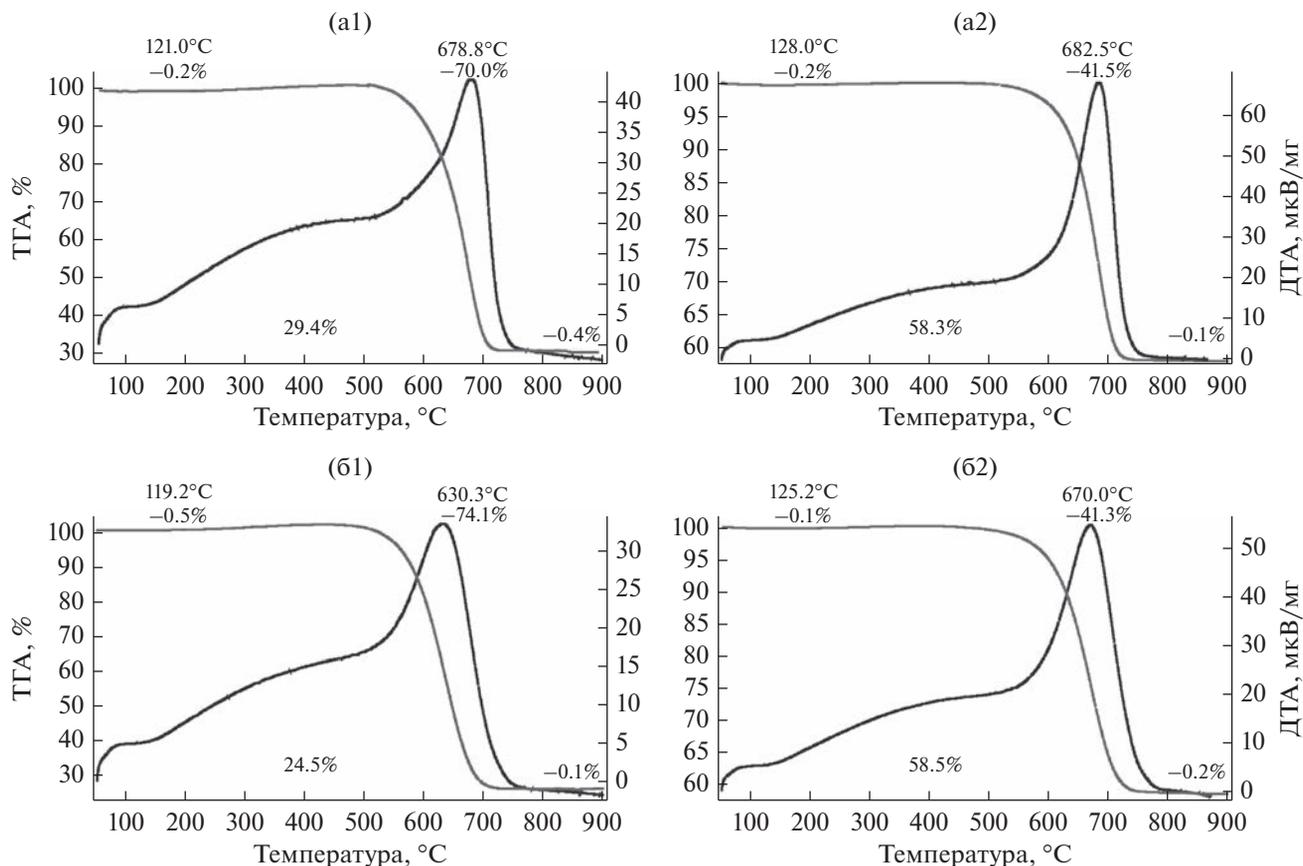
Исследование электропроводности полученных углерод-силикатных композитов показало, что их удельная электропроводность ( $\sigma$ ) линейно уменьшается при возрастании количества в них SiO<sub>2</sub> (диэлектрика); при увеличении содержания диоксида кремния на порядок величина  $\sigma$  снижается в 2.5 раза (рис. 4а). Очевидно, что проводимость композитных материалов обусловлена наличием контактов между индивидуальными углеродными



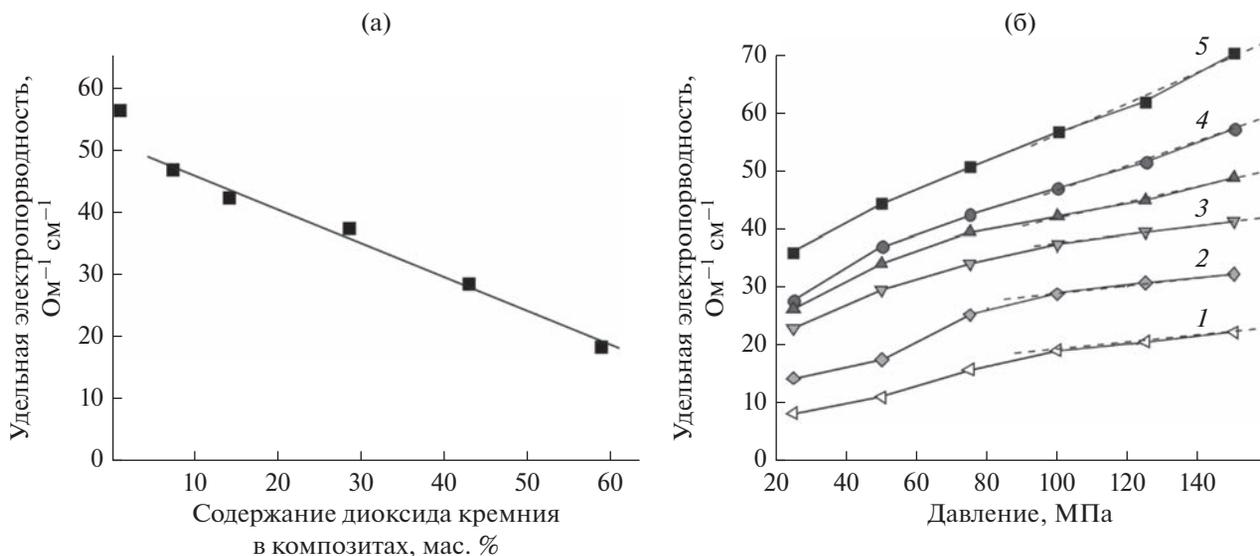
**Рис. 2.** ПЭМ-изображения углерод-силикатных композитов типа  $\text{КУС}_{\text{окс}}\text{М}$ , приготовленных на основе окисленных многостенных углеродных нанотрубок: a1, a2 – методом 1 (25.4%  $\text{SiO}_2$ ); b1, b2 – методом 2 (7.6%  $\text{SiO}_2$ ). Стрелками указаны аморфные отложения диоксида кремния в переплетениях  $\text{МУНТ}_{\text{окс}}$ .

нанотрубками, имеющими максимальную удельную электропроводность (рис. 4а). На рис. 4б приведены зависимости удельной электропроводности КУСМ от приложенного в измерительной ячейке давления. С повышением давления происходит уплотнение композитных материалов, и число контактов между МУНТ возрастает, что и приводит к увеличению измеряемой электропроводности (рис. 4б). Ухудшение проводимости с ростом содержания диэлектрической компоненты ( $\text{SiO}_2$ ) в полученных композитных материалах отмечается во всем диапазоне исследуемых давлений, по-видимому, из-за блокировки образова-

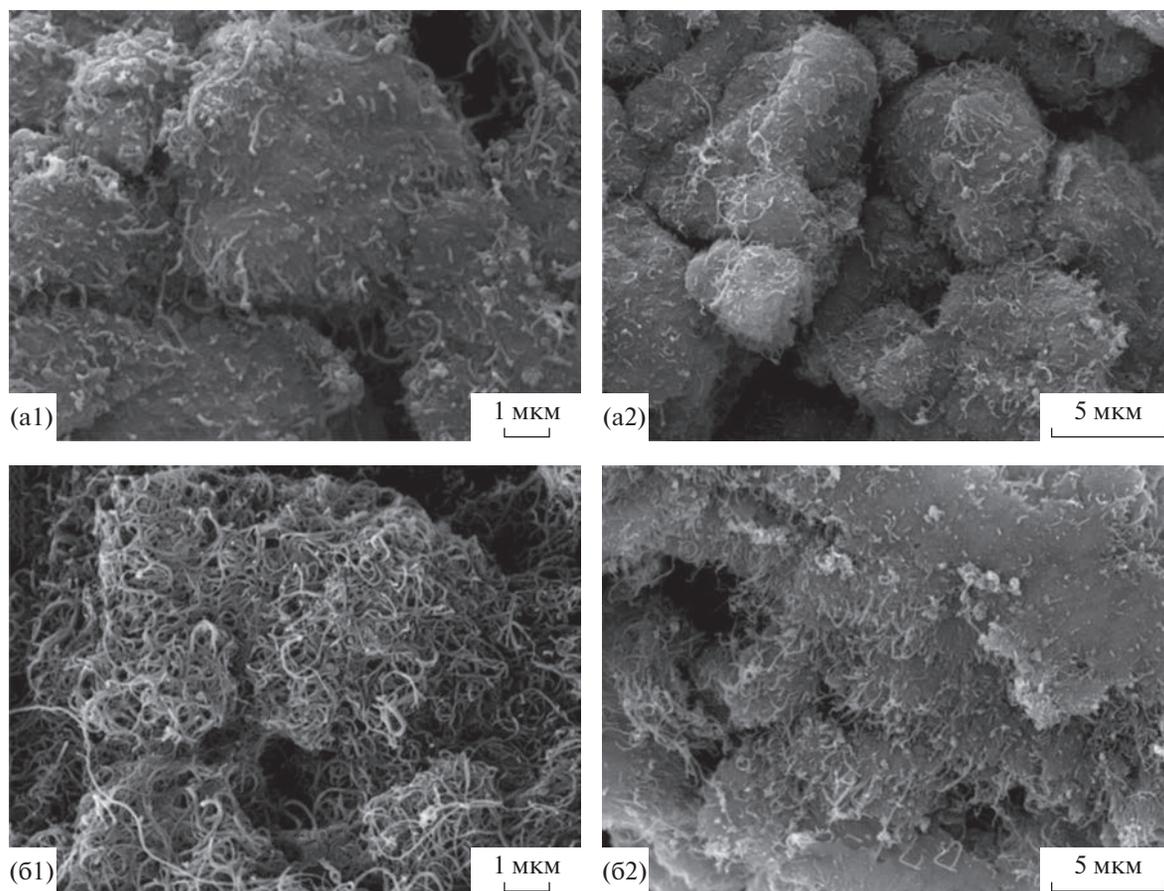
ния новых контактов между МУНТ, заключенными либо в  $\text{SiO}_2$ -содержащие конгломераты, либо покрытыми силикатной пленкой (согласно рис. 5–7). Уменьшение наклона прямых при давлениях  $>100$  МПа (рис. 4б, пунктирные линии) также указывает на сокращение новых контактов между МУНТ. Согласно теории перколяции, описывающей процессы переноса электричества в неупорядоченных системах, включая композиты, состоящие из проводящей фазы (в данном случае, МУНТ) и диэлектрика ( $\text{SiO}_2$ ), практически линейное изменение удельной электропроводности, наблюдаемое при высоких давлениях,



**Рис. 3.** Кривые потери массы в зависимости от температуры нагрева композитных материалов с близким содержанием диоксида углерода, полученных методом 1 (из силиказоля) с использованием исходных и окисленных МУНТ: а1 – КУСМ-24; а2 – КУСМ-55.8; б1 – КУС<sub>окс</sub>М-24; б2 – КУС<sub>окс</sub>М-55.8. Шифры композитов приведены в табл. 1. На рисунке указано массовое содержание диоксида кремния по результатам термического анализа.



**Рис. 4.** (а) – Зависимость величины удельной электропроводности, измеренной при давлении в измерительной ячейке 100 МПа, от содержания диоксида кремния в композитных материалах; (б) – Зависимость величины удельной электропроводности от давления в ячейке измерения для материалов с различным содержанием диоксида кремния: (1) – 69.9, (2) – 42.1, (3) – 28.4, (4) – 14.0%, (5) – исходные МУНТ.



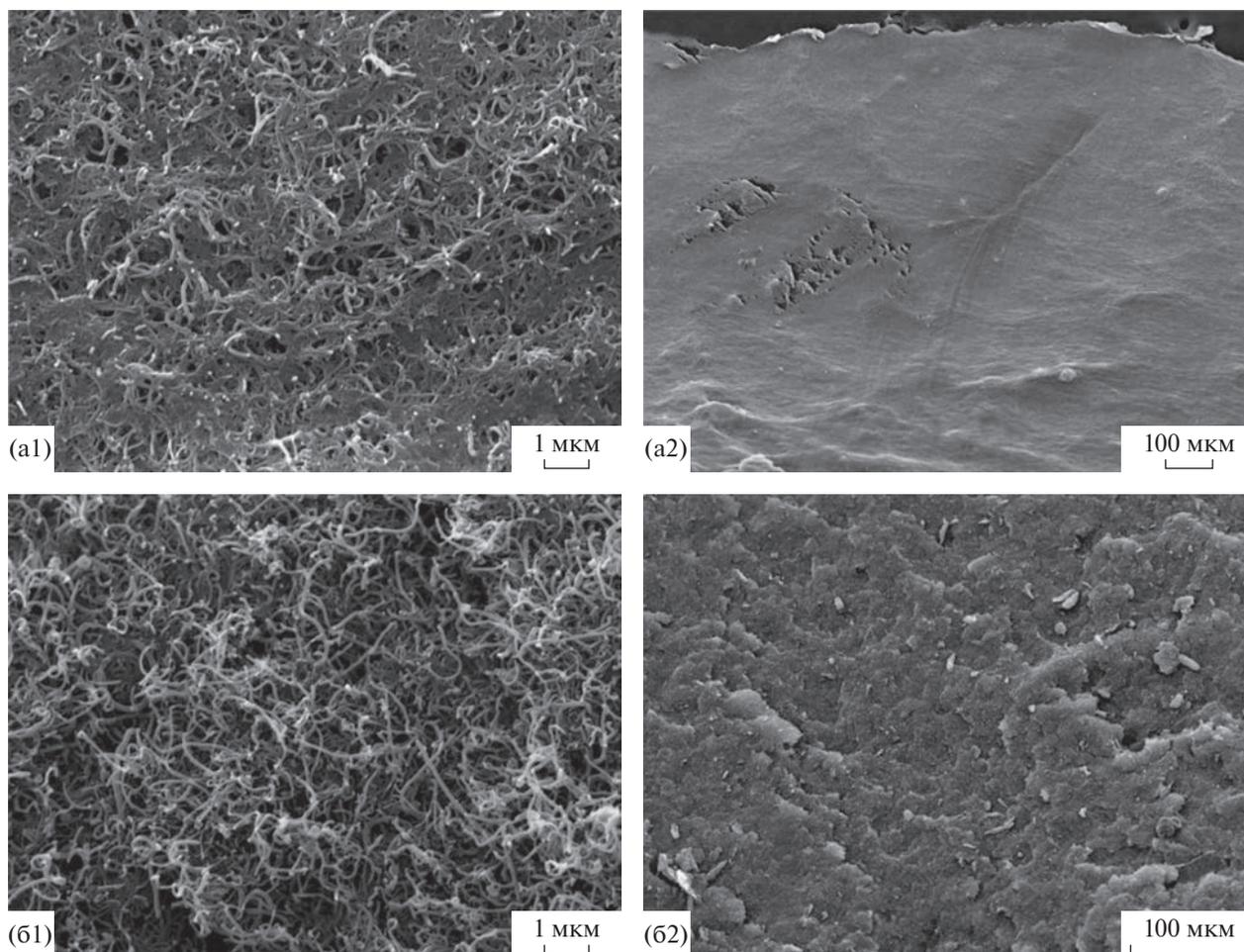
**Рис. 5.** СЭМ-изображения поверхности композитных углерод-силикатных материалов, полученных методом 1, при различном увеличении: a1, a2 – КУСМ-55.8; b1, b2г – КУС<sub>окс</sub>М-55.8. Шифры композитов приведены в табл. 1.

указывает на то, что углеродные нанотрубки, для которых отношение длины к ширине  $>1000$ , образуют плотную трехмерную проводящую сетку во всем диапазоне исследуемого химического состава полученных КУСМ.

#### *Электронно-микроскопические исследования*

Анализ СЭМ-изображений показал, что структура и морфология поверхности углерод-силикатных композитов, приготовленных на основе либо исходных, либо окисленных углеродных нанотрубок, различались между собой. Для композитов КУСМ и КУС<sub>окс</sub>М, полученных методом 1 (из силиказоля), характерно образование крупных SiO<sub>2</sub>-содержащих конгломератов (размером более 5 мкм), из которых выступают углеродные нанотрубки, не “замурованные” в диоксид кремния (рис. 5). Видно, что количество и длина “незамурованных” исходных МУНТ значительно меньше, чем окисленных МУНТ<sub>окс</sub> (ср. рис. 5а и 5б). Можно предположить, что данные структурные особенности играют существенную роль в

различиях температур выгорания углерода ( $T_C$ ), обнаруженных методом ТА: так, углерод в составе КУСМ выгорает при более высоких температурах по сравнению с КУС<sub>окс</sub>М (табл. 2, рис. 3). На рис. 6 представлены СЭМ-изображения композитов, полученных методом 2 (из силана). Видно, что крупные SiO<sub>2</sub>-содержащие конгломераты с “незамурованными” МУНТ<sub>окс</sub> в структуре данных композитов отсутствуют; при минимальном содержании диоксида кремния (3 мас. %) видны пленки между углеродными нанотрубками (рис. 6а), при максимальном (8 мас. %) – небольшие конгломераты (рис. 6б). Сравнение и анализ СЭМ-изображений на микронном уровне показали, что морфология поверхности гранул КУСМ имеет значительные различия. Так, для композитов (метод 1) характерна шероховатая поверхность, составленная из SiO<sub>2</sub>-конгломератов, в которые включены МУНТ (рис. 7а), тогда как для композитов (метод 2) наблюдаются гладкие участки диоксида кремния и шероховатые – от скопления МУНТ<sub>окс</sub> (рис. 7б). Данные различия позволяют объяснить несоответствие расчетных значений содержания



**Рис. 6.** СЭМ-изображения поверхности композитных углерод-силикатных материалов, полученных методом 2 и содержащих в составе 3.4 (а1, а2) и 7.6 мас. %  $\text{SiO}_2$  (б1, б2), при различном увеличении.

диоксида кремния и результатов инструментальных методов анализа для композитов, полученных методом 2 (табл. 1). По-видимому, гидролиз и поликонденсация тетраэтоксисилана протекает частично в объеме, а не на поверхности МУНТ. Анализ СЭМ-изображений не позволяет прийти к заключению, что на поверхности углеродных нанотрубок формируется равномерная полисилоксановая пленка, как было описано в [27].

Следует отметить, что метод 1 имеет очевидные преимущества по сравнению с методом 2. Во-первых, он дает возможность широкого варьирования химического состава композитных углерод-силикатных материалов, а именно, диапазона содержания диоксида кремния (в настоящей работе от 5 до 60 мас. %), выполняющего важную роль не только связующего компонента при формировании гранул, но способствующего повышению термостойкости КУСМ. Во-вторых, этот метод отличается воспроизводимостью и простотой методики, четким контролем за химическим со-

ставом композитов, не требует дорогостоящих реактивов (силана) и растворителей (аcetона).

#### *Адсорбционные свойства композитных углерод-силикатных материалов по отношению к липазе*

Полученные в данной работе КУСМ были изучены в качестве носителей-адсорбентов для иммобилизации липазы *gPichia/lip* и приготовления гетерогенных биокатализаторов реакции ферментативной этерификации и низкотемпературного синтеза сложных эфиров. Как видно из рис. 8а, при повышении содержания диоксида кремния в композитах (метод 1) с использованием как исходных, так и окисленных МУНТ<sub>окс</sub>, количество адсорбированной липазы монотонно падает, что не коррелирует с изменением текстурных характеристик КУСМ, а именно, с увеличением  $S_{удБЭТ}$  и диаметра пор (табл. 1). Величина адсорбции фермента на материалах с углеродным компонентом на основе исходных МУНТ, в 1.1–1.3 раза выше

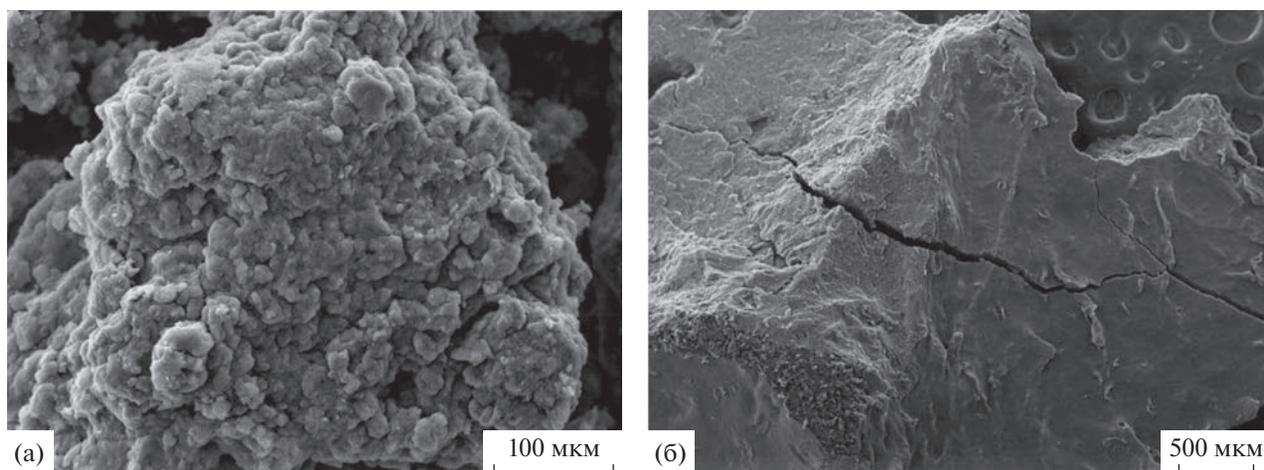


Рис. 7. СЭМ-изображения композитных углерод-силикатных материалов при малом увеличении: (а) –  $KUC_{окс}M-24.0$  (метод 1, 25.4 мас.%  $SiO_2$ ); (б) –  $*KUC_{окс}M-14.9$  (метод 2, 7.6 мас. %  $SiO_2$ ). Шифры композитов приведены в табл. 1.

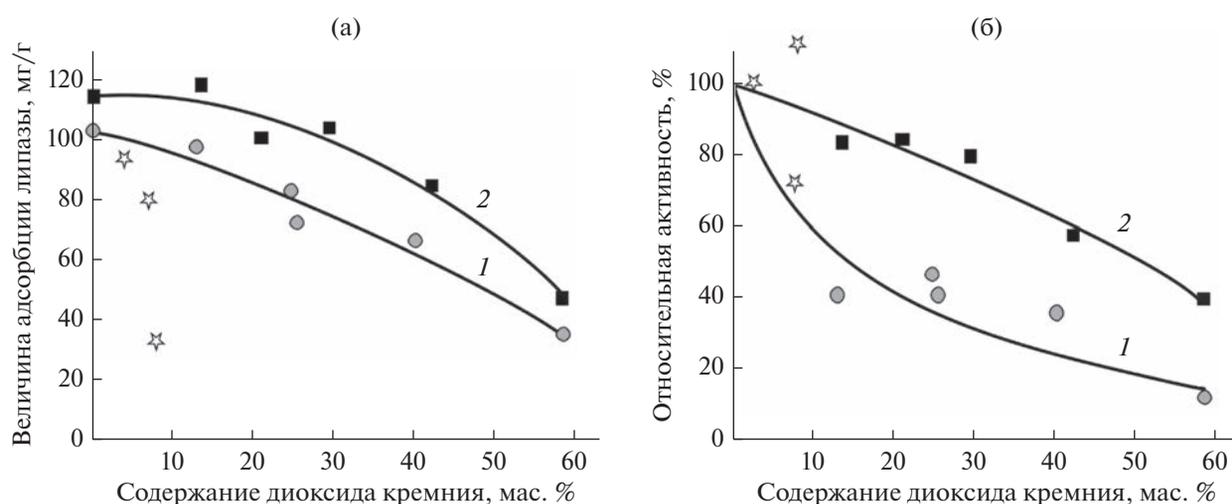


Рис. 8. Зависимость величины адсорбции липазы (а) и относительной величины активности биокатализаторов (б) от содержания диоксида кремния в составе полученных композитных углерод-силикатных материалов. За 100% принята начальная активность биокатализатора. Композиты приготовлены методом 1 с использованием: 1 – окисленных МУНТ<sub>окс</sub>, 2 – исходных МУНТ. Звездочками обозначены композиты, полученные методом 2.

по сравнению с материалами на основе окисленных МУНТ<sub>окс</sub> (рис. 8а), что вполне коррелирует с различиями в значениях удельной поверхности данных композитных материалов. Адсорбция липазы на композитах (метод 2) значительно уменьшается при наличии в составе композитов диоксида кремния (рис. 8а, обозн. звездочками).

#### Каталитические свойства биокатализаторов с липазной активностью

Активность БК, приготовленных адсорбцией липазы на композитах (метод 1), монотонно уменьшается при увеличении содержания  $SiO_2$ , причем наиболее резкое падение активности на-

блюдается для композитов на основе МУНТ<sub>окс</sub> (рис. 8б, кривая 1). На активность БК на основе композитов (метод 2), присутствие диоксида кремния в большинстве случаев (в двух из трех) не оказывает выраженного негативного эффекта (рис. 8б, обозн. звездочками). Максимальное различие между величинами активности биокатализаторов на основе КУСМ и  $KUC_{окс}M$  зафиксировано при содержании диоксида кремния 10–40 мас. % (рис. 8б). Как отмечалось выше, длина и количество “незамурованных” окисленных углеродных нанотрубок, выступающих из  $SiO_2$ -агломератов, больше по сравнению с исходными МУНТ (рис. 5); значит, и число контактов липазы

с углеродной поверхностью МУНТ<sub>окс</sub> больше. С другой стороны, окислительная обработка МУНТ приводит к образованию поверхностных карбоксигрупп [29], способных взаимодействовать с аминогруппами боковых остатков аминокислот (лизина, аргинина, аспарагина, глутамина), входящих в структуру молекулы липазы. Были проведены некоторые расчеты. Известно, что диаметр гидратированной молекулы белка составляет в среднем ~10 нм; значит, площадь, занимаемая одной белковой глобулой, равна ~80 нм<sup>2</sup>. Зная концентрацию поверхностных COOH-групп на МУНТ<sub>окс</sub> (2–3 на 1 нм<sup>2</sup> [29]), можно рассчитать, что одна белковая молекула может взаимодействовать с 160–240 поверхностными карбоксигруппами. Такое взаимодействие способно приводить к частичному нарушению третичной структуры белка, в том числе, к изменению конформации активного центра фермента. Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать однозначный вывод о том, что окислительная обработка исходных углеродных нанотрубок, а также их “декорирование” диоксидом кремния оказывают неблагоприятный эффект на каталитические свойства приготовленных биокатализаторов.

Анализ всех описанных выше данных дает возможность сделать заключение о том, что наблюдаемые различия в каталитических свойствах адсорбированной липазы не связаны с текстурными и другими физико-химическими характеристиками полученных в настоящей работе углерод-силикатных композитов, а определяются только их химическим составом, а именно, содержанием углеродного компонента в виде нанотрубок. Ранее было обнаружено, что липаза *Pichia/lip* обладает разной способностью адсорбироваться на носителях различной химической природы. Так, при одинаковой величине поверхности, доступной для адсорбции белковой молекулы этого фермента, на гидрофобных МУНТ наблюдалась прочная и необратимая адсорбция (100 мг/г и выше) [19], тогда как на мезопористом силикагеле – слабая и незначительная по величине (менее 10 мг/г) [20]. Как показало компьютерное моделирование, прочная адсорбция липазы на углеродной нанотрубке (УНТ) происходит благодаря гидрофобным взаимодействиям белковой молекулы этого фермента с УНТ [30]. Было также найдено, что в одинаковых условиях синтеза сложных эфиров, в том числе, бутил гептаноата, липаза *Pichia/lip*, адсорбированная на углеродном аэрогеле, образованном хаотически переплетенными исходными МУНТ, проявляла на порядок большую активность, чем липаза, адсорбированная на силикагеле; каталитические константы, равные

соответственно  $1.1 \times 10^2$  и  $3.7 \text{ с}^{-1}$ , различались в 30 раз [19, 20, 30]. Как видно из табл. 2, при уменьшении содержания углерода (С) в полученных КУСМ в 2.4–2.5 раза величина адсорбции липазы и активность биокатализаторов, приготовленных на основе исходных МУНТ, снижается пропорционально, также в 2.5 раза (рис. 8а, 8б, кривые 2). Для композитов на основе окисленных МУНТ<sub>окс</sub> изменение каталитических свойств более существенное: величина адсорбции падает в 2.9 раз, активность – в 8.4 раза (рис. 8а, 8б, кривые 1). Как отмечалось выше, наблюдаемое значительное уменьшение активности липазы, вероятно, обусловлено частичным нарушением третичной структуры фермента и изменением конформации его активного центра из-за взаимодействия NH<sub>2</sub>-групп белка и COOH-групп МУНТ<sub>окс</sub>.

Данный вывод позволяет полуколичественно оценить величину поверхности именно углеродной компоненты ( $S_{\text{удС}}$ ) в композитных углерод-силикатных материалах, а также ее долю относительно известной величины суммарной поверхности композитов,  $S_{\text{удБЭТ}}$ . Для этого сначала рассчитали радиус адсорбированной липазы, учитывая, что на поверхности МУНТ образуется плотный монослой из адсорбированных белковых молекул, как было описано в [19]. Рассчитанный радиус составляет 4.3 нм, что вполне совпадает с радиусом гидратированной молекулы белка (~5 нм). Далее, принимая во внимание величину адсорбции липазы и молекулярную массу фермента (30 тыс. Да), вычислили величину  $S_{\text{удС}}$  и ее долю в процентах от  $S_{\text{удБЭТ}}$  (табл. 2). Видно, что при содержании SiO<sub>2</sub>, равном  $25 \pm 5$  мас. %, соотношение углеродной и силикатной поверхностей близко к 1/2. При максимальном содержании диоксида кремния ( $58 \pm 1$  мас. %) доля удельной поверхности, образованной МУНТ и МУНТ<sub>окс</sub>, составляет 20 и 16% от суммарной  $S_{\text{удБЭТ}}$  соответственно. Следовательно, в данных композитах 80% поверхности обусловлено наличием ксерогеля диоксида кремния, остальные 20% – “незамурованных” МУНТ. Этот вывод подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями: МУНТ частично включены в структуру конгломератов диоксида кремния (рис. 5) и, по-видимому, не доступны для адсорбции липазы.

Как отмечалось выше, ферментативная активность биокатализаторов, приготовленных путем адсорбции липазы *Pichia/lip* на КУСМ, существенно уменьшается при введении силикатного компонента в носитель-адсорбент. В этом проявляется уникальное свойство данного фермента (в дополнение ко способности функционировать в безводных средах органических растворителей) гиперактивироваться при иммобилизации на по-

верхностях с выраженной гидрофобностью [31–33]. Например, в работе [31] было показано, что с ростом гидрофобности  $C_4$ -,  $C_8$ -,  $C_{18}$ -фрагментов, модифицирующих полимерный носитель, начальная скорость гидролиза субстрата увеличилась в 4 раза [31]. Большинство других ферментов, например, оксидоредуктаз (глюкозооксидаза), не способных функционировать в неводных средах, при адсорбционной иммобилизации на КУСМ, наверняка, будут проявлять высокую ферментативную активность. Несомненным преимуществом КУСМ является возможность формирования из них гранул для использования в реакторах периодического действия с последующим отделением БК от реакционной среды путем простой декантации, что позволяет многократно применять БК в течение десятков реакционных циклов [21]. Очевидно, что работа с тонкодисперсными порошками катализаторов и отделение их от реакционной среды представляет определенные экспериментальные трудности, например, фильтры часто забиваются, наблюдаются потери катализаторов (в массе).

По мнению авторов, полученные композитные углерод-силикатные материалы как бифункциональные гидрофильно-гидрофобные носители и адсорбенты, обладают коммерческим потенциалом для практических приложений, в том числе в процессах адсорбции и очистки, а также при разработке чувствительных элементов для сенсоров на основе различных электрохимических устройств.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композитные углерод-силикатные материалы (КУСМ), различающиеся относительным содержанием углеродного (в виде углеродных нанотрубок) и силикатного (в виде диоксида кремния) компонентов, были получены следующими методами: 1) путем пропитки по влагоемкости многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) силиказолем диоксида кремния ( $SiO_2$ ) и 2) обработкой окисленных МУНТ<sub>окс</sub> тетраэтоксисиланом с последующим его гидролизом и поликонденсацией. После соответствующей термообработки композитные материалы были исследованы различными физико-химическими методами, такими как азотная порометрия, электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный анализ, синхронный термический анализ. Были обнаружены существенные различия физико-химических свойств КУСМ в зависимости от их химического состава. Текстуальные характеристики при увеличении содержания  $SiO_2$  изменялись следующим образом: удельная поверхность возрастала; объем пор уменьшался; на кривых распределения по разме-

рам пор наблюдались выраженные максимумы, например, при содержании  $SiO_2$  равном  $11 \pm 1$  мас. %, максимум соответствовал размеру пор 20–35 нм. Как показал термический анализ, при росте содержания диоксида кремния в композитах температура выгорания углерода монотонно повышалась с 610–630 до 670–690°C, что указывает на большую термостойкость композитных материалов по сравнению с углеродными нанотрубками.

Полученные композитные углерод-силикатные материалы были исследованы в качестве носителей-адсорбентов для приготовления гетерогенных биокатализаторов низкотемпературного ферментативного синтеза сложных эфиров. Изучение свойств биокатализаторов показало, что ферментативная активность, измеренная в реакции этерификации гептановой кислоты ( $C_7$ ) бутанолом ( $C_4$ ) в органическом растворителе (гексане), монотонно снижалась с увеличением количества диоксида кремния в КУСМ, достигая 2–8-кратного падения при максимальном содержании  $SiO_2$  (58 мас. %). На основании анализа результатов, в том числе полученных ранее, был сделан вывод о том, что активным компонентом приготовленных биокатализаторов является липаза *gPichia/lip*, адсорбированная исключительно на многостенных углеродных нанотрубках, входящих в состав КУСМ. Это позволило оценить величину и долю (%) поверхности, образованной именно углеродным компонентом композитных материалов.

Авторы пришли к заключению, что введение диоксида кремния в состав углерод-силикатных композитов позволяет повысить термостойкость материалов по сравнению с исходными МУНТ (без  $SiO_2$ ): температура выгорания углеродной компоненты возрастает на 50–70°C. Диоксид кремния также выполняет роль связующего при формировании гранул КУСМ, обладающих большей механической прочностью и смачиваемостью по сравнению с мелкодисперсными МУНТ. Другими словами, присутствие силикатного компонента в составе композитных материалов упрощает процедуры их гранулирования, например, при приготовлении катализаторов и БК, что важно для их использования в проточных реакторах с неподвижным слоем при проведении процессов в непрерывном режиме. Наличие электропроводности у КУСМ дает дополнительную возможность нагревания катализаторов. Благодаря двум компонентам с разными гидрофильно-гидрофобными свойствами полученные композитные углерод-силикатные материалы могут найти практическое применение как бифункциональные адсорбенты в различных процессах адсорбции, очистки и иммобилизации ФАС, а также, учитывая

возможность разнообразной функционализации МУНТ, быть использованы в качестве чувствительных элементов разнообразных сенсоров.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Г.Г. Иванову за приготовление углерод-силикатных композитных материалов разного состава методом пропитки (метод 1), а также выражают признательность сотрудникам Института катализа СО РАН, принимающим участие в проведении физико-химических исследований углерод-силикатных композитов, в том числе методами электронной микроскопии и азотной порометрии, рентгено-флуоресцентного и термического анализов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жукалин Д.А., Тучин А.В., Голощапов Д.А., Битюцкая Л.А. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 4. С. 1.
2. Иванов С.И., Цыганков П.Ю., Худеев Н.В., Меньшутина Н.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 4. С. 83.
3. Белоус Д.Д., Макарова И.С., Цыганков П.Ю., Гордиенко М.Г., Конькова Т.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 6. С. 124.
4. Худеев И.И., Цыганков П.Ю., Смирнова О.А., Иванов С.И., Меньшутина Н.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 6. С. 118–120.
5. Климов Е.С., Бузаева М.В., Давыдова О.А., Исаев А.В., Нищев К.Н., Пыntenков А.А., Калашиников Е.Г., Фомин А.Н., Светухин В.В. // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 4. С. 1105.
6. Чесноков В.В., Пармон В.Н., Чичкань А.С. Способ получения материалов с нанесенным диоксидом кремния. Патент RU 2 516 409 С2, 2014.
7. Izawa T., Arif A.F., Taniguchi S., Kamikubo K., Iwasaki H., Ogi T. // Mater. Res. Bull. 2019. V. 112. P. 16.
8. Ramasamy D.L., Puhakka V., Doshi B., Iftekhar S., Silanpää M. // Chem. Eng. J. 2019. V. 365. P. 291.
9. Ebrahim A.M., Lévassieur B., Bandoz T.J. // Langmuir. 2013. V. 29. № 23. P. 6895.
10. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Chuenko T.V., Rudina N.A. (review) // Cur. Top. Catal. 2012. V.10. P. 131.
11. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Sapunova L.I. A peculiar method for immobilization of non-growing microbial cells by entrapment into silica xerogel / In: Biotechnology in Medicine, Foodstuffs, Biocatalysis, Environment and Biogeotechnology. N. Y.: NOVA Science Publishers, Inc., 2010. P. 41.
12. Перминова Л.В., Коваленко Г.А., Беклемишев А.Б., Мамаев А.Л., Пыхтина М.Б., Рудина Н.А. // Прикладная биохимия и микробиология. 2018. Т. 54. № 1. С. 46.
13. Kovalenko G.A., Beklemishev A.B., Perminova L.V., Mamaev A.L., Rudina N.A., Mossenkov S.I., Kuznetsov V.L. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2013. V. 98. P. 78.
14. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б., Яковлева Е.Ю., Пыхтина М.Б. // Катализ в промышленности. 2014. № 6. С. 71.
15. Tao J., Kazlauskas R. Biocatalysis for green chemistry and chemical process development. WILEY, John Wiley & Sons Inc., 2011. 479 p.
16. Stergiou P.-Y., Foukis A., Filippou M., Koukouritaki M., Parapoulis M., Theodorou L.G., Hatziloukas E., Afendra A., Pandey A., Papamichael E.M. // Biotechnol. Adv. 2013. V. 31. P. 1846.
17. Luna C., Garson-Perez V., Lopez-Tenllado F.J., Baustista F.M., Verdugo-Escamilla C., Aguado-Dedlas L., Calero J., Romero A.A., Luna D., Estever R. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1350. <https://doi.org/10.3390/catal11111350>
18. Pereira A.S., Souza A.H., Fraga J.L., Villeneuve P., Torres A.G., Amaral P.F.F. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 88. <https://doi.org/10.3390/catal12010088>
19. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Krasnikov D.V., Kuznetsov V.L. // J. Porous Mater. 2018. V. 25. P. 1017.
20. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Beklemishev A.B. // Reac. Kinet. Mech. Catal. 2019. V. 128. P. 479. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01648-z>
21. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Pykhtina M.B., Beklemishev A.B. // Biocatal. Agr. Biotechnol. 2021. V. 36. 102124. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102124>
22. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Pykhtina M.B., Beklemishev A.B. // Catal. Today. 2021. V. 379. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.018>
23. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Шапков М.В., Беклемишев А.Б. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 212. <https://doi.org/10.31857/S0453881122020046>
24. Kuznetsov V.L., Krasnikov D.V., Schmakov A.N., Elumeva K.V. // Physica Status Solidi (B): Basic Research. 2012. V. 249. № 12. P. 2390. <https://doi.org/10.1002/pssb.201200120>
25. Беклемишев А.Б., Пыхтина М.Б., Перминова Л.В., Коваленко Г.А. // Биотехнология. 2021. Т. 37. № 5. С. 5. <https://doi.org/10.21519/0234-2758-2021-37-5-5-62>
26. Bearden J. // Biochim. Biophys. Acta. 1978. V. 533. P. 525.
27. Айлер Р. Химия кремнезема. Москва: Мир, 1982. Т. 2. 712 с. (Iler R.K. The chemistry of silica. John & Sons, Inc., 1979.)
28. Аммаева Ш.Г., Исаев А.Б., Харламова Т.А. // Chemical Problems. 2021. V. 19. № 1. С. 56. ISSN 2221-8688. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2021-1-56-63>
29. Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Simonova I.A., Stadnichenko A.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Tkachev E.N.,

- Anikeeva O.B. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 17. P. 6272.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.021>
30. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б., Пыхтина М.Б., Холяк М.Г., Бучельникова В.А., Артюхов В.Г. // Прикладная биохимия и микробиология. 2022. Т. 58. № 5. С. 446.
31. Turati D.F.M., Morais W.G., Jr., Terrasan C.R.F., Moreno-Perez S., Pessela B.C., Fernandez-Lorente G., Guisan J.M., Carmona E.C. // Molecules. 2017.V. 22. P. 339.
32. Silveira E.A., Moreno-Perez S., Basso A., Serban S., Mamede R.P., Tardioli P.W., Farinas C.S., Rocha-Martín J., Fernandez-Lorente G., Guisan J.M. // BMC Biotechnol. 2017. V. 17. P. 88.
33. Rodrigues R.C., Ortíz V., dos Santos J.C.S., Berenguer-Murcia A., Alcantara A.R., Barbosa O., Ortíz C., Fernandez-Lafuente R. // Biotechnol. Adv. 2019. V. 37. P. 746.  
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.04.003>

## Development of Composite Carbon–Silicate Materials, Their Research and Testing for the Preparation of Heterogeneous Biocatalysts for Low-Temperature Synthesis of Esters

G. A. Kovalenko<sup>1</sup>, \*, L. V. Perminova<sup>1</sup>, V. V. Goidin<sup>1</sup>, A. V. Zavorin<sup>1</sup>,  
 S. I. Moseenkov<sup>1</sup>, and V. L. Kuznetsov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Borekov Institute of Catalysis SB RAS, prosp. Acad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: galina@catalysis.ru

Composite carbon–silica materials (CCSM), differing in the content of carbon and silica components, were obtained using two silicon dioxide precursors (silica sol and silane) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). At the initial stage of obtaining CCSM by method 1, impregnation of finely dispersed MWCNT powder with silica sol was used, method 2 was carried out using treatment of MWCNTs with tetraethoxysilane followed by hydrolysis and polycondensation. The content of silica (SiO<sub>2</sub>) in the composites varied from 3 to 60 wt %. After drying and appropriate heat treatment at 250–350°C, the composite materials were studied by various physicochemical methods: nitrogen porosimetry, electron microscopy, X-ray fluorescence analysis, and synchronous thermal analysis. Significant differences in parameters were found depending on the chemical composition of CCSM, including textural characteristics. Thus, with an increase in the SiO<sub>2</sub> content, the specific surface area of composite materials increased (by a factor of 2), and maxima were observed on the distribution curves over pore diameters (at 20–40 nm). The composite carbon–silica materials were tested as adsorbent for the preparation of heterogeneous biocatalysts (BC) for the low-temperature synthesis of esters; the active component of these BC was lipase immobilized exclusively on the carbon surface of nanotubes. With a decrease in the content of MWCNTs in the composite materials, the enzymatic activity and operational stability of biocatalysts, measured in the reaction of esterification of heptanoic acid (C<sub>7</sub>) with butanol (C<sub>4</sub>), decreased monotonically, reaching a 2–8-fold drop in activity at the maximum content of SiO<sub>2</sub> (58 wt %).

**Keywords:** carbon–silica composites, multi-walled carbon nanotubes, lipase adsorption, biocatalysts, esterification

УДК 544.47

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА Rh/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2-δ</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl ПОСЛЕ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2023 г. В. А. Шилов<sup>a, b, \*</sup>, В. Н. Рогожников<sup>a</sup>, Д. И. Потемкин<sup>a, b</sup>, П. В. Снытников<sup>a</sup><sup>a</sup>ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия<sup>b</sup>ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: sva@catalysis.ru

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 24.10.2022 г.

Принята к публикации 03.11.2022 г.

Проведено исследование сажеобразования на поверхности структурированного катализатора Rh/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl в ходе автотермического риформинга дизельного топлива в синтез-газ. Методом СЭМ на поверхности катализатора обнаружено формирование частиц волокнистого углерода размером 5–50 мкм. Установлено, что процесс зауглероживания происходит на поверхности каталитического покрытия и не вызывает его отслоения и повреждения, а расположение углеродных отложений не препятствует их окислению во время регенерации с использованием кислорода воздуха или водяного пара. Показано, что реакция окисления сажи кислородом начинает активно протекать при температуре 450°C, большая часть углерода окисляется еще до выхода печи реактора на рабочую температуру автотермического риформинга дизельного топлива (750°C). Водяной пар также способен окислять образующиеся углеродные отложения, но с меньшей эффективностью, чем кислород. Процесс регенерации паром активно протекает при температуре 750°C, что указывает на возможность саморегенерации катализатора в автотермическом риформинге дизельного топлива, где вода подается в избытке.

**Ключевые слова:** дизельное топливо, структурированный катализатор, автотермический риформинг, синтез-газ, топливный элемент, водород, регенерация

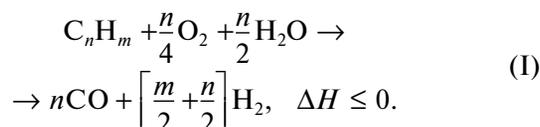
DOI: 10.31857/S0453881123020077, EDN: GNRHLT

### ВВЕДЕНИЕ

Последние годы все бóльшую популярность набирают энергоустановки на основе топливных элементов, работающие на водородсодержащем газе [1–3]. Но, несмотря на достигнутые успехи, одним из основных сдерживающих факторов их применения является отсутствие достаточно развитой инфраструктуры – хранилищ водорода и заправочных станций. Очевидно, что для стимулирования массового использования топливных элементов она должна уже существовать, также как и должна быть отлажена логистика. На сегодняшний день даже в наиболее технологически развитых странах водородных заправок на порядок меньше, чем углеводородных автозаправочных станций. В этой связи логичным и обоснованным представляется подход, когда на начальном “переходном” этапе получение водорода

осуществляется из привычных обычному потребителю моторных топлив, например, дизельного, непосредственно в месте его потребления в электрохимическом генераторе (ЭХГ) [4]. Дизельное топливо (ДТ) является удобным носителем водорода – по сравнению с другими альтернативными носителями на единицу объема ДТ приходится наибольшее количество водорода, а его длительное хранение осуществляется при температуре и давлении окружающей среды. Работающие на дизельном топливе ЭХГ могут быть использованы в качестве стационарного, резервного или вспомогательного источника электроэнергии.

В большинстве исследований было показано, что наиболее оптимальный способ получения синтез-газа из дизельного топлива – автотермический риформинг (АТР) [4–25]:



**Сокращения и обозначения:** ТПО – термопрограммированное окисление; ЭХГ – электрохимический генератор; АТР – автотермический риформинг; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ДТ – дизельное топливо.

**Таблица 1.** Условия проведения процессов АТР ДТ и регенерации катализатора Rh/CZ/FCA

Процесс	Подача реагентов							GHSV, ч <sup>-1</sup>	T, °C
	Топливо, г/ч	Н <sub>2</sub> O,		Воздух, л/ч	Кислород		Аргон, л/ч		
		г/ч	моль/ч		л/ч	моль/ч			
АТР ДТ	37.7	127	7.06	127	–	–	–	20000	750
Регенерация кислородом	–	–	–	–	0.3	0.013	1.2	–	350–750
Регенерация водой	–	3	0.17	–	–	–	1.2		

Прочерки означают, что в процессе соответствующие реагенты не участвуют.

Трудности с созданием эффективного катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ, пригодный по составу для питания твердооксидных топливных элементов, связаны с присутствием в моторных топливах ароматических соединений, зачастую содержащих серу и обладающих низкой активностью в АТР. Наличие в дизельном топливе ди- и полиароматических соединений, конверсия которых вызывает наибольшие затруднения [8, 16, 19], приводит к зауглероживанию катализатора и ухудшению его каталитических свойств: происходит снижение активности и селективности в ходе реакции. Такая дезактивация может быть обратимой (фазовый переход активного компонента или закоксовывание) или иметь необратимый характер (спекание, отравление, термическое или химическое разложение). В случае обратимой дезактивации возможно частично или полностью регенерировать катализатор, что увеличивает срок его использования. Так как наиболее частая причина снижения активности – зауглероживание, то регенерацию катализаторов обычно проводят кислородом воздуха при температуре не выше рабочей, чтобы избежать спекания активного компонента [26].

Ранее нами был разработан структурированный Rh-содержащий катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ [13, 14, 27], который был исследован в процессах превращения модельного и коммерческого жидкого углеводородного топлива [17–19]. В ходе ресурсных испытаний в автотермическом риформинге дизельного топлива было установлено, что катализатор постепенно подвергается зауглероживанию, обусловленному присутствием ди- и полиароматических углеводородов в ДТ [28]. Целью настоящей работы является более детальное исследование процесса образования сажи на поверхности катализатора, ее удаления, а также возможности саморегенерации катализатора в ходе автотермического риформинга.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения протекания процессов зауглероживания и преимущественной локализации углеро-

да в структуре катализатора был проведен цикл экспериментов с образцом состава (вес. %) 0.24 Rh/6 Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2-δ</sub>/4 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl (Rh/CZ/FCA). Катализатор был приготовлен в соответствии с разработанной методикой [24, 25, 27, 28] в форме цилиндрического блока диаметром 17 мм, длиной 50 мм и массой 10.8 г, изготовленного из фехральной сетки (X23Ю5Т, размер ячейки – 0.5 мм, диаметр проволоки – 0.25 мм, производитель – ООО “НПО Союзнихром”, Россия).

Автотермический риформинг дизельного топлива зимней марки (“Газпромнефть”, Россия), соответствующего ГОСТ 32511-2013 (стандарт EN 590:2009), осуществляли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре печи 750°C и атмосферном давлении (табл. 1) [28].

Для исследования процессов удаления углерода, образовавшегося в ходе проведения каталитических экспериментов, проводили окислительную регенерацию катализатора кислородом воздуха или водяным паром (табл. 1) со скоростью нагрева печи реактора 10°C/мин от 350 до 750°C в потоке смеси 20 об. % O<sub>2</sub> + 80 об. % Ar или 75 об. % H<sub>2</sub>O + 25 об. % Ar. Состав продуктов реакции отслеживали с помощью масс-спектрометра QMS 200 (“Stanford Research Systems” США) в режиме реального времени.

Морфологию и микроструктуру поверхности изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6460 LV (“Jeol”, Япония). Химический состав поверхности исследовали на энергодисперсионном рентгеновском микроанализаторе INCA Energy-350 (“Oxford Instruments”, Великобритания).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Так как автотермический риформинг дизельного топлива осуществляли при температуре 750°C [28] с использованием водяного пара и кислорода воздуха, то для окислительной регенерации катализатора было целесообразно применять один из этих реагентов. Для изучения процессов удаления углеродных отложений предварительно про-

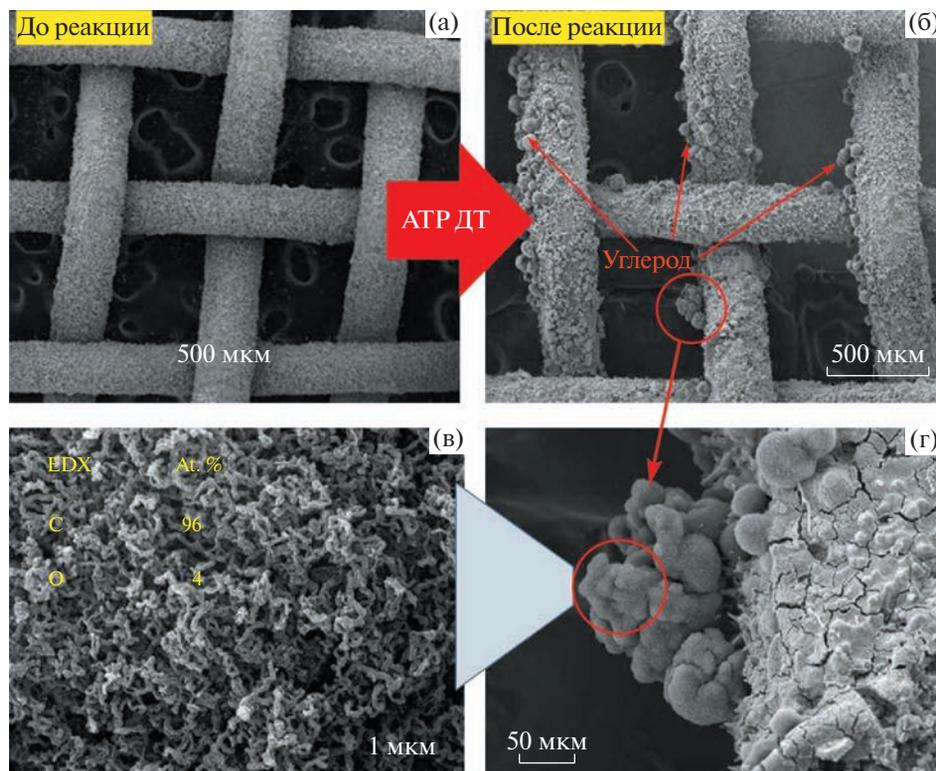


Рис. 1. СЭМ-изображения катализатора до (а) и после (б, в, г) автотермического риформинга дизельного топлива.

водили АТР ДТ при соотношении  $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2.7$  и  $\text{O}_2/\text{C} = 0.4$  (табл. 1), что способствовало ускоренному зауглероживанию катализатора. Методом ТПО было показано, что после 10 ч в потоке средняя скорость образования углерода на поверхности катализатора Rh/CZ/FCA составила  $23.5 \text{ мг}_{\text{сажи}} \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ .

После АТР дизельного топлива каталитический блок был извлечен из реактора без регенерации и изучен методом СЭМ с энергодисперсионным рентгеновским анализом. Автотермический риформинг объединяет экзотермические реакции полного окисления и эндотермический паровой риформинг. Процесс полного окисления углеводородов с участием кислорода воздуха идет быстро и локализован в передней части каталитического блока, тогда как паровая конверсия протекает более медленно и охватывает почти весь слой катализатора [17]. Для СЭМ-исследований были выбраны образцы передней и концевой части каталитического блока, использовавшегося в процессах каталитического риформинга.

Изображения СЭМ, полученные для свежеприготовленного и использованного каталитического блока, показали, что каталитическое покрытие не повреждается в ходе автотермического риформинга дизельного топлива (рис. 1а, 1б), покрытие Rh/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> остается плотным и однородным как в передней, так и в концевой части блока. Это имеет особенное значение для

передней части каталитического блока, где происходят высоко экзотермические реакции полного окисления углеводородов, поскольку эта часть подвергается быстрым изменениям температуры во время процедур запуска и останова реактора.

На поверхностях как передней, так и концевой частей каталитического блока наблюдается появление “наростов” размером 5–50 мкм. Согласно данным энергодисперсионного микроанализа эти образования сформировались из углеродных нановолокон (рис. 1в, 1г). Стоит отметить, что процесс коксообразования идет на внешней поверхности каталитического покрытия и не вызывает его отслоения или значительного повреждения. Расположение углеродных отложений на поверхности катализатора упрощает процесс их окисления и удаления в процессе регенерации.

Из рис. 2 видно, что реакция окисления углерода кислородом начинает активно протекать уже при температуре 450°C, окисление сопровождается выделением CO<sub>2</sub> по реакции (II). Значительная часть углерода окисляется еще до выхода печи реактора на рабочую температуру АТР ДТ (750°C). После регенерации активность катализатора возвращается на начальный уровень, при этом с помощью сканирующего электронного микроскопа было показано, что видимые следы разрушения каталитического покрытия отсутствуют [28].



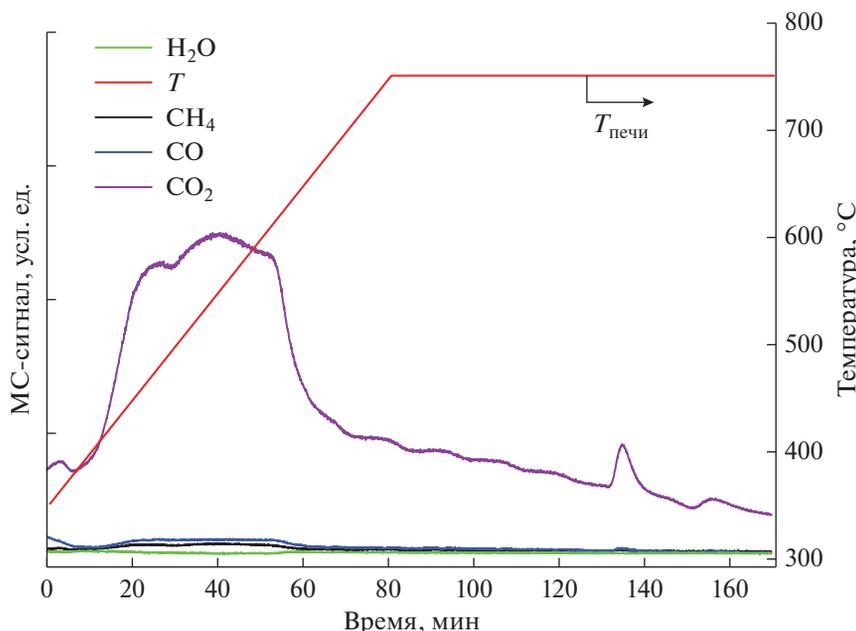
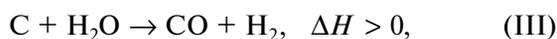


Рис. 2. Регенерация катализатора Rh/CZ/FCA кислородом.

Автотермический риформинг дизельного топлива проводится в избытке водяного пара при соотношении  $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2-3$ , причем, в отличие от кислорода, который расходуется в лобовой части каталитического блока, взаимодействие с водяным паром протекает по всей длине каталитического слоя [17]. Поэтому целесообразно было выяснить возможность саморегенерации катализатора водяным паром в ходе протекания АТР ДТ. Из рис. 3 видно, что реакция окисления образовавшегося углерода активно начинает протекать при температуре выше  $550^\circ\text{C}$ . При контакте перегретого водяного пара с углеродом на поверхности катализатора идут реакции (III), (IV) с образованием водорода, углекислого газа и монооксида углерода:

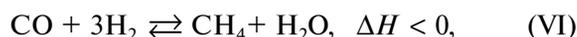


Высокая интенсивность сигнала  $\text{H}_2$  по сравнению с сигналами остальных продуктов реакции окисления углерода водяным паром связана с высокой чувствительностью прибора к водороду. Следы углерода наблюдаются и после 2 ч окислительной регенерации катализатора водой при температуре печи реактора  $750^\circ\text{C}$ .

Вероятно, водород образуется не только в ходе реакции окисления волокнистого углерода (whisker carbon), но и при паровой конверсии сажи полимерной природы (gum carbon), содержащей в своем составе водород.

Водород, выделяющийся в реакциях (III), (IV), участвует в образовании метана (реакции (V)–(VII)),

наличие которого также наблюдали на выходе из реактора:



Стоит отметить, что водяного пара в мольном соотношении подавали в  $\sim 13$  раз больше, чем кислорода (табл. 1). Судя по динамике падения интенсивности сигнала  $\text{CO}_2$ , удаление углеродных отложений кислородом практически завершается после 170 мин проведения процесса. В случае же регенерации водяным паром даже после 200 мин наблюдается ее активное протекание, поскольку не отмечается существенного снижения интенсивности сигналов  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . В нашей предыдущей работе было продемонстрировано, что регенерация кислородом воздуха способствует полному удалению углерода с поверхности, не вызывая разрушения его микроструктуры [28].

Исследования показали, что окисление углерода, образовавшегося в ходе АТР дизельного топлива, кислородом воздуха — наиболее эффективный способ регенерации катализатора. Скорость окисления углеродных отложений водяным паром при температурах АТР ДТ задает межрегенерационный период работы катализатора, являясь одной из важнейших характеристик катализатора. Проведения процедуры регенерации катализатора можно избежать, если удастся создать реакционные условия, в которых скорость углеорообразования не будет превышать скорость окисления углеродных отложений водяным па-

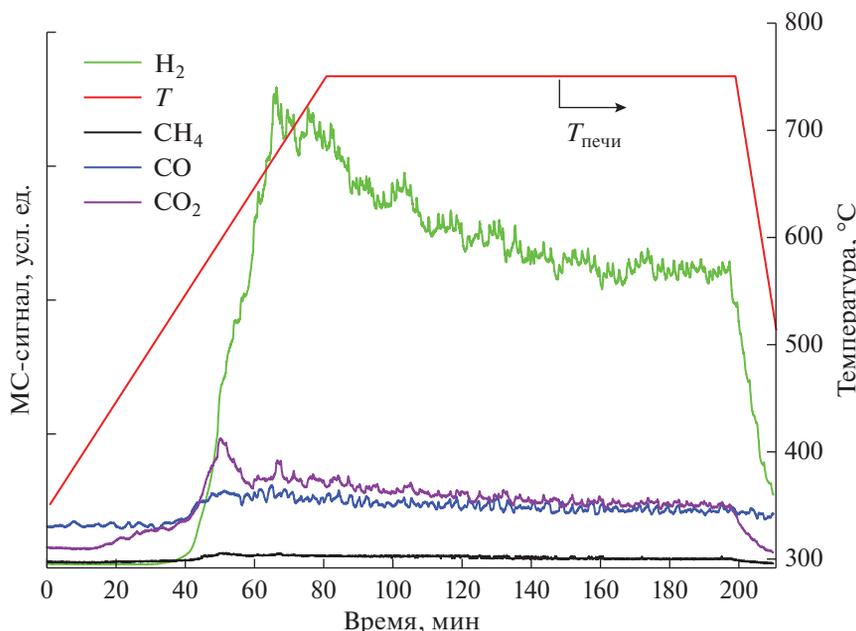


Рис. 3. Регенерация катализатора Rh/CZ/FCA водяным паром

ром. Согласно термодинамическим расчетам и полученным результатам экспериментальных исследований пары воды эффективно окисляют углерод только при температурах  $>650^{\circ}\text{C}$ , поэтому для обеспечения стабильной работы катализатора на реальном ДТ, содержащем ди- и полиароматические углеводороды, необходимо повысить температуру концевой части блока. Это может быть достигнуто за счет увеличения входного отношения  $\text{O}_2/\text{C}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе проведено исследование дезактивации структурированного Rh-содержащего катализатора в ходе автотермического риформинга дизельного топлива. Установлено, что нановолокнистые углеродные отложения размером 5–50 мкм образуются на поверхности как передней, так и концевой частей каталитического блока и не вызывают отслоения и повреждения активного компонента. Расположение углеродных отложений на внешней поверхности каталитического покрытия упрощает процесс регенерации катализатора.

Из двух изученных процессов удаления сажи с поверхности катализатора (кислородом и водяным паром) наиболее эффективным способом регенерации является окисление углерода кислородом. Водяной пар также вступает в реакцию с углеродом с выделением  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Так как в условиях автотермического риформинга дизельного топлива вода подается в избытке, существует принципиальная возможность создания реакционных условий, позволяющих катализатору

саморегенерироваться непосредственно в ходе протекания процесса АТР ДТ.

В результате выполненной работы показано, что приготовленный каталитический блок стабилен и регенерируется в условиях автотермического риформинга дизельного топлива, нарушения морфологии и деградация микроструктуры не наблюдаются ни в лобовой части, ни на выходе из блока [28].

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00257, <https://rscf.ru/project/19-19-00257>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Собянин В.А. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. С. 394.
2. Горлова А.М., Симонов П.А., Стожков О.А., Пахарукова В.П., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 773.
3. Юсенко М.В., Беляев В.Д., Демин А.К., Бронин Д.И., Саланов А.Н., Собянин В.А., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 1. С. 138.

4. Shigarov A.B., Kireenkov V.V., Kuzmin V.A., Kuzin N.A., Kirillov V.A. // Catal. Today. 2009. V. 144. № 3–4. P. 341.
5. Alvarez-Galvan M.C., Navarro R.M., Rosa F., Briceño Y., Gordillo Alvarez F., Fierro J.L.G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 2. P. 652.
6. Bae J., Lee S., Kim S., Oh J., Choi S., Bae M., Kang I., Katikaneni S.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 44. P. 19990.
7. Bae M., Cheon H., Oh J., Kim D., Bae J., Katikaneni S.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 52. P. 26575.
8. Ju D.G., Jo S.B., Ha D.S., Kim T.Y., Jung S.Y., Chae H.J., Lee S.C., Kim J.C. // Catalysts. 2019. V. 9. № 7. P. 573.
9. Karatzas X., Jansson K., Dawody J., Lanza R., Pettersson L.J. // Appl. Catal. B: Env. 2011. V. 101. № 3–4. P. 226.
10. Karatzas X., Dawody J., Grant A., Svensson E.E., Pettersson L.J. // Catal. Today. 2011. P. 515.
11. Kim D., Choi S., Jeong S., Bae M., Katikaneni S.P., Bae J., Heo S., Lee J.H. // Chem. Eng. J. 2021. V. 424. P. 130564.
12. Pasel J., Samsun R.C., Meißner J., Tschaunder A., Peters R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 11. P. 137.
13. Rogozhnikov V.N., Kuzin N.A., Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Shoykhorova T.B., Simonov P.A., Shilov V.A., Ruban N.V., Kulikov A.V., Sobyenin V.A. // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 511.
14. Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Ruban N.V., Shilov V.A., Salanov A.N., Kulikov A.V., Simonov P.A., Gerasimov E.Y., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Mater. Lett. 2019. V. 257. P. 126715.
15. Samsun R.C., Prawitz M., Tschaunder A., Meißner J., Pasel J., Peters R. // Appl. Energy. 2020. V. 279. P. 115882.
16. Shekhawat D., Gardner T.H., Berry D.A., Salazar M., Haynes D.J., Spivey J.J. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 311. № 1–2. P. 8.
17. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Zazhigalov S.V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M.V., Zagoruiko A.N., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 72. P. 35866.
18. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., Potemkin D.I., Simonov P.A., Shashkov M.V., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Catal. Today. 2021. V. 379. P. 42.
19. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M.V., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 21. P. 11316.
20. Younis M.N., Malaibari Z.O., Ahmad W., Ahmed S. // Energy and Fuels. 2018. V. 32. № 6. P. 7054.
21. Zazhigalov S.V., Rogozhnikov V.N., Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Simonov P.A., Shilov V.A., Ruban N.V., Kulikov A.V., Zagoruiko A.N., Sobyenin V.A. // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2020. V. 150. P. 107876.
22. Zazhigalov S.V., Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Sobyenin V.A., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V. // Catal. Today. 2021. V. 378. P. 240.
23. Zazhigalov S.V., Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Sobyenin V.A., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V. // Chem. Eng. J. 2022. V. 442. P. 136160.
24. Симонов П.А., Шойнхорова Т.Б., Снытников П.В., Потемкин Д.И., Беляев В.Д. Патент RU 2653360 С1, 2017.
25. Porsin A.V., Kulikov A.V., Rogozhnikov V.N., Serkova A.N., Salanov A.N., Shefer K.I. // Catal. Today. 2016. V. 273. P. 213.
26. Reshetnikov S.I., Petrov R.V., Zazhigalov S.V., Zagoruiko A.N. // Chem. Eng. J. 2020. V. 380. P. 122374.
27. Shoykhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyenin V.A. // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 237. P. 237.
28. Шилов В.А., Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 1. (в печати).

## Study of Rh/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2-δ</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl Catalyst Regeneration after Diesel Fuel Autothermal Reforming

V. A. Shilov<sup>1, 2, \*</sup>, V. N. Rogozhnikov<sup>1</sup>, D. I. Potemkin<sup>1, 2</sup>, and P. V. Snytnikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of Russian Academy of Science, Prosp. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>2</sup> Novosibirsk State University, Pirogova, 2, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: sva@catalysis.ru

A study of soot (coke) formation on the surface of a structured Rh/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl catalyst during autothermal reforming of diesel fuel into synthesis gas was performed. The SEM studies revealed the formation of fibrous carbon particles of 5–50 μm in size on the catalyst surface. It was found that the process of coke formation occurs on the catalytic coating surface, causes no exfoliation and/or damage of the catalytic layer, and the carbon deposits are readily oxidized during catalyst regeneration by oxygen or water vapor. Intensive oxidation of soot with oxygen begins at a temperature of 450°C; a major part of carbon deposits is oxidized even before the reactor furnace reaches the operating temperature of diesel fuel autothermal reforming (750°C). Water vapor oxidizes carbon deposits as well, but less efficiently than oxygen. The catalyst regeneration with water vapor proceeds actively at a temperature of 750°C that proves the possibility of catalyst self-regeneration in the process of diesel fuel autothermal reforming, which is performed with water excess.

**Keywords:** diesel fuel, structured catalyst, autothermal reforming, synthesis gas, fuel cell, hydrogen, regeneration