Том 65, Номер 2

ISSN 0453-8811 Март - Апрель 2024



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



СОДЕРЖАНИЕ

-

Том 65, Номер 2, 2024

-

Кинетика химических реакций в спрее	
В. Б. Федосеев, Е. Н. Федосеева	107
Квантово-химическое исследование получения алкил- и алкениладамантанов методом ионного алкилирования олефинами	
Н. И. Баранов, Е. И. Багрий, Р. Е. Сафир, А. Г. Чередниченко, К. В. Боженко, А. Л. Максимов	116
Установление кинетических закономерностей фотокаталитического генерирования водорода из муравьиной кислоты на металлокерамических композитах при облучении видимым светом	
Л. Н. Скворцова, И. А. Артюх, Т. В. Татаринова, К. А. Болгару	125
Композитные фотокатализаторы g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ для получения водорода и разложения красителей	
А.В.Журенок, А.А.Сушникова, А.А.Валеева, А.Ю.Куренкова, Д.Д.Мищенко, Е.А.Козлова, А.А.Ремпель	137
Влияние содержания железа в палладиевых катализаторах на оксиде алюминия и условий их восстановления на гидродехлорирование диклофенака в водной среде	
Е. С. Локтева, М. Д. Песоцкий, Е. В. Голубина, К. И. Маслаков, А. Н. Харланов, В. В. Шишова, И. Ю. Каплин, С. В. Максимов	148
Свойства палладий-фосфорных катализаторов, нанесенных на цеолит HZSM-5, в прямом синтезе пероксида водорода	
Л. Б. Белых, Н. И. Скрипов, Е. А. Миленькая, Т. А. Корнаухова, Т. П. Стеренчук, Ю. К. Степанова, Ф. К. Шмидт	173
Способ визуализации динамики изменений катализатора на основании результатов конкурентных экспериментов	
А. А. Курохтина, Е. В. Ларина, Н. А. Лагода, А. Ф. Шмидт	188
Катализ на моно- и биметаллических наночастицах системы серебро–медь Cu _n Ag _m	

М. Б. Пшеницын, О. А. Боева, А. С. Конопацкий,	
А. Ю. Антонов, К. Н. Жаворонкова	199

Исследование методом РФЭС различий в стабильности комплексов $[M(COD)CL]_2$ (M = Ir, Rh), закрепленных на модифицированном силикагеле в реакциях спин-селективного гидрирования непредельных углеводородов параводородом

А. В. Нартова, Р. И. Квон, Л. М. Ковтунова, А. М. Дмитрачков, И. В. Сковпин, В. И. Бухтияров

Математическое моделирование автоколебательной каталитической реакции в проточном реакторе

Н. В. Песков, М. М. Слинько

224

214

УДК 544.015.4/.5 +541(64+77)+66.095.262.2

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СПРЕЕ

© 2024 г. В. Б. Федосеев^{*a*, *}, Е. Н. Федосеева^{*b*}

аФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

^bФГАОУ ВО Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, 23, корп. 5, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.09.2023 г. После доработки 12.11.2023 г. Принята к публикации 16.11.2023 г.

С расширением области применения спрей-технологии возросло количество наблюдений, демонстрирующих существенное влияние размеров капель на кинетику химических процессов. В рамках формальной химической кинетики сформулированы уравнения, связывающие концентрации реагентов, объем капель, исходный состав раствора, состав газовой среды и скорость процессов. На примере реакций второго порядка (соединения, обмена, конденсации, полимеризации, поликонденсации) показано, что размерные кинетические эффекты возникают, когда химические процессы сопровождаются изменением равновесных с газовой средой размеров капель. Приведены результаты компьютерного моделирования реакции конденсации и процесса поликонденсации, воспроизводящие размерные эффекты. Кинетические кривые, полученные при моделировании процесса поликонденсации, сопоставлены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: размерные кинетические эффекты, аэрозоль, компьютерное моделирование, поли-конденсация, молочная кислота

DOI: 10.31857/S0453881124020016, EDN: DYCONV

введение

Размерные кинетические эффекты в аэрозолях представляют практический интерес для технологических прошессов. в которых химический синтез происходит непосредственно в каплях. Широкое распространение получили методы спрей-пиролиза [1, 2], а также менее энергоемкие технологии, такие как аэрозольный проточный peaktop (aerosol flow reactor) [3, 4], аэрозольная фотополимеризация (aerosol photopolymerization) [5, 6], реактивная распылительная сушка (reactive spray-drying) [7, 8] и другие. В спрее возникают несуществующие в макроскопических системах метастабильные термодинамические состояния [9, 10], меняются условия протекания реакций [11, 12], формируются материалы с особой структурой [1, 2, 13], составом [6, 14] и свойствами [15].

Достаточно детально в литературе рассмотрены размерные кинетические эффекты при горении топлива в распыленном состоянии [16] и гетерогенном катализе [17–19], где поверхность влияет на порядок реакции, константу скорости (энергию активации и предэкспоненциальный множитель). В [20, 21] проанализированы некоторые иные факторы (морфология и фазовый состав частиц), определяющие размерные эффекты при гетерогенно-каталитических реакциях окисления и гидрирования.

Авторы [22] утверждают, что в большинстве частиц атмосферного аэрозоля фотохимические реакции идут с большей скоростью, чем в макросистеме. В [23] описана сильная нелинейная зависимость времени жизни продуктов озонолиза в аэрозолях. При исследовании кинетики реакций в аэрозольных частицах выявлен быстрый вырожденно-разветвленный режим реакции [24] и ускорение образования сульфатов.

Обзор кинетических эффектов, наблюдаемых в микрокаплях, приведен в [25]. Быстрый синтез полипептидных частиц в процессе распылительной сушки описан в [8]. Там же и в работе [26] обращается внимание на особенности выбора растворителей и заметное снижение требований к чистоте реакционной смеси. Размерный кинетический эффект обнаружен при полимеризации капель мономера, окруженных несмешивающейся жидкостью раствора инициатора [27]. В работе [28] численно смоделирован размерный кинетический эффект на примере реакции конденсации глицина с глюкозой. При интегрировании кинетического уравнения было показано, что скорость реакции и степень превращения в капле существенно выше, чем в макросистеме.

Цель работы — распространить формализм [28], описывающий размерные кинетические эффекты в спрее, на более широкий круг реакций, проиллюстрировав его сопоставлением модельных расчетов и эксперимента на примере реакции поликонденсации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РАЗМЕРНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

В [28] причиной возникновения размерных кинетических эффектов названа зависимость концентрации летучих компонентов (растворителей, реагентов и продуктов) от радиуса капель и состава газовой среды. Она является следствием выравнивания химических потенциалов летучих компонентов в конденсированной и газовой фазах. Инвариантность химических потенциалов при фазовом равновесии отображается законом Рауля (для реальных растворов – закон Генри) и уравнениями Кельвина и Оствальда–Фрейндлиха [29].

В соответствии с уравнением Кельвина концентрация летучего компонента в капле раствора равна:

$$x_i(r) = \frac{P_i}{\gamma_i P_{\infty,i}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_i}{rRT}\right),\tag{1}$$

где $P_{\infty,i}$ и P_i – давление насыщенного пара над чистым компонентом *i* и его парциальное давление в газовой фазе, γ_i – коэффициент активности, V_i – мольный объем, А – поверхностное натяжение, *r* – радиус, *R* – газовая постоянная, *T* – температура. Для идеальных растворов $\gamma_i = 1$, для реальных растворов γ_i является функцией концентрации и термодинамических условий.

Уравнение (1) полностью определяет равновесный размер капель идеального раствора, содержащего нелетучие и малорастворимые компоненты [30, 31]. Изменение состава и количества нелетучих компонентов при химических превращениях может вызвать испарение или конденсацию летучих компонентов, что меняет концентрации нелетучих реагентов и, в соответствии с формальной химической кинетикой, скорость химических реакций. Таким образом, уменьшение радиуса капель ускоряет, а увеличение замедляет химические процессы в капле. Это одна из основ размерных кинетических эффектов в спрее.

Другим основанием для обсуждения роли размерных эффектов в кинетике химических процессов являются термодинамические аспекты влияния размера капель аэрозоля на химическое равновесие [12]. Зависимость констант химического равновесия от размера капель предполагает соответствующее изменение скоростей прямой и обратной химических реакций.

Продемонстрируем взаимосвязь концентраций летучих и нелетучих компонентов с размером капель и составом газовой фазы на примере реакций второго порядка. Для этого скорость реакции второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ в капле раствора радиусом *r* представим в виде:

$$v = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -kc_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}} = -k\frac{n_{\mathrm{A}}}{V(r)}\frac{n_{\mathrm{B}}}{V(r)},\qquad(2)$$

здесь k – константа скорости химической реакции, $c_{\rm K}$ и $n_{\rm K}$ – концентрация (моль/л) и число молей реагентов в капле, $V(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 = \sum n_{\rm K}V_{\rm K}$ – объем капли, $V_{\rm K}$ – мольные объемы компонентов. Индексами K = A, B, C, D обозначены нелетучие реагенты и продукты реакции, индекс S ниже соответствует летучему растворителю.

Концентрации реагентов в капле могут меняться не только в результате химических превращений, но и при испарении или конденсации летучих компонентов реакционной смеси, в частности растворителя и продуктов реакции. Тогда изменение объема сопровождается изменением скорости реакции (2).

Ограничим рассмотрение кинетическим режимом протекания реакции. В этом случае применимо изотермическое приближение, позволяющее пренебрегать временем установления межфазного равновесия, а капли считать однородными по составу и температуре [32]. При диффузионном режиме необходимо описание, учитывающее процессы массо- и теплопереноса внутри капель [33, 34], в частности, при полимеризации [35]. В общем случае эволюция капель аэрозоля, содержащего реакционную смесь, представляет собой совокупность кинетических, тепло- и массообменных процессов внутри и в окрестности капель [34–36]. Если капли не обмениваются нелетучими компонентами с внешней средой, равновесный с газовой фазой объем равен:

$$V(r) = V_{\text{nvol}} + \frac{n_{\text{nvol}}}{1 - x_{\text{vol}}(r)} \sum_{\text{vol}} x_i(r) V_i, \quad (3)$$
$$n_{\text{nvol}} = \sum_{\text{nvol}} n_i, \quad x_{\text{vol}}(r) = \sum_{\text{vol}} x_i(r),$$
$$V_{\text{nvol}} = \sum_{\text{nvol}} n_i V_i,$$

где n_{nvol} и V_{nvol} — суммарное число молей и объем нелетучих компонентов в капле, x_i и V_i — мольная доля и мольный объем *i*-того компонента. Число молей летучих (vol) компонентов в

капле $n_i(r) = \frac{n_{nvol}}{1 - x_{vol}(r)} x_i(r)$ связано с составом газовой фазы уравнением (1).

Таким образом, в кинетическом режиме радиус капель определен текущим составом нелетучих компонентов и составом газовой фазы (1) и (3). Те же уравнения позволяют оценить отношение скоростей реакций для капель и макросистемы, из которого следует, что скорость реакций в капле раствора больше, чем в макросистеме:

$$\frac{\upsilon(r)}{\upsilon_{\infty}} = \left(\frac{C + \frac{x_{\mathbf{S},\infty}}{1 - x_{\mathbf{S},\infty}}}{C + \frac{x_{\mathbf{S}}(r)}{1 - x_{\mathbf{S}}(r)}}\right)^{p} > 1,$$

здесь p — порядок реакции, $x_{\rm S}(r) = x_{{\rm S},\infty} \exp\left(-\frac{2\sigma V_{\rm S}}{rRT}\right), \ x_{{\rm S},\infty} = x_{\rm S}(\infty)$ — моль-

ная доля летучего растворителя в окрестности капли (1) и макросистеме ($r = \infty$), величина *C* содержит константы и величины, которые не зависят от $x_{\rm S}$.

Сначала рассмотрим реакцию соединения с образованием нелетучего продукта $A + B \rightarrow C$. Степень превращения (α) и числа молей компонентов для стехиометрической смеси ($n_A = n_B$) в процессе превращения равны:

$$\begin{split} \alpha &= 2n_{\rm C} / n_{\rm ini}, \\ n_{\rm A} &= n_{\rm B} = 0.5(1-\alpha)n_{\rm ini}, \\ n_{\rm C} &= 0.5\alpha n_{\rm ini}, \\ n_{\rm S} &= (1-0.5\alpha)\frac{x_{\rm S}}{1-x_{\rm S}}n_{\rm ini}, \end{split}$$

здесь $n_{\text{ini}} = n_{\text{A}} + n_{\text{B}}$ — исходное число молей реагента.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

Равновесный с газовой фазой объем капли равен

$$V(r) = \frac{4}{3}\pi r^{3} = n_{\rm ini} \left(\frac{V_{\rm A} + V_{\rm B} + \alpha \Delta_{r} V}{2} + \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) \frac{x_{\rm S}(r)}{1 - x_{\rm S}(r)} V_{\rm S} \right),$$
(4)

где $\Delta_r V = V_{\rm C} - V_{\rm A} - V_{\rm B}$.

Для идеальных растворов трансцендентному уравнению (4) удовлетворяет единственное значение $r = r(n_{ini}, \alpha, P_S)$. Соответственно скорость реакции в кинетическом режиме будет функцией тех же параметров (n_{ini}, α, P_S) .

Образование летучего продукта, являющегося растворителем $A + B \rightarrow S$, меняет объем капли несколько иначе. В этом случае равновесный объем капли сильнее зависит от степени превращения ($\alpha = 1 - 2n_A / n_{ini}$) для стехиометрической смеси ($n_A = n_B$):

$$V(r) = \frac{4}{3}\pi r^{3} = n_{\rm ini} \left(\frac{V_{\rm A} + V_{\rm B} + \alpha (\Delta_{r} V - V_{\rm S})}{2} + (1 - \alpha) \frac{x_{\rm S}(r)}{1 - x_{\rm S}(r)} V_{\rm S} \right),$$
(5)

здесь $\Delta_r V = V_{\rm S} - V_{\rm A} - V_{\rm B}$.

Количество летучего компонента $n_{\rm S} = (1 - \alpha) \frac{x_{\rm S}}{1 - x_{\rm S}} n_{\rm ini}$ определяется количеством нелетучих реагентов: при $n_{\rm A} = n_{\rm B}$ процесс идет с постоянным ускорением, а капля в конечном итоге полностью испарится. Образование отличных от растворителя летучих продуктов также способствует ускорению реакции, но может заканчиваться образованием монодисперсного аэрозоля [30].

Аналогичные закономерности характерны и для реакций обмена. Рассмотрим реакции с нелетучими реагентами типа $A + B \rightarrow C + D$ (а) и $A + B \rightarrow C + S$ (б). В случае (а) и реагенты, и продукты нелетучие. В случае (б) летучий растворитель одновременно является продуктом реакции (нейтрализации, конденсации, этерификации и др.). Для стехиометрической смеси ($n_A = n_B$, $n_C = n_D$) степень превращения и количества компонентов равны $\alpha = 2n_C/n_{ini}$, $n_A = n_B = 0.5(1 - \alpha)n_{ini}$, $n_C = n_D = 0.5\alpha n_{ini}$, для растворителя в случае (а) $n_S = n_{ini} \frac{x_S}{1 - x_S}$ и в случае (б) $n_S = n_{ini} \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \frac{x_S}{1 - x_S}$.

Равновесный объем капли зависит от типа реакции. Для (а) имеем:

$$V(r) = \frac{4}{3}\pi r^{3} =$$

= $n_{\rm ini} \left(\frac{V_{\rm A} + V_{\rm B} + \alpha \Delta_{r} V}{2} + \frac{x_{\rm S}(r)}{1 - x_{\rm S}(r)} V_{\rm S} \right),$ (6)

где $\Delta_r V = V_{\rm C} + V_{\rm D} - V_{\rm A} - V_{\rm B}$.

Для (б) имеем:

$$V(r) = \frac{4}{3}\pi r^{3} = n_{\rm ini} \left(\frac{V_{\rm A} + V_{\rm B} + \alpha (\Delta_{r} V - V_{\rm S})}{2} + \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) \frac{x_{\rm S}(r)}{1 - x_{\rm S}(r)} V_{\rm S} \right),$$
(7)

где $\Delta_r V = V_{\rm C} + V_{\rm S} - V_{\rm A} - V_{\rm B}$.

Α

Если $\Delta_r V = 0$, размерный кинетический эффект должен наблюдаться только для реакций типа (б), так как в случае (а) объем капли не изменяется (б). Тем не менее, эффект возникнет и при реакциях типа (а), если меняется поверхностное натяжение реакционной смеси. Например, рост поверхностного натяжения в соответствии с (1) способствует уменьшению $x_{\rm S}(r)$, объема капли и ускорению химических процессов (2).

Если в реакциях участвует летучий реагент, размерные кинетические эффекты усложняются. Это можно показать на примере реакций второго порядка, в которых реагентом является растворитель. В кинетическом уравнении (2) появляется дополнительный множитель, возрастающий при уменьшении радиуса:

$$A + B \rightarrow \dots$$

$$A + B \rightarrow \dots$$

$$A + S \rightarrow C \qquad \frac{dc_A}{dt} = -k \frac{n_{\text{ini}}^2}{V(r)^2} \times \begin{cases} \left(\frac{1-\alpha}{2}\right)^2, & \alpha = 1 - 2\frac{n_A}{n_{\text{ini}}} \\ (1-\alpha)\frac{x_S(r)}{1-x_S(r)}, & \alpha = 1 - \frac{n_A}{n_{\text{ini}}} \end{cases}$$

$$(8)$$

$$+S \rightarrow C + D \qquad (1+\alpha)\frac{x_S(r)}{1-x_S(r)}, & \alpha = 1 - \frac{n_A}{n_{\text{ini}}} \end{cases}$$

Схему (8) можно расширить, рассматривая более сложные ситуации. Например, для смесей, в состав которых входит несколько летучих (vol) компонентов, множитель принимает вид $\frac{x_{\rm S}(r)}{1-\sum_{j\in {\rm vol}} x_j(r)}$ (3), а при наличии не участвующих в реакции нелетучих (nvol) компонентов содержание летучих компонентов в капле описывается соотношением $n_k(r) = \sum_{i\in {\rm nvol}} n_i \frac{x_k(r)}{1-\sum_{j\in {\rm vol}} x_j(r)}$. Объем капли

этого многокомпонентного раствора равен:

$$V(r) = \sum_{i \in \text{nvol}} n_i V_i + \sum_{i \in \text{nvol}} n_i \frac{\sum_{j \in \text{vol}} x_j(r) V_j}{1 - \sum_{j \in \text{vol}} x_j(r)}.$$
(9)

Скорость реакции между летучими реагентами X и Y в капле имеет вид:

$$v = k \left(\frac{n}{V(r)}\right)^2 x_{\rm X}(r) x_{\rm Y}(r), \qquad (10)$$

где *n* – суммарное число молей в капле.

При $\sum_{i \in nvol} n_i = 0$ (все компоненты реакционной смеси являются летучими) уравнение (1) определяет равновесный с газовой средой состав и радиус капли в соответствии с тождеством

$$\sum_{k} x_{k}(r) = \sum_{k} \frac{P_{k}}{\gamma_{k} P_{\infty,k}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_{k}}{rRT}\right) = 1$$

В этом случае скорость реакции в кинетическом приближении зависит только от состава газовой фазы и свойств компонентов:

$$v = k \left(\frac{1}{V_{\rm m}(r)}\right)^2 x_{\rm X}(r) x_{\rm Y}(r),$$

$$V_{\rm m}(r) = \sum_k x_k(r) V_k,$$
(11)

здесь V_m – мольный объем раствора.

Возникает ситуация, когда капля непрерывно поглощает реагенты из газовой фазы и испаряет продукты. Если реакция идет и в газовой, и в конденсированной фазе, то присутствие аэрозоля должно способствовать ускорению химических процессов, так как в конденсированной фазе объемная концентрация реагентов выше.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

Образование нелетучих продуктов увеличивает все переменные величины, входящие в уравнение (10). В этом случае кинетика процесса зависит от свойств компонентов (мольный объем, поверхностная активность, парциальное давление).

Приведенный формализм можно распространить на реакции разного порядка и многостадийные процессы. В соответствии с (4)–(11) размерные кинетические эффекты связаны с составом реакционной смеси и объемом капли. Оба эти фактора являются существенными при полимеризации или поликонденсации. Естественно ожидать, что размерные кинетические эффекты имеют большое значение и для этих процессов. Рассмотрим их более детально.

Рост цепи полимера описывается реакцией $M + P_n \rightarrow P_{n+1}$ при полимеризации и $M + P_n \rightleftharpoons P_{n+1} + S$ при поликонденсации (символами M и P обозначены мономер и полимер). Пусть процесс протекает в летучем растворителе S, который при поликонденсации является участником реакции. Степень превращения (конверсия мономера) $\alpha = 1 - n_M/n_{ini}$ определяет текущее количество мономера $n_M = (1 - \alpha)n_{ini}$, полимера $n_P = \alpha n_{ini}/\beta$ и растворителя $n_S = \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{\beta}\right) \frac{x_S}{1 - x_S} n_{ini}$, здесь n_{ini} – исходное число молей мономера, β – средняя степень полимеризации.

Равновесный объем капли при полимеризации $V_{\rm p}(r)$ и поликонденсации $V_{\rm pc}(r)$ равен

$$V_{\rm p}(r) = n_{\rm ini} \left(V_{\rm M} + \alpha \Delta_{\rm p} V + \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{\beta} \right) \frac{x_{\rm S}(r)}{1 - x_{\rm S}(r)} V_{\rm S} \right),$$
(12)
$$V_{\rm pc}(r) = n_{\rm ini} \left(V_{\rm M} + \alpha \left(\Delta_{\rm pc} V - V_{\rm S} \right) + \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{\beta} \right) \frac{x_{\rm S}(r)}{1 - x_{\rm S}(r)} V_{\rm S} \right),$$
(13)

здесь $\Delta_{\rm p}V = V_{\rm P}/\beta - V_{\rm M}$ и $\Delta_{\rm pc}V = V_{\rm P}/\beta + V_{\rm S} - V_{\rm M} -$ контракция при полимеризации и поликонденсации соответственно.

Средняя степень полимеризации может быть описана разными способами. В тривиальном случае можно принять условие $\beta = \text{const}$. Например, при $\beta = 2$ те же уравнения соответствуют реакции димеризации. Нами использована

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

оценка, основанная на комбинаторной теории разбиений $\beta \approx \sqrt{\alpha n_{ini} N_A}$, где N_A – число Авогадро [37, 38]. В этом приближении β растет с увеличением конверсии, и ее максимальное значение определено исходным размером капли. Очевидно, что комбинаторное приближение окажется некорректным при действии факторов, влияющих на β (инициатор, ингибитор и др.).

Приведенное формальное описание дает обоснование существованию размерных кинетических эффектов. Их практическую значимость подтверждают количественные оценки с их сопоставлением с экспериментом. Пример численного моделирования размерных кинетических эффектов дан в [28]. Аналогичную оценку воспроизведем для более сложного процесса – реакции поликонденсации.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ

В качестве примера рассмотрим реакцию поликонденсации молочной кислоты, идущую с образованием полилактида (ПЛА). Согласно [39], реакции образования лактидов и полилактида из *S*-молочной кислоты характеризуются небольшими положительными значениями энергии Гиббса. В отличие от реакции конденсации глицина с глюкозой, рассмотренной в [28], поликонденсация молочной кислоты обратима. Процесс может идти самопроизвольно, но при этом в макросистеме равновесие сдвинуто в сторону гидролиза. Экспериментально исследованные особенности ее течения в спрее [40] позволяют сопоставить результаты расчета и опыта.

В условиях спрея конверсия молочной кислоты моделируется уравнением

$$\frac{dc_{\rm M}}{dt} = -k \frac{n_{\rm M} n_{\rm P}}{V(r)^2} - k_2 \frac{n_{\rm M}^2}{V(r)^2} + k_{\rm h} \frac{n_{\rm P} n_{\rm S}}{V(r)^2}, \quad (14)$$

здесь k и $k_{\rm h}$ — константы скорости поликонденсации и гидролиза, k_2 — эффективная константа скорости димеризации мономера, которая косвенно учитывает обратимость димеризации, $k_2 << k$.

Реакция димеризации 2М \Rightarrow P + S добавлена, чтобы избежать нулевой скорости полимеризации в момент t = 0, когда $\alpha = 0$ и $n_{\rm P} = \alpha/\beta = 0$. Но для того, чтобы образование димера не лимитировало конверсию мономера, константа скорости этой реакции принята малой ($k_2 \le 10^{-8} k$). При этом димер отождествляется с полимером, инициируя начало поликонденсации. Выражая скорость через степень превращения, получим

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{M}}}{\mathrm{d}t} = \frac{-k\left(1-\alpha\right)\frac{\alpha}{\beta} - k_{2}\left(1-\alpha\right)^{2} + k_{\mathrm{h}}\frac{\alpha}{\beta}\left(1-\alpha+\frac{\alpha}{\beta}\right)\frac{x_{\mathrm{S}}(r)}{1-x_{\mathrm{S}}(r)}}{\left(V_{\mathrm{M}} + \alpha\left(\Delta_{\mathrm{pc}}V - V_{\mathrm{S}}\right) + \left(1-\alpha+\frac{\alpha}{\beta}\right)\frac{x_{\mathrm{S}}(r)}{1-x_{\mathrm{S}}(r)}V_{\mathrm{S}}\right)^{2}}.$$

На рис. 1 показаны кинетические кривые, полученные как результат моделирования процесса поликонденсации водного раствора молочной кислоты ($x_{\rm S} = 0.56$, влажность — 30%, температура — 298 К) при условии $k = k_{\rm h}$ для капель разного размера. Точность и устойчивость интегрирования определяются шагом kdt, позволяющим при расчетах использовать безразмерное время и произвольные значения констант скорости реакции.

Для сравнения на рис. 2 приведена экспериментально выявленная динамика контракции капель водного раствора молочной кислоты [40]. Контракция является результатом испарения низкомолекулярного продукта (воды) и поликонденсации молочной кислоты. Капли создавали распылением водного раствора молочной кислоты (80 мас. % или $x_0 = 0.56$, $x_1 = 0.44$, влажность – $33 \pm 2\%$, температура – $23-25^{\circ}$ С) на предметное стекло. Каких-либо дополнительных реагентов и воздействий не применяли. Кривые контракции восстанавливали из последовательности цифровых изображений ансамбля капель, записанных цифровым микроскопом (Levenguk D670T).



Рис. 1. Результаты моделирования динамики поликонденсации молочной кислоты в каплях с радиусом, мкм: 27 (1), 58 (2), 125 (3), 270 (4), 582 (5). Стрелка указывает положение максимума на кривой 5.

Положение максимума скорости поликонденсации при моделировании определено произведением $(1 - \alpha)\alpha/\beta$. При использовании комбинаторного приближения $\beta = \sqrt{\alpha n_{\text{ini}}N_A}$, максимум скорости достигается при $\alpha = 1/3$. При этом максимальная скорость v_{max} и время ее достижения t_{max} имеют вид $v(r)_{\text{max}}^{-1.5}$ и $t(r)_{\text{max}}^{1.22}$.

Поскольку характерное время процесса в спрее (без катализатора при температуре 25°С) [40] сопоставимо с продолжительностью синтеза ПЛА в макросистеме [41–43], для грубой оценки времени достижения максимума скорости процесса было использовано приведенное в [41] значение $k \approx 10^{-5}$ моль $\pi^{-1}c^{-1}$. В пересчете к температуре 298 К эта величина будет на 3–4 порядка ниже.

Экспериментальная $t(r)_{\max}^{1.43}$ и теоретическая $t(r)_{\max}^{1.22}$ зависимости (рис. 3) вполне сопоставимы, если принять во внимание, что диаметр микронных капель определяется в опыте с большой погрешностью, а связь между скоростью поликонденсации и контракцией — нелинейная. Различие показателей степени может означать, что комбинаторная оценка завышает степень полимеризации. В r = 30 мкм максимум скорости



Рис. 2. Изменение скорости контракции при высыхании сидячих капель раствора молочной кислоты в процессе поликонденсации с радиусом, мкм: 2 (1), 10 (2), 14 (3), 30 (4).

2024

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2



Рис. 3. Теоретическая и экспериментальная (пунктир) оценки времени достижения максимума скорости поликонденсации в зависимости от радиуса капли. Теоретическая зависимость нормирована по капле радиусом 30 мкм (окружность).

достигается через 1 ч (рис. 2). При этом обе зависимости прогнозируют, что в миллиметровых каплях максимальная скорость будет достигнута через несколько суток. Для более крупных капель это время бессмысленно велико, следовательно, скорость процесса стремится к нулю.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формальное рассмотрение реакций второго порядка разного типа позволяет утверждать, что в общем случае размерные кинетические эффекты должны проявляться при химических и фазовых превращениях в аэрозолях. Их результатом может быть и ускорение, и замедление процессов. Это определяется составом конденсированной и газовой фаз, свойствами реагентов и типом реакции.

Приведенные результаты моделирования и эксперимент отчетливо демонстрируют ускорение поликонденсации при уменьшении размеров капель и согласуются с теоретической интерпретацией размерных кинетических эффектов.

Теоретическое описание выявляет ряд факторов, существенно влияющих на кинетику химических процессов в аэрозолях, а именно: изменение объема и числа молей нелетучих компонентов при реакции, а также свойства реагентов и продуктов реакции, оказывающие воздей-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

ствие на фазовое равновесие жидкость—газ (1) (мольный объем, поверхностная активность, парциальное давление в газовой фазе). Для процессов полимеризации важным фактором является зависимость степени полимеризации от размера капель и конверсии. Именно поэтому чаще всего ускорение химических процессов в аэрозолях обнаруживается при исследованиях полимеризации и фотополимеризации.

Размерный кинетический эффект, вне зависимости от этих факторов, должен проявляться на стадии формирования спрея, когда устанавливается равновесие между раствором и газовой средой [28, 30].

Для быстро протекающих реакций большая удельная поверхность позволяет эффективно удалять низкомолекулярные продукты и выделяющееся в реакции тепло и стабилизировать химические процессы. При этом переход реакции в диффузионный режим может приводить к возникновению дополнительных размерных эффектов, связанных с неоднородным распределением реагентов в капле [27].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования "Аналитический центр ИМХ РАН" при поддержке гранта "Обеспечение развития материальнотехнической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (Уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Leng J., Wang Z., Wang J., Wu H.H., Yan G., Li X., Guo H., Liu Y., Zhang Q., Guo Z. // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry. 2019. V. 48. № 11. P. 3015. https://doi.org/10.1039/c8cs00904j
- Łatka L., Pawłowski L., Winnicki M., Sokołowski P., Małachowska A., Kozerski S. // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 15. https://doi.org/10.3390/app10155153
- Raula J., Eerikäinen H., Lähde A., Kauppinen E.I. // Nanoparticulate Drug Delivery System. 2007. № 7. P. 111. https://doi.org/10.1201/9781420008449-8

- Bernard F., Fedioun I., Peyroux F., Quilgars A., Daële V., Mellouki A. // J. Aerosol Sci. 2012. V. 43. № 1. P. 14. https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.08.005
- Akgün E., Hubbuch J., Wörner M. // Macromol. Mater. Eng. 2014. V. 299. № 11. P. 1316. https://doi.org/10.1002/mame.201400032
- Suvarli N., Perner-Nochta I., Hubbuch J., Wörner M. // Polymers (Basel). 2021. V. 13. № 24. P. 4363. https://doi.org/10.3390/polym13244363
- Reinhold M., Horst C., Hoffmann U. // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. № 4. P. 1657. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00394-8
- Glavas L., Odelius K., Albertsson A.C. // Biomacromol. Am. Chem. Soc. 2016. V. 17. № 9. P. 2930. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00747
- Murray B.J., Bertram A.K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. № 1. P. 186. https://doi.org/10.1039/b513480c
- Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. // Письма в ЖЭТФ.
 2013. Т. 97. № 7. С. 473. 10.7868/S0370274X13070072 (Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N. // JETP Lett. 2013.
 V. 97. № 7. Р. 408). https://doi.org/10.1134/S0021364013070059
- Lee J.K., Walker K.L., Han H.S., Kang J., Prinz F.B., Waymouth R.M., Nam H.G., Zare R.N. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2019. V. 116. № 39. P. 19294. https://doi.org/10.1073/pnas.1911883116
- Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. № 24(1).
 С. 101. 10.17308/kcmf.2022.24/9060 (Fedoseev V.V., Fedoseeva E.N. // Condensed Matter and Interphases. 2022. V. 24. № 1. Р. 101). https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9060
- 13. Chen P., Ye N., He C., Tang L., Li S., Sun L., Li Y. // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 2. P. 228. https://doi.org/10.3390/app9020228
- Partch R.E., Nakamura K., Wolfe K.J., Matijević E.// J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 105. № 2. P. 560. https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90331-5
- 15. *Arias V., Odelius K., Albertsson A.C.* // Macromol. Rapid Commun. 2014. V. 35. № 22. P. 1949. https://doi.org/10.1002/marc.201400374
- Petranović Z., Edelbauer W., Vujanović M., Duić N. // Fuel. 2017. V. 191. P. 25. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.051
- 17. *Roelofs F., Vogelsberger W., Buntkowsky G. //* Zeitschrift fur Phys. Chemie. 2008. V. 222. № 8–9. P. 1131. https://doi.org/10.1524/zpch.2008.5393
- 18. *Cui Z., Xue Y., Xiao L., Wang, T.* // J. Comput. Theor. Nanosci. 2013. V. 10. № 3. P. 569. https://doi.org/10.1166/jctn.2013.2735
- Xue Y., Wang X., Cui Z. // Prog. React. Kinet. Mech. 2011. V. 36. № 4. P. 329. https://doi.org/10.3184/146867811X13103063934186
- 20. Стрижак П.Е., Трипольский, А.И., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З., Гурник Т.Н. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 1. С. 131. (Strizhak P.E., Trypolskyi A.I., Kosmambetova G.R., Didenko O.Z.,

Gurnyk T.N. // Kinet. Catal. 2011. V. 52. № 1. P. 128. https://doi.org/10.1134/S0023158411010186)

- Шишулин А.В., Федосеев В.Б. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 334. 10.1134/ S0453881119030134 (Shishulin A.V., Fedoseev V.B. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 3. Р. 315. https://doi.org/10.1134/S0023158419030121)
- Corral Arroyo P., David G., Alpert P.A., Parmentier E.A., Ammann M., Signorell R. // Science (New York). 2022.
 V. 376. № 6590. P. 293. https://doi.org/10.1126/science.abm7915
- 23. *QiuJ., IshizukaS., TonokuraK., Colussi A.J., EnamiS.//* J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. № 19. P. 5748. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b01953
- 24. Ермаков А.Н. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 1. С. 86. 10.31857/S045388112301001X (Yermakov A.N. // Kinetics and Catalysis. 2023. V. 64. № 1. Р. 74. https://doi.org/10.1134/S0023158423010019)
- Wei Z., Li, Y., Cooks R.G., Yan X. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2020. V. 71. P. 31. https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-121319-110654
- 26. Raula J., Eerikäinen H., Kauppinen E.I. // Int. J. Pharm. 2004. V. 284. № 1–2. P. 13. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.07.003
- 27. *Roshchin D.E., Patlazhan S.A., Berlin A.A.* // Eur. Polym. J. 2023. P. 112002. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112002
- 28. Федосеев В.Б. // Письма в журнал технической физики. 2023. Т. 49. № 8. С. 32. 10.21883/ PJTF.2023.08.55135.19469 (Fedoseev V.B. // Tech. Phys. Lett. 2023. V. 49. № 4. Р. 71). https://doi.org/10.21883/TPL.2023.04.55884.19469
- 29. Русанов А.И. // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. № 2. С. 148. (*Rusanov, A.I.* // Colloid J. 2012. V. 74. № 2. Р. 136). https://doi.org/10.1134/S1061933X1202010X
- 30. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. // Инженерно-физический журнал. 2020. Т. 93. № 5. С. 1154. (*Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N.* // J. Eng. Phys. Thermophys. 2020. V. 93. № 5. Р. 1116). https://doi.org/10.1007/s10891-020-02212-6
- 31. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. // Инженерно-физический журнал. 2019. Т. 92. № 5. С. 2229. (*Fedoseev, V.B., Fedoseeva E.N.* // J. Eng. Phys. Thermophys. 2019. V. 92. № 5. Р. 1191). https://doi.org/10.1007/s10891-019-02033-2
- 32. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2008. 408 с.
- Marin A., Karpitschka S., Noguera-Marín D., Cabrerizo-Vílchez M.A., Rossi M., Kähler C.J., Rodríguez Valverde M.A. // Phys. Rev. Fluids. 2019. V. 4. № 4. P. 041601.

https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.4.041601

34. Zaveri R.A., Easter R.C., Shilling J.E., Seinfeld, J.H. // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. № 10. P. 5153. https://doi.org/10.5194/acp-14-5153-2014

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

- 35. Säckel W., Nieken U. // Macromol. Symp. 2013. V. 333. № 1. P. 297. https://doi.org/10.1002/masy.201300058
- 36. *Fisenko S.P., Wang W., Wuled Lenggoro I., Okyuama K.//* Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. № 18. P. 6029. https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.05.028
- 37. Федосеев В.Б. // Вестник ННГУ. 2000. № 1. С. 146.
- 38. Эндрюс Г. Теория разбиений. Москва: Наука, 1982. 256 с.
- Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Шик К., Степурко Е.Н., Роганов Г.Н., Георгиева М.К. // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 9. С. 1638. (Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Schick C., Stepurko E.N., Roganov G.N., Georgieva М.К. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 9. Р. 1491). https://doi.org/10.1134/S0036024410090074
- Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. // Инженерно-физический журнал. 2023. Т. 96, № 5. С. 1204. (*Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N.* // J. Eng. Phys. Thermophys. 2023. V. 96. № 5. Р. 1196). https://doi.org/10.1007/s10891-023-02785-y
- Harshe Y.M., Storti G., Morbidelli M., Gelosa S., Moscatelli D. // Macromol. React. Eng. 2007. V. 1. № 6. P. 611. https://doi.org/10.1002/mren.200700019
- 42. *Kim K.W., Woo S.I.* // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 15. P. 2245. https://doi.org/10.1002/1521-3935(200211)203:15<2245::AID-MACP2245>3.0.CO;2-3
- 43. *Ren J.* // Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. P. 15.

Kinetics of Chemical Reactions in Spray

V. B. Fedoseev^{1, *}, E. N. Fedoseeva²

¹G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 49 Tropinina str., Nizhny Novgorod, 603137 Russia

²Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23, prosp. Gagarina, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: vbfedoseev@yandex.ru

The number of observations demonstrating a significant effect of droplet sizes on the kinetics of chemical processes has increased with the expansion of the scope of application of spray technology. The equations linking the concentrations of reagents, the volume of droplets, the initial composition of the solution, the composition of the gas medium and the speed of processes are formulated within the framework of formal chemical kinetics. Using the example of second-order reactions (coupling, exchange, condensation, polymerization, polycondensation), it is shown that size kinetic effects occur when chemical processes are accompanied by changes in the droplet sizes in equilibrium with the gas medium. The results of computer simulation of condensation reaction and polycondensation process reproducing size effects are presented. Kinetic curves obtained by modeling the polycondensation process are compared with experimental data.

Keywords: size kinetic effects, aerosol, computer simulation, polycondensation, lactic acid

УДК 544.32

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛАДАМАНТАНОВ МЕТОДОМ ИОННОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНАМИ

© 2024 г. Н. И. Баранов^{*a*, *}, Е. И. Багрий^{*b*}, Р. Е. Сафир^{*a*}, А. Г. Чередниченко^{*a*}, К. В. Боженко^{*a*}, А. Л. Максимов^{*b*}

а ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

^bΦГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: 1042182094@rudn.ru

Поступила в редакцию 18.10.2023 г. После доработки 01.12.2023 г. Принята к публикации 01.12.2023 г.

Проведена оценка термодинамических параметров реакций образования (полной энергии при 0 К, энтальпии и свободной энергии Гиббса при температуре 298.15 К и давлении 101325 Па) для продуктов алкилирования адамантана и низших алкиладамантанов этиленом и пропиленом при использовании хлорида алюминия как модели кислотного катализатора с применением функционала электронной плотности в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Изучено влияние метильных и этильных групп в адамантанах и молярной массы олефина на энергетику получения соответствующих алкил- и алкениладамантанов.

Ключевые слова: ионное алкилирование адамантанов олефинами, алкил- и алкениладамантаны, виниладамантаны, пропениладамантаны, реакционная способность низших адамантанов, кислотный катализ

DOI: 10.31857/S0453881124020021, EDN: DXUZVI

ВВЕДЕНИЕ

Производные адамантана и алкиладамантанов представляют значительный интерес для научных исследований и промышленности ввиду своих уникальных свойств, в числе которых повышенная термостойкость, устойчивость к окислению, гидролизу, воздействию света, высокая реакционная способность [1], позволяющая получать из них термостабильные и энергоемкие топлива [2], лекарственные препараты и биологически активные вещества [3, 4], материалы для оптики [5], органические полупроводниковые люминофоры и другие продукты [6–11].

В качестве исходных соединений для синтеза лекарственных препаратов, наряду с адамантаном (известный противовирусный препарат "Ремантадин" [12]), применяются также и низшие адамантаны и их непредельные производные. Так, например, известный препарат "Мемантин" для лечения деменции получают из 1,3-диметиладамантана [13]. В этой связи актуальным становится изучение реакционной способности низших алкиладамантанов, в частности, уже содержащих алкильные (метильные) заместители.

В настоящее время для синтеза низших ненасыщенных адамантанов с двойной связью в боковой цепи могут быть использованы:

 – реакция Хека – взаимодействие бромадамантана со стиролами при применении в качестве катализатора палладия [14] и соединений кобальта [15];

 – многостадийные синтезы из адамантанкарбоновых или адамантилуксусных кислот [16];

Сокращения и обозначения: ПС — переходное состояние; ППЭ — поверхность потенциальной энергии; ΔE_0 — разница полных энергий изучаемых систем при абсолютном нуле; ΔH_{298} — энтальпия при температуре 298.15 К; ΔG_{298} — свободная энергия Гиббса при температуре 298.15 К , ΔG_{298}^{\neq} — энергия Гиббса активации при температуре 298.15 К.

 [–] реакция Виттига [17];

 [–] фотохимические реакции [18–21].

Низкомолекулярные алкениладамантаны, наряду с алкиладамантанами, могут образовываться также при алкилировании адамантана олефинами в условиях кислотного катализа [11]. Экспериментально было установлено, что в случае использования в качестве катализатора оксида алюминия, активированного серной кислотой, при алкилировании адамантана пропиленом выход непредельного продукта (1-пропениладамантана) может достигать 29% [11].

В работах, посвященных изучению ионного алкилирования адамантана, основное внимание уделено получению насыщенных продуктов. В то же время вопрос синтеза данным методом непредельных производных не рассматривается. В силу указанных выше причин представляет интерес выяснить термодинамику и кинетику образования алкениладамантанов при алкилировании олефинами, в том числе с помощью компьютерного моделирования. В научной литературе есть примеры использования квантовой химии для исследования строения, свойств и реакционной способности непредельных адамантанов [22-26]. Детальное теоретическое изучение многостадийных процессов с определением и описанием переходных состояний (ПС) элементарных актов химических реакций для систем, состоящих из нескольких десятков атомов, связано с большими затратами машинного времени. По этой причине стоит рассмотреть возможность оценки в первом приближении преобладания в смеси продуктов тех или иных соединений без поиска ПС, опираясь на данные квантово-химических расчетов систем с оптимизацией геометрии и вычислением термических поправок после расчета молекулярного гессиана.

Задачей настоящей работы было исследование воздействия алкильных (метильных и этильных) заместителей в ядре исходного адамантана на термодинамику процесса алкилирования, в частности, с целью оценки степени возможного влияния электронно-донорного эффекта метильных и этильных групп, передаваемого через полость каркаса адамантана (вследствие т.н. "эффекта клетки"), на механизм процесса алкилирования и соотношение насыщенных и непредельных продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимизация геометрии с расчетом гессиана была выполнена в программе Gamess US [27] с применением приближения

B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Выбор приближения связан с тем, что анализ научной литературы выявил хорошую корреляцию между экспериментальными данными и результатами квантово-химических расчетов, проведенных с использованием функционала электронной плотности B3LYP и семейства попловских базисов 6-311G [22, 28–31]. Отсутствие мнимых частот в спектре служило доказательством того, что найденная структура относится к энергетическому минимуму. Расчет гессиана выполнен в приближении гармонического осциллятора. Визуализацию результатов квантово-химических расчетов производили с помощью программы ChemCraft [32]. С целью уменьшения объема расчетов в качестве модели кислотного катализатора использован хлорид алюминия в виде аниона AlCl₄ - как акцептора протона и комплекса AlCl3·HCl в качестве донора протона. Температурные поправки получены при температуре 298.15 К и давлении 101325 Па. Для оценки рассматривали значения следующих величин: ΔE_0 (разница полных энергий изучаемых систем при абсолютном нуле), ΔH_{298} , ΔG_{298} (энтальпия и свободная энергия Гиббса, определяемые как $\Delta E_0 + \Delta H_t / \Delta G_t$, где индексами *t* обозначены термические поправки, рассчитываемые после получения гармонических частот).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все процессы ионного алкилирования адамантана олефинами протекают с участием высокоустойчивого третичного адамантилктиона. Данная частица может образовываться в реакционной системе различными путями, среди которых действие суперкислот с использованием в качестве растворителей веществ с низкой нуклеофильностью [33] и передача по цепи

$$X^+ + AdH \rightarrow XH + Ad^+.$$

В роли X⁺ могут выступать электрофилы достаточной силы, в том числе и протон.

Сканированием поверхности потенциальной энергии (ППЭ) обнаружено, что отсутствует минимум, соответствующий катиону с формулой $Ad-CH_2-CH_2^+$, который потенциально мог бы появляться в результате химической реакции между третичным адамантилкатионом и молекулой этилена. В то же время катион подобного строения $Ad-CH_2-C^+H-CH_3$ (рис. 1) образуется при взаимодействии адамантилкатиона с пропиленом.

В отличие от результатов, полученных в менее точном приближении B3LYP/6-31G* [34], в

Рис. 1. Геометрическая структура $Ad - CH_2 - CH^+ - CH_3$.

случае B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** квантово-химические расчеты показывают, что для образования соответствующего катиона необходимо преодолеть энергетический барьер. Переходное состояние соответствующей элементарной реакции представлено на рис. 2.

$$\mathrm{Ad}^+ + \mathrm{C}_3\mathrm{H}_6 \rightarrow \mathrm{Ad} - \mathrm{CH}_2 - \mathrm{C}^+\mathrm{H} - \mathrm{CH}_3,$$

 $\Delta G_{298} = 2.6$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^{\neq} = 2.8$ ккал/моль (относительно изолированных реагентов);

 $\Delta G_{298} = 1.0$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^{\neq} = 1.2$ ккал/моль (относительно предреакционного комплекса).

Ранее было показано, что при алкилировании адамантана пропиленом преимущественно получаются углеводороды нормального строения, а не разветвленного, с замещением по третичному атому углерода каркаса [11]. По этой причине мы сконцентрировались именно на рассмотрении образования углеводородов *н*-строения при взаимодействии с низкомолекулярными олефинами. В табл. 1–4 представлены результаты расчетов изменения полной энергии ΔE_0 при 0 К, энтальпии ΔH_{298} и свободной энергии Гиббса ΔG_{298} при 298.15 К и давлении 101325 Па для химических реакций алкилирования адамантана, а также его метил- и этилпроизводных низшими олефинами – этиленом и пропиленом.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, насыщенные продукты в случае ионного алкилирования адамантана низшими олефинами образуются и без помощи катализатора. Для получения алкана на последней стадии должна произойти реакция $XH + Ad - R^+ \rightarrow X^+ + Ad - RH$ (см. выше). С ростом молярной массы олефина образование продуктов становится менее энергетически выгодным. Отмечается резкое увели-



Рис. 2. ПС реакции $Ad^+ + C_3H_6 \rightarrow Ad - CH_2 - C^+H - CH_3$ (мнимая частота ПС 234.59і).

чение значений термодинамических функций: ΔE_0 на 2.8 ккал/моль, ΔH_{298} на 3.6 ккал/моль, ΔG_{298} на 4.2 ккал/моль.

Рассмотрим реакции формирования насыщенных углеводородов при ионном алкилировании низшими олефинами метил- и этилзамещенных адамантанов (табл. 2).

При переходе к метилзамещенным адамантанам последовательно снижается ΔE_0 реакций образования этилпроизводных с ростом числа метильных групп, достигая наименьшего значения в случае этиладамантана ($\Delta E_0 = -27.4$ ккал/моль). В случае пропиладамантанов величина ΔE_0 реакций меняется разнонаправленно: для метил-, этил- и триметилзамещенного производных ΔE_0 ниже, чем для незамещенного адамантана, а для диметилпроизводных — такая же. Разница значений тепловых эффектов ΔH_{298} peакций получения этиловых производных метили этиладамантанов составляет менее 1 ккал/моль. Для этиладамантана энтальпия реакции ионного алкилирования выше на 2 ккал/моль по сравнению с адамантаном, для триметилпроизводного выше на 1.6 ккал/моль. В то же время изменение энтальпии соответствующих реакций получения замещенных пропиладамантанов больше, чем у свободного адамантана для метил-, триметил- и этилпроизводных, но имеет одинаковые значения с ΔH_{298} реакции получения 1,3-диметил-5-пропиладамантана. Таким образом, не обнаружена какая-либо зависимость изменения энтальпии от количества метильных групп. В случае взаимодействия с этиленом значения свободной энергии Гиббса увеличиваются при переходе от адамантана к метилзамещенным аналогам, но добавление метильных групп не оказывает существенного влияния на результат ΔG_{298} . Энергия Гиббса образования

Таблица 1. Изменения полной энергии при 0 К (ΔE_0), энтальпии (ΔH_{298}) и энергии Гиббса (ΔG_{298}) реакций алкилирования адамантана низшими алкенами в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с образованием насыщенных углеводородов

Реакция	ΔE_0 , ккал/моль	ΔH_{298} , ккал/моль	ΔG_{298} , ккал/моль
$AdH + C_2H_4 \rightarrow 1$ -этиладамантан	-24.5	-24.8	-12.9
AdH + C ₃ H ₆ → 1-пропиладамантан	-21.7	-21.2	-8.7

Таблица 2. Изменения полной энергии при 0 К (ΔE_0), энтальпии (ΔH_{298}) и энергии Гиббса (ΔG_{298}) реакций алкилирования замещенных адамантанов низшими алкенами в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с образованием насыщенных углеводородов

Реакция	ΔE_0 , ккал/моль	ΔH_{298} , ккал/моль	ΔG_{298} , ккал/моль				
Этилен							
1-MeAdH + C ₂ H ₄ → 1-этил-3-метиладамантан	-25.8	-23.5	-10.8				
1,3-DMAdH + C ₂ H ₄ → 1-этил-3,5-диметиладамантан	-26.1	-23.6	-10.8				
1,3,5-ТМАdH + C ₂ H ₄ → 1-этил-3,5,7-триметиладамантан	-26.4	-23.2	-10.1				
1-EtAdH + C ₂ H ₄ → 1,3-диэтиладамантан	-27.4	-22.8	-9.4				
Г	Іропилен						
1-MeAdH + C ₃ H ₆ → 1-метил-3-пропиладамантан	-22.5	-20.5	-8.0				
1,3-DMAdH + C ₃ H ₆ → 1,3-диметил-5-пропиладамантан	-21.7	-21.2	-9.3				
1,3,5-ТМАdH + С ₃ H ₆ → 1,3,5-триметил-7-пропиладамантан	-23.6	-19.8	-6.1				
1-EtAdH + C ₃ H ₆ → 1-этил-3-пропиладамантан	-23.7	-19.0	-5.6				

Примечание. Здесь и далее используются обозначения: 1-MeAdH – 1-метиладамантан, 1,3-DMadH – 1,3-диметиладамантан, 1,3,5-TMAdH – 1,3,5-триметиладамантан, 1-EtAdH – 1-этиладамантан.

1-этил-3-метиладамантана и 1-этил-3,5-диметиладамантана выше на 2.1 ккал/моль, чем таковая для незамещенного адамантана. В случае триметилпроизводного значение ΔG_{298} больше соответствующей величины для реакции с участием назамещенного адамантана на 2.8 ккал/моль. С точки зрения энергетики, наименее выгодно образование 1,3-диэтиладамантана: -9.4 ккал/моль против -12.9 ккал/моль для адамантана. В случае пропиладамантанов не обнаружено монотонного изменения значений энергии Гиббса: относительно адамантана найдено уменьшение ΔG_{298} для диметиладамантана и повышение этого параметра для этил-, метил- и триметилпроизводных. Таким образом, нельзя сделать однозначный вывод об изменении реакционной способности метилзамещенных адаманта-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

нов (независимо от числа метильных групп) по сравнению с таковой чистого адамантана в реакции ионного алкилирования с образованием предельных продуктов при температуре 298.15 К и давлении 101325 Па. При этом, исходя из значений ΔG_{298} , термодинамически менее выгодно формирование насыщенных продуктов из 1-этиладамантана, чем из любого из метилзамещенных углеводородов.

С химической точки зрения участие катализатора в образовании непредельных продуктов присоединения заключается в отрыве протона от насыщенного атома углерода (AlCl₄⁻ + H⁺ \rightarrow \rightarrow AlCl₃·HCl). Рассмотрим, как влияет на данный процесс изменение строения олефина, а также замещение водорода у третичных атомов углерода адамантана на метил- и этил- углеводородные радикалы. Полученные данные представлены в табл. 3.

Результаты проведенных квантово-химических расчетов подтверждают экспериментальные данные, свидетельствующие о все меньшем количестве образующихся в качестве продуктов алкениладамантанов с ростом молярной массы олефина. При переходе от винила к 1-н-транс-пропениладамантану (наиболее стабильному из пропениладамантанов) значение ΔE_0 незначительно повышается на 0.7 ккал/моль. Увеличение энергии Гиббса составляет 1.5 ккал/моль. Стоит указать, что разница значений энергетических величин между самыми стабильными и самыми нестабильными изомерами для пропениладамантанов по ΔE_0 равна 4.5 ккал/моль, по $\Delta H_{298} - 4$ ккал/моль, по $\Delta G_{298} - 6$ 3.7 ккал/моль. Анализируя изменения значений любой из величин ΔE_0 , ΔH_{298} , ΔG_{298} можно прийти к выводу, что наименее устойчивой конфигурацией пропенилзамещенного адамантана является цис-изомер. Таким образом, ряд стабильности изомеров пропениладамантанов от наиболее к наименее энергетически выгодному может быть представлен следующим образом: транс->изо->аллил->цис-.

Выясним, какое влияние на выход непредельных адамантанов оказывает замещение водорода на метильные и этильные группы (табл. 4).

Во всех случаях с энергетической точки зрения наиболее предпочтительно образование олефинов нормального строения, нежели вторичных.

Рассмотрим энергетику образования виниладамантанов. С увеличением количества метильных групп одновременно повышается и величина ΔE_0 . Аналогичная зависимость наблюдается и для изменения энтальпии ΔH_{298} данных реакций. Для этилзамещенного адамантана значение ΔE_0 находится между аналогичными величинами для метил- и диметилпроизводных, а для энтальпии — между ди- и триметиладамантанами. Если обратиться к изменению свободной энергии Гиббса реакций образования виниладамантанов, то можно заметить близость ΔG_{298} для случаев моно- и диметилзамещенного адамантанов, которые отличаются от ΔG_{298} образования виниладамантана менее чем на 1 ккал/моль. Для этилзамещенного производного значение ΔG_{298} ниже такового для триметиладамантана, но выше, чем для остальных углеводородов.

Построим на основе данных табл. 4 ряд относительной стабильности замещенных пропениладамантанов от наиболее энергетически выгодного к наименее выгодному.

Для монометиладамантана:

m pahc - > u so - > a ллил - > цис-(по ΔE_0 , ΔH_{298} , ΔG_{298}).

При этом стоит отметить близость значений величин для *изо*- и *аллил*- углеводородов в случае расчета по ΔE_{0} .

Для диметиладамантана:

транс- >*изо-* >*аллил-* >*цис-* (по ΔE_0 , ΔH_{298}), *транс-* >*изо-* >*цис-* >*аллил-* (по ΔG_{298}).

Реакция	ΔE_0 , ккал/моль	ΔH_{298} , ккал/моль	ΔG_{298} , ккал/моль
Эт	гилен:		
$Ad^+ + C_2H_4 + AlCl_4^- \rightarrow$ 1-этениладамантан + AlCl_3·HCl	-78.1	-77.1	-65.7
Про	пилен*		
$Ad^+ + C_3H_6 + AlCl_4^- \rightarrow$ 1-[(<i>E</i>)-проп-1-енил]адамантан + AlCl_3·HCl	-77.4	-76.0	-64.2
$Ad^+ + C_3H_6 + AlCl_4 \rightarrow$ 1-[(<i>Z</i>)-проп-1-енил]адамантан + AlCl_3·HCl	-72.9	-72.0	-60.5
$Ad^+ + C_3H_6 + AlCl_4 \rightarrow$ 1-проп-1-ен-2-иладамантан + AlCl_3·HCl	-76.2	-75.2	-63.3
$Ad^+ + C_3H_6 + AlCl_4 \rightarrow$ 1-проп-2-ениладамантан + AlCl_3·HCl	-74.8	-73.8	-62.1

Таблица 3. Изменения полной энергии при 0 К (ΔE_0), энтальпии (ΔH_{298}) и энергии Гиббса (ΔG_{298}) реакций алкилирования адамантана низшими алкенами в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с образованием непредельных углеводородов

*Здесь и далее используются обозначения: *Е – транс*-изомер, *Z – цис*-изомер, 1-ен-2-ил – изо-изомер, 2-ен – алил-изомер.

121

Таблица 4. Изменения полной энергии при 0 К (ΔE_0), энтальпии (ΔH_{298}) и энергии Гиббса (ΔG_{298}) реакций алкилирования замещенных адамантанов низшими алкенами в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с образованием непредельных углеводородов

Реакция	$\Delta E_0,$ ккал/ моль	Δ <i>H</i> ₂₉₈ , ккал/ моль	$\Delta G_{298},$ ккал/ моль
Этилен			
1-MeAd ⁺ + C_2H_4 + AlCl ₄ ⁻ → 1-этенил-3-метиладамантан + AlCl ₃ ·HCl	-76.9	-76.2	-64.7
1,3-DMAd ⁺ + C_2H_4 + AlCl ₄ ⁻ → 1,3-диметил-3-этениладамантан + AlCl ₃ ·HCl	-75.5	-75.6	-64.9
1,3,5-TMAd ⁺ + C_2H_4 + AlCl ₄ ⁻ → 1-этенил-3,5,7-триметиладамантан + AlCl ₃ ·HCl	-75.2	-74.1	-62.4
1-EtAd ⁺ + C_2H_4 + AlCl ₄ ⁻ → 1-этенил-3-этиладамантан + AlCl ₃ ·HCl	-75.9	-74.9	-63.7
Пропилен			
1-MeAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-метил-3-[(<i>E</i>)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-77.0	-75.0	-63.0
1-MeAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-метил-3-[(Z)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-71.8	-71.0	-59.4
1-MeAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-метил-3-[проп-1-ен-2-ил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-74.7	-74.4	-62.6
1-MeAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-метил-3-[проп-2-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-74.6	-72.4	-59.8
1,3-DMAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1,3-диметил-5-[(E)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-75.2	-74.3	-62.4
1,3-DMAd ⁺ + C_3H_6 + AlCl ₄ ⁻ → 1,3-диметил-5-[(<i>Z</i>)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-71.3	-71.0	-59.6
1,3-DMAd ⁺ + C_3H_6 + AlCl ₄ ⁻ → 1,3-диметил-5-[проп-1-ен-2-ил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-74.3	-73.0	-60.7
1,3-DMAd ⁺ + C_3H_6 + AlCl ₄ ⁻ → 1,3-диметил-5-[проп-2-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-73.7	-71.4	-58.7
1,3,5-ТМАd ⁺ + C_3H_6 + AlCl ₄ ⁻ → 1,3,5-триметил-7-[(<i>E</i>)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-74.2	-73.5	-61.6
1,3,5-ТМАd ⁺ + C_3H_6 + $AlCl_4^- \rightarrow$ 1,3,5-триметил-7-[(<i>Z</i>)-проп-1-енил]адамантан + $AlCl_3$ ·HCl	-70.3	-70.6	-59.5
1,3,5-ТМАd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1,3,5-триметил-7-[проп-1-ен-2-ил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-73.2	-72.4	-60.1
1,3,5-TMAd+ + C ₃ H ₆ + AlC ₄ ⁻ → 1,3,5-триметил7-[проп-2-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-72.8	-70.6	-57.8
1-EtAd ⁺ + C_3H_6 + AlCl ₄ ⁻ → 1-этил-3-[(<i>E</i>)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-74.6	-74.9	-63.7
1-EtAd ⁺ + C ₃ H ₆ + AlCl ₄ ⁻ → 1-этил-3-[(<i>Z</i>)-проп-1-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-71.0	-71.4	-60.5
1-EtAd ⁺ + C_3H_6 + AlCl ₄ ⁻ → 1-этил-3-[проп-1-ен-2-ил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-73.8	-72.9	-61.2
1-EtAd ⁺ + C_3H_6 + AlCl ₄ ⁻ → 1-этил-3-[проп-2-енил]адамантан + AlCl ₃ ·HCl	-73.1	-71.7	-59.8

Примечание. Здесь и далее используются обозначения: 1-MeAd⁺ – 1-метиладамантилкатион, 1,3-DMAd⁺ – 1,3-диметиладамантилкатион, 1,3,5-TMAd⁺ – 1,3,5-триметиладамантилкатион, 1-EtAd⁺ – 1-этиладамантилкатион.

Для диметиладамантана при рассмотрении значений энергии Гиббса обнаруживается относительное преимущество в энергетическом плане его *цис*-формы над углеводородом, содержащим двойную связь в β -положении к адамантановому каркасу. Однако разница значений ΔG_{298} невелика и составляет 0.9 ккал/моль.

Для триметиладамантана:

транс- >*изо-* >*аллил-* >*цис-* (по ΔE_0 , ΔH_{298}).

Δ*H*₂₉₈ реакций в случае *аллил*- и *цис*-изомеров имеют близкие значения.

транс- > изо- > цис- > аллил- (по ΔG_{298}).

Как и для диметиладамантана, наблюдается изменение относительной стабильности при сопоставлении значений полной энергии при 0 К или энтальпии со значениями свободной энергии Гиббса. Однако, в отличие от диметиланалога, в данном случае разница ΔG_{298} цис- и аллил-форм выше почти в два раза и составляет 1.7 ккал/моль.

Для этиладамантана:

 $mpahc->uso->аллил->цис-(по \Delta E_0, \Delta H_{298}),$ $mpahc->uso->цис->аллил-(по \Delta G_{298}).$

Разница значений энергии Гиббса для *аллил*-и *цис*-изомеров равна 0.7 ккал/моль.

Таким образом, исходя из значений энергии Гиббса, во всех случаях рассмотрения реакций образования непредельных производных путем ионного алкилирования пропиленом (кроме монометилпроизводного) стоит ожидать большего процентного содержания в смеси продуктов *цис*-изомеров, нежели *аллил*-адамантанов.

Анализируя изменение термодинамических функций с ростом числа метильных групп на примере наиболее стабильных изомеров – транс-пропениладамантанов, можно заметить, что величины ΔE_0 последовательно увеличиваются, и у этиладамантана ΔE_0 имеет значение ниже, чем у триметиладамантана, но выше, чем у моно- и диметилпроизводных. Энтальпия ΔH_{298} также повышается с ростом числа метильных групп, для этиладамантана значение находится на уровне монометиладамантана. Для свободной энергии Гиббса обнаружена аналогичная зависимость изменения величины от количества замещенных водородов, но ΔG_{298} для реакции получения 1-этил-3-[(Е)-проп-1-енил]адамантана находится между значениями для незамещенного и монометилзамещенного адамантанов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для оценки преимущественного образования определенных продуктов ионного алкилирования адамантана и низших алкиладамантанов с использованием в качестве катализатора хлорида алюминия была продемонстрирована возможность применения квантово-химических расчетов в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с оптимизацией геометрии. Выводы о выходе непредельных продуктов алкилирования были сделаны на основании оценки изменений энергии Гиббса ΔG_{298} . Исходя из анализа значений термодинамических функций, включающих полную энергию при 0 К, энтальпию и свободную энергию Гиббса при 298.15 К можно заключить, что во всех случаях из алкениладамантанов образуется преимущественно 1-транс-изомер. Однако судить по изменению ΔE_0 и ΔH_{298} об относительной стабильности других непредельных продуктов не всегда возможно из-за близости полученных значений. Образование 1-трансизомеров становится энергетически менее выгодным при увеличении числа метильных групп. Наибольшая разница значений термодинамических величин наблюдается в случае насыщенных продуктов для адамантана и этиладамантана. в случае незамешенных продуктов – для адамантана и триметиладамантана. Алкены изо-строения образуются предпочтительнее олефинов с двойной связью по β-положению относительно адамантанового фрагмента. С ростом массы олефина тепловой эффект выхода наиболее энергетически выгодного изомера повышается, что совпадает с экспериментальными данными, демонстрирующими уменьшение выхода непредельных производных адамантана при возрастании молярной массы алкена. Во всех случаях алкилирования замещенных адамантанов пропиленом, кроме незамещенного адамантана и метиладамантана, стоит ожидать наименьшего содержания аллил-изомера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы и ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ishizone T., Goseki R.* // Polym. J. 2018.V. 50. № 9. P. 805. https://doi.org/10.1038/s41428-018-0081-3
- Harvey B.G., Harrison K.W., Davis M.C., Chafin A.P., Baca, J., Merriman W.W. // Energy Fuels. 2016. V. 30. № 12. P. 10171. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01865
- Muthyala R.S., Sheng S., Carlson K.E., Katzenellenbogen B.S., Katzenellenbogen J.A. // J. Med. Chem. 2003. V. 46. № 9. P. 1589. https://doi.org/10.1021/jm0204800
- Min J., Guillen V.S., Sharma A., Zhao Y., Ziegler Y., Gong P., Mayne C.G., Srinivasan S., Kim S.H., Carlson K.E., Nettles K.W., Katzenellenbogen B.S., Katzenellenbogen J.A. // J. Med. Chem. 2017. V. 60. № 14. P. 6321. https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b00585
- 5. *Robello D.R.*//J.Appl.Polym.Sci.2012.V.127.№ 1.P.96. https://doi.org/10.1002/app.37802
- 6. *Yang M., Zeng Z., Lam J.W.Y., Fan J., Pu K., Tang B.Z. //* Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. № 21. P. 8815. https://doi.org/10.1039/d2cs00228k
- Li X., Yin C., Liew S.S., Lee C.-S., Pu K. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. № 46. P. 2106154. https://doi.org/10.1002/adfm.202106154
- Zhang Y., Yan C., Wang C., Guo Z., Liu X., Zhu W.-H. // Angew. Chem. Int. Edit. 2020. V. 59. № 23. P. 9059. https://doi.org/10.1002/anie.202000165
- 9. Li J., Hu Y., Li Z., Liu W., Deng T., Li J. // Anal. Chem. 2021. V. 93. № 30. P. 10601. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01804
- 10. Shelef O., Gutkin S., Feder D., Ben-Bassat A., Mandelboim M., Haitin Y., Ben-Tal N., Bacharach E., Shabat D. // Chem. Sci. 2022. V. 13. № 42. P. 12348. https://doi.org/10.1039/D2SC03460C
- 11. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. Москва: Наука, 1989. 264 с.
- Thomaston J.L., Samways M.L., Konstantinidi A., Ma C., Hu Y., Macdonald H.E.B., Wang J., Essex J.W., DeGrado W.F., Kolocouris A. // Biochemistry. 2021. V. 60. № 32. P. 2471. https://doi.org/10.1021/acs.biochem.1c00437
- 13. Vu B.D., Ba N.M.H., Pham V.H., Phan D.C. // ACS Omega. 2020. V. 5. № 26. P. 16085. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01589
- 14. Bräse S., Waegell B., de Meijere A. // Synthesis. 1998.
 № 2. P. 148.
 https://doi.org/10.1055/a.1008.2012
 - https://doi.org/10.1055/s-1998-2013
- 15. *Ikeda Y., Nakamura T., Yorimitsu H., Oshima K. //* J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 23. P. 6514. https://doi.org/10.1021/ja0262961

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

- Fokin A.A., Butova E.D., Barabash A.V., Huu N.N., Tkachenko B.A., Fokina N.A., Schreiner P.R.// Synth. Commun. 2013. V. 43. № 13. P. 1772. https://doi.org/10.1080/00397911.2012.667491
- Савельева С.А., Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Климочкин Ю.Н. // Журнал органической химии. 2018. Т. 54. № 7. С. 994. (Savel'eva S.A., Leonova M.V., Baimuratov M.R., and Klimochkin Y.N. // Russ. J. Org. Chem. 2018. V. 54. № 7. Р. 996.) https://doi.org/10.1134/S1070428018070047
- 18. Amaoka Y., Nagatomo M., Watanabe M., Tao K., Kamijo S., Inoue, M. // Chem. Sci. 2014. V.5. № 11. P. 4339. https://doi.org/10.1039/C4SC01631A
- Cao H., Kuang Y., Shi X., Wong K.L., Tan B.B., Kwan J.M.C., Liu X., Wu J. // Nat. Commun. 2020.
 V. 11. Article № 1956. https://doi.org/10.1038/s41467-020-15878-6
- 20. Santiago A.N., Basso S.M., Toledo C.A., Rossi R.A. // New J. Chem. 2005. V. 29. № 7. P. 875. https://doi.org/10.1039/B418305C
- Zhao J.-F., Wang H., Wang H.-B., Tian Q.-Q., Zhang Y.-Q., Feng H.-T., He W. // Org. Chem. Front. 2023. V. 10. № 2. P. 348. https://doi.org/10.1039/D2QO01614A
- 22. Baimuratov M.R., Leonova M.V., Shiryaev V.A., Klimochkin Y.N.//Tetrahedron Lett. 2016. V. 57. № 48. P. 5317. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.10.059
- Islam S.M., Poirier R.A. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 1. P. 152. https://doi.org/10.1021/jp077306d
- 24. Sen A., Mehta G., Ganguly B. // Tetrahedron. 2011. V. 67. № 20. P. 3754. https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.02.022
- 25. Kozuch S., Zhang X., Hrovat D.A., Hrovat D.A., Borden W.T. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 46. P. 17274. https://doi.org/10.1021/ja409176u
- 26. Багрий Е.И., Борисов Ю.А., Колбановский Ю.А., МаксимовА.Л.//Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 64. https://doi.org/10.1134/S0028242119010064 (Bagrii, E.I., Borisov, Y.A., Kolbanovskii, Y.A., and Maksimov, A.L. // Pet. Chem. 2019. V. 59. P. 66.) https://doi.org/10.1134/S0965544119010067)
- Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L., Datta D., De Silva N., Deustua J.E., Fedorov D.G., Gour J.R., Gunina A.O., Guidez E., Harville T., Irle S., Ivanic J., Kowalski K., Leang S.S. et all. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 15. P. 154102. https://doi.org/10.1063/5.0005188
- Candian A., Bouwman J., Hemberger P., Bodi A., *Tielens A.G.G.M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 8. P. 5399. https://doi.org/10.1039/C7CP05957D
- 29. Wu J.I., van Eikema Hommes N.J.R., Lenoir D., Bachrach S.M. // J. Phys. Org. Chem. 2019. V. 32. № 9. P. e3965. https://doi.org/10.1002/poc.3965
- 30. *Bachrach S.M.* // J. Phys. Org. Chem. 2018. V. 31. № 7. P. e3840. https://doi.org/10.1002/poc.3840

- Zhuk T.S., Koso T., Pashenko A.E., Hoc N.T., Rodionov V.N., Serafin M., Schreiner P.R., Fokin A.A. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 20. P. 6577. https://doi.org/10.1021/jacs.5b01555
- Chemcraft графическая программа для визуализации квантово-химических расчетов. https://www. chemcraftprog.com (дата обращения: 07.09.2023).
- 33. Olah G.A., Prakash G.K.S., Shih J.G., Krishnamurthy V.V., Mateescu G.D., Liang G., Sipos G., Buss V.,

Gund T.M., Schleyer P.v.R. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 9. P. 2764. https://doi.org/10.1021/ja00295a032

34. Баранов Н.И., Сафир Р.Е., Багрий Е.И., Боженко К.В., Чередниченко А.Г. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 644. https://doi.org/10.31857/ S0028242120050044 (Baranov N.I., Safir R.E., Bagrii E.I., Bozhenko K.V., and Cherednichenko A.G. // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 9. Р. 1033.) https://doi.org/10.1134/S0965544120090042

Quantum-Chemical Study of Alkyl- and Alkenyladamantanes Formation by Ionic Alkylation with Olefins

N. I. Baranov^{1, *}, E. I. Bagrii², R. E. Safir¹,

A. G. Cherednichenko¹, K. V. Bozhenko¹, A. L. Maximov²

¹Peoples' Friendship University of Russia, Miklukho-Maklaya str., 6, Moscow, 117198 Russia

²Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninsky Avenue, 29, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: 1042182094@rudn.ru

In B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** approximation thermodynamic parameters of formation reactions (total energy at 0 K, enthalpy and the Gibbs free energy at temperature 298.15 K and pressure 101325 Pa) are assessed for the products of ionic alkylation of adamantane and lower alkyladamantanes with ethylene and propylene. Aluminium chloride was used as acid catalyst model. Quantum-chemical calculations demonstrate the influence of methyl groups in adamantanes and olefin molecular weight on energetics of formation of relevant alkyl-and alkenyladamantanes.

Keywords: ionic alkylation of adamantane with olefins, alkyl- and alkenyladamantanes, vinyladamantanes, propenyladamantanes, reactivity of lower adamantanes, acid catalysis

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

УСТАНОВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ИЗ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ

© 2024 г. Л. Н. Скворцова^{*a*, *}, И. А. Артюх^{*a*},

Т. В. Татаринова^{*a*}, К. А. Болгару^{*b*}

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

> ^bФГБУН Томский научный центр СО РАН, просп. Академический, 10/3, Томск, 634055 Россия

> > *e-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Поступила в редакцию 21.09.2023 г. После доработки 01.12.2023 г. Принята к публикации 01.12.2023 г.

Изучены процессы фотокаталитического получения водорода из водных растворов муравьиной кислоты при облучении видимым светом с применением танталсодержащих металлокерамических композитов на основе нитрида кремния, приготовленных методом автоволнового горения в азоте ферросиликоалюминия (ФСА) и смеси порошков кремния и алюминия с добавками тантала, в отсутствие и с добавкой пероксида водорода в зависимости от концентрации субстрата и pH суспензии. Установлено, что зависимость скорости фотокаталитического получения водорода от концентрации муравьиной кислоты без пероксида водорода подчиняется механизму Ленгмюра—Хиншельвуда. В присутствии пероксида водорода при увеличении концентрации муравьиной кислоты наблюдается резкое увеличение скорости фотокаталитического процесса. Наибольшая скорость выделения водорода из муравьиной кислоты зафиксирована на железосодержащем композите, синтезированном из ФСА, без добавки пероксида водорода и составляет 4.55 мкмоль/мин.

Ключевые слова: фотокатализ, металлокерамические композиты, оксинитрид тантала, получение водорода, муравьиная кислота

DOI: 10.31857/S0453881124020039, EDN: DXQWEP

ВВЕДЕНИЕ

Ограниченность запасов полезных ископаемых, а также экологические проблемы, связанные с их использованием, ставят задачу освоения альтернативных источников энергии. Одно из перспективных направлений связано с интенсивным развитием водородной энергетики. Водород — это многообещающий носитель энергии, поскольку теплота его сгорания велика, а продуктом является только водяной пар. Оптимальный вариант производства водорода — фотокаталитическое разложение воды или водно-органических систем под действием солнечной энергии.

В настоящее время для фотокаталитического генерирования водорода наиболее активно используются полупроводниковые фотокатализаторы. Одна из проблем полупроводниковых катализаторов – неэффективное использование солнечной энергии. Для ее решения синтезируют катализаторы, представляющие собой композиции нескольких полупроводников, в частности In/SnS [1], CdS–TiO₂, Au–CdS [2]. Включение в композит полупроводника с меньшей шириной запрещенной зоны расширяет диапазон поглощения фотокатализатора в видимой области спектра, способствует разделению генерированных под действием излучения электронно-дырочных пар и, следовательно,

Сокращения и обозначения: ФСА – ферросиликоалюминий; РЭМ – растровая электронная микроскопия; МРСА – микроренттеноспектральный анализ; $E_{\rm g}$ – ширина запрещенной зоны.

позволяет достичь более высокой фотокаталитической активности. Российскими учеными получены полупроводниковые фотокатализаторы на основе наноструктурированных твердых растворов ZnS-CdS, нанесенных на пористую подложку (силикагели, нанотрубки галлуазита), для процессов генерирования H_2 из водных растворов неорганических электронодоноров (Na₂S/Na₂SO₃) при излучении видимым светом ($\lambda = 450$ нм) [3]. Авторами [4] показано, что электронные структуры на основе нитридов $ScMN_2$ (M = V, Nb, Ta) являются полупроводниками с небольшими запрещенными зонами и представляют интерес для фотокаталитических процессов. Установлены [5] высокие скорости фотокаталитического выделения водорода при облучении видимым светом из водно-щелочного раствора триэтаноламина с использованием графитоподобного нитрида углерода, допированного хлором.

Среди полупроводниковых фотокатализаторов диоксид титана остается наиболее перспективным для практического применения вследствие высокой фотоактивности, химической стабильности и экологичности. Однако TiO2 поглощает лишь небольшую часть солнечного света (<5%). Используя металлы (Cu, Au, Pt) в качестве сокатализаторов TiO₂, удается существенно повысить эффективность получения Н₂ из воды при действии УФ/видимого излучения [6]. Предложены эффективные композиции на основе TiO₂ и g-C₃N₄[7,8], композит TiO₂-ZnO/Au[9] для генерирования H₂ из воды при облучении видимым светом. В работе [10] установлен синергетический эффект трехкомпонентного композита SiC/SiOC/TiO2, позволяющий в 5 раз увеличить производительность выделения Н₂ в условиях видимого света по сравнению с исходным TiO₂. При этом для приготовления пористых композитов SiC/SiOC/TiO₂ применен простой и недорогой способ синтеза полимерной керамики (PDC), позволяющий получать термостабильные каталитические композиты с повышенной эксплуатационной активностью.

В последних исследованиях отмечается высокая каталитическая активность полупроводниковых соединений тантала, в частности TaON, в процессах генерирования водорода из воды в условиях видимого света [11]. Наиболее широко используют его комбинации с другими металлами и неметаллами. Достаточно фотоактивны различные Ta_yO_x и Ta_yN_x , соли на основе кислот тантала, в частности, их комбинация $Ta_3N_5/KTaO_3$ [12]. Для синтеза композиционных фотокатализаторов перспективными являются TaON ($E_{\rm g}$ 1.8–2.06 эВ) [13] и Ta₃N₅ ($E_{\rm g}$ 2.5 эВ) [14, 15], которые поглощают в видимой области спектра.

Нами установлена высокая фотокаталитическая активность железокерамических композитов на основе нитрида кремния и сиалона, синтезированных методом автоволнового горения ферросплавов в азоте, в процессах окислительной деструкции органических поллютантов с одновременным выделением водорода [16, 17]. Эффективность катализаторов обусловлена наличием в керамической матрице широкозонных полупроводников (β-Si3N₄, β-Si₃Al₃O₃N₅) и фазы металлического железа, что в присутствии Н₂О₂ дает возможность для совмещения гетерогенного фотокатализа и гомогенного фото-Фентон процесса. Система фото-Фентона [18, 19] – циклическая реакция, которая обладает высокой эффективностью как возобновляемый источник ·OH-радикалов:

$$\operatorname{Fe}^{3+}_{aq} + \operatorname{H}_2O + h\nu \to \operatorname{Fe}^{2+}_{aq} + \cdot OH + H^+.$$
 (I)

Представляется интересным модифицирование керамической матрицы композитов полупроводниковыми соединениями тантала для расширения области поглощения в видимую область. В работе [20] отмечена стабильность керамических материалов на основе нитрида кремния в качестве носителей для фотокатализаторов. Достоинствами синтеза методом автоволнового горения в азоте являются: отсутствие энергозатрат, поскольку используется химическая энергия реагирующей системы и высокая производительность процесса. Кроме того, для синтеза может быть использовано дешевое сырье-ферросплавы (отходы металлургического производства в виде циклонной пыли). Одновременное введение прекурсоров носителя и модификатора в реакционную смесь позволяет варьировать структурно-текстурные характеристики керамической матрицы, распределение и диспергирование активных компонентов на поверхности и в пористом пространстве носителя, модифицировать керамическую матрицу полупроводниковыми фазами, что улучшает фотокаталитические свойства композита.

Для оценки активности металлокерамических композитов в процессах получения водорода по механизму гетерогенного фотокатализа предстояло провести синтез фотокатализаторов из элементных порошков (Si, Al, Ta). Отсутствие железа в композитах исключает роль процесса фото-Фентона. Одним из перспективных реагентов для получения водорода считается муравьиная кислота, которая является побочным продуктом многих химических производств, хорошо хранится и транспортируется [21, 22]. Муравьиная кислота привлекательна и как промежуточный продукт фотокаталитического окисления многих органических загрязнителей (формальдегида, ацетальдегида и др.), поэтому интересно понимание механизмов ее фотокаталитического разложения.

Цель настоящего исследования заключалась в установлении механизмов фотокаталитического генерирования водорода из муравьиной кислоты с применением танталсодержащих металлокерамических композитов, синтезированных из ферросплава (ФСА) и элементных порошков (Al, Si), в условиях облучения видимым светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композитов

Железосодержащий металлокерамический композит получали в режиме автоволнового горения в азоте смеси, состоящей из ферросиликоалюминия (ФСА) и добавки металлического тантала в количестве 10 мас. %. Использовали сложный ферросплав ФСА промышленной марки ФС45А15. По результатам химического анализа ФСА включает 40.2 мас. % Fe, 46.5 мас. % Si и 13.3 мас. % Al. По результатам рентгенофазового анализа ФСА является многофазным материалом и содержит фазы: FeSi₂, Si, Al_{0.5}Fe_{0.5} и Al₃Fe₂Si₃. Предварительную механоактивацию смеси осуществляли в планетарной мельнице

АПФ-5 ("Новиц", Россия) с центробежной силой 60g. Азотирование активированной смеси порошков проводили в установке постоянного давления объемом 3 л с рабочим давлением 10 МПа. Реакцию горения инициировали с помощью электрического импульса, передаваемого от трансформатора. Композит, не содержащий железа, получали азотированием смеси порошков кремния и алюминия с добавкой тантала в количестве 10 мас. %.

Методы исследования образцов

Фазовый состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD6000 ("Shimadzu", Япония) при Со-излучении со скоростью съемки 2–4 град/мин. Для расшифровки дифрактограмм и количественной оценки содержания фаз использовали программное обеспечение Match3 с базой данных PDF 2. Количественный анализ выполняли методом корундовых чисел [23]. Корундовое число – это отношение интенсивностей наиболее сильных рефлексов фазы и корунда в их смеси с массовыми долями 50%. Корундовые числа фаз брали из табличных данных базы PDF 2 (https://www.icdd.com/pdf-2, номера карт приложены в табл. 1).

Морфологию поверхности изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) ТМ-3000 ("Hitachi", Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: 5 × 10⁻² Па; камера для образца: 30–50 Па). Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) поверхности проводили с применением приставки Quantax 70 к РЭМ. Оптические свойства материалов исследовали на

Таблица 1. Фазовый состав композитов и количественное содержание фаз

Ком	позит	Содержание	е фаз, мас. %
фазовый состав	карта pdf 2	Si ₃ N ₄ /Ta/Fe	Si ₃ N ₄ /Ta
β-Si ₃ N ₄	[39-100-1250]	76.1	77.3
α-Fe	[96-901-6507]	7.8	не обнаружена
Fe _x Si _y	[96-901-5111]	7.1	не обнаружена
AIN	[96-901-1658]	2.3	2.9
TaON	[96-900-87-33]	1.7	1.9
Ta ₂ O ₅	[96-210-2125]	1.3	не обнаружена
TaN	[96-231-0958]	2.6	3.1
TaO	[96-153-8734]	1.1	2.2
Si	[96-151-2542]	не обнаружена	12.6

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

приборе UV-Visible Spectrophotometr Evolution 600 ("Thermo Electron Corporation", США), в качестве базового эталона использовали MgO. Темные образцы, полученные из ФСА, разбавляли MgO (90%). Регистрировали спектры диффузного отражения, которые преобразовывали в электронные спектры поглощения с помощью функции Кубелки–Мунка ($F = (1 - R)^2/2R$, где R — коэффициент диффузного отражения). Ширину запрещенной зоны (E_{g}) определяли по краю основной полосы оптического поглощения, экстраполируя линейный участок зависимости $[F(R) \times E]^2 = f(h\nu)$ до пересечения с осью *h*v. При определении *E*_g темного композита проводили граничную линию для отделения зоны, vчитываюшей фоновое рассеяние.

Методики эксперимента

Адсорбцию НСООН изучали в статических условиях: навеску композита массой 100 мг помещали в химический стакан и заливали 10 мл модельного раствора НСООН соответствующей концентрации (0.0105–0.21 М) и рН 2. Адсорбцию осуществляли в течение 10 мин при перемешивании на магнитной мешалке в темновых условиях. Концентрацию НСООН в равновесном растворе оценивали методом ионной хроматографии на хроматографе ISC 5000 ("Dionex", США).

Методика фотокаталитического эксперимента. Навеску композита массой 200 мг помещали в реактор емкостью 100 мл и заливали 20 мл модельного раствора НСООН, затем при необходимости добавляли 0.2 мл 0.1 М H₂O₂. Реактор герметично закрывали и ставили на магнитную мешалку, расположенную перед источником излучения. Перемешиваемую суспензию композит/раствор до начала облучения барботировали из баллона азотом для удаления адсорбированных катализатором газов. В процессе облучения в реактор подавали азот с постоянной скоростью (10 мл/мин). Отбор проб на анализ производили в закрывающуюся газовую пипетку объемом 100 мл после ее 10-минутной промывки азотом. Сбор газовой смеси осуществляли в течение 10 мин. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 5000.1 ("Хроматэк", Россия). Фотокаталитическую активность композита оценивали по объему выделившегося водорода. Также выполняли "холостые" опыты по описанной выше методике без добавления катализатора.

Для получения кинетических зависимостей исследовали растворы НСООН в интервале кон-



Рис. 1. Спектр излучения светодиодной лампы DIORA 30.

центраций 0.026-1.0 М в отсутствие и с добавкой H_2O_2 . Изменение pH суспензии производили путем добавления раствора HCl или NaOH по pH-метру.

Скорость процесса генерирования молекулярного водорода рассчитывали по формуле:

$$v = \frac{C_{\rm H_2} V_{\Gamma\Pi} \ 6 \times 10^5}{\tau \ 22.4} \left[\frac{\rm MKMOJ}{\rm MUH} \right], \tag{1}$$

где $C_{\rm H_2}$ — концентрация $\rm H_2$ в газовой фазе, %; $V_{\Gamma\Pi}$ — объем газовой пипетки, мл; τ — время сбора газовой смеси, мин.

Источник видимого излучения. Источником видимого излучения служила светодиодная лампа DIORA 30 (ЗАО "Физтех-Энерго", Томск, Россия) с диапазоном 410–750 нм (рис. 1). Видно, что белый свет лампы сформирован четырьмя основными пиками: самый интенсивный (450 нм) – в синей области спектра, три менее интенсивных (500–650 нм) – в зеленой, желтой и красной областях.

Мощность каждого из шести диодов, которые расположены по периметру окружности, измеренная у поверхности лампы, равна 112 мВт. При использовании всех шести диодов и фокусирующего конуса, позволяющего осуществить контакт излучения с обрабатываемым раствором на расстоянии 20 см от поверхности лампы, мощность составляет 25 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведен фазовый состав исследуемых композитов и результаты его количественной оценки. Композит $Si_3N_4/Ta/Fe$, полученный азотированием ФСА, представлен фазами



Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм азотированных образцов смеси порошков (Si + Al + Ta, 10 мас. %) (Si₃N₄/Ta) и (ФСА + Ta, 10 мас. %) (Si₃N₄/Ta/Fe): $1 - \beta$ -Si₃N₄, 2 - AlN, 3 - Si, 4 - TaN, 5 - TaON, 6 - TaO, $7 - \alpha$ -Fe, $8 - Fe_xSi_v$, $9 - Ta_2O_5$.

β-Si₃N₄ и металлического α-Fe (рис. 2). Также присутствует фаза промежуточных продуктов азотирования – Fe_xSi_y, фазы оксинитрида, нитрида тантала(III) и оксидов тантала(II, V). В композите Si₃N₄/Ta, приготовленном из смеси порошков алюминия и кремния, отсутствуют фазы, содержащие железо (α-Fe, Fe_xSi_y), и фаза пентаоксида тантала (рис. 2).

Микрофотографии поверхности исследуемых композитов (рис. 3а, 3б) свидетельствуют, что эти материалы полидисперсны. Гранулы образца Si₃N₄/Ta/Fe представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна (0.45–2.85 мкм). Установлено [24], что добавка тантала (5-15 мас. %) к ФСА приводит к снижению температуры горения от 2150 до 1920°С. Это способствует уменьшению скорости распространения послойного горения и более длительному нахождению реагентов в зоне реакции, поэтому при разбавлении исходной шихты танталом (10 мас. %) образуются крупные капли расплава железа, окруженные кристаллами нитрида кремния. Результаты локального микрорентгеноспектрального анализа поверхности Si₃N₄/Ta/Fe (табл. 2) указывают, что темные частицы преимущественно представляют собой керамическую матрицу, содержащую нитриды кремния и алюминия. Рентгенофазовый анализ показал наличие в данных областях следующих фаз: β-Si₃N₄/AlN. В светлых частицах содержание железа значительно выше, что может свидетельствовать о наличии (свободного) металлического железа. В образце Si₃N₄/Та частицы в форме трубочек и пластин различной длины и

размера (0.87–7.64 мкм) сформированы преимущественно из нитрида кремния. По результатам локального MPCA (табл. 2) и картам распределения (рис. 3в, 3г) видно, что на поверхности композита Si_3N_4 /Та все элементы, в том числе тантал, распределены более равномерно.

Исследование оптических свойств композитов проводили с использованием спектров отражения, преобразованных с помощью функции Кубелки-Мунка в спектры поглощения (рис. 4). В состав керамической матрицы входят широкозонный полупроводник β -Si₃N₄ ($E_{\rm g}$ 4.0–4.5 эВ) [25], поглощающий в области 230-350 нм, и среднезонный полупроводник TaON. Определение $E_{\rm g}$ полупроводника TaON ($E_{\rm g} \approx 2$ эВ) [14] оказалось затруднительным из-за влияния других полупроводниковых соединений. Ширина запрещенной зоны (3.15 эВ) полупроводника β -Si₃N₄ композита Si₃N₄/Ta/Fe согласуется с E_{g} для β -Si₃N₄ (3.3 эВ) композита на основе β -Si₃N₄, полученного ранее азотированием ФСА и включающего небольшие количества сиалона и силицидов железа [17]. Ширина запрещенной зоны полупроводника β-Si₃N₄ в композите Si₃N₄/Ta составляет 3.76 эВ.

Кинетика адсорбции муравьиной кислоты

Адсорбция — необходимая стадия гетерогенного катализа, которая может существенно влиять на эффективность каталитических процессов. На рис. 5 представлены изотермы темновой адсорбции НСООН из водных растворов на



Рис. 3. СЭМ-изображения композитов (а, б), синтезированных из ФСА и смеси порошков кремния и алюминия с добавкой тантала, и карты распределения (в, г) Та по поверхности.

	Содержание элементов в композитах, ат. %							
Элемент	Si ₃ N ₄ /Ta/Fe Si ₃ N ₄ /Ta			Si ₃ N ₄ /Ta/Fe				
	А	b	С	d	а	b	с	d
Si	28	39	25	27	42.4	41.5	43.6	47.0
Ν	12	43	20	44	48.7	50.4	46.4	40.4
Al	21	9	13	13	5.6	5.1	5.5	7.0
0	4.4	7	11	10	2.1	2.5	2.7	2.8
Fe	34	2	25	5.5	0	0	0	0
Та	0.6	0	6	0.5	0.01	0.57	0.04	0.02

Таблица 2. Содержание элементов в разных локальных областях поверхности композитов по результатам МРСА

поверхности исследуемых композитов, которые имеют общий вид изотермы Ленгмюра.

Для описания экспериментальных данных применяли уравнение Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{bC}{1 + bC},\tag{2}$$

где *а* — величина адсорбции субстрата, ммоль/г; a_{∞} — величина максимальной адсорбции субстрата, ммоль/г; $b = k_a/k_d$ — константа, равная отношению констант скоростей процессов адсорбции (k_a) и десорбции (k_d); *С* — концентрация субстрата в растворе, моль/л.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024



Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона для композитов $Si_3N_4/Ta/Fe$ (a), Si_3N_4/Ta (b).



Рис. 5. Изотермы адсорбции НСООН на композитах.

Линеаризация изотерм Ленгмюра в координатах C/a = f(C) модифицированного уравнения

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_{\infty}b} + \frac{C}{a_{\infty}} \tag{3}$$

позволила определить величину максимальной адсорбции (a_{∞}) и константу *b* (табл. 3).

Хорошая адсорбция НСООН композитами обусловлена наличием на поверхности кислотных центров Бренстеда, образованных гидратированными формами кремния и алюминия: AlOH $-H^{\delta+}$ и SiO $-H^{\delta+}$. Методом Гаммета и Танабэ установлено [24] значительное количество поверхностных активных кислотно-осно́вных центров с р $K_a \sim 3.5$, на которых может адсорбироваться

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

НСООН, имеющая р $K_a = 3.75$. Процесс адсорбции НСООН можно описать уравнениями реакций:

$$/AIOH-H^{\delta +} + HCOO^{-} \rightarrow \rightarrow /AIOH-H \cdots OOCH, \qquad (II)$$

$$/SiO-H^{\delta+}$$
 + HCOO⁻ →
→ $/SiO-H$ ·····OOCH. (III)

Кинетика процесса получения водорода из водных растворов муравьиной кислоты

Известно [26], что муравьиная кислота подвергается фотолизу в условиях УФ-облучения с образованием СО и H_2O или CO₂ и H_2 . А в условиях фото-Фентон процесса (Fe(II, III)/ $H_2O_2/УФ$) деградация НСООН проходит с появлением ра-

Таблица З.	Параметры	уравнения	Ленгмюра	при о	писании	эксперим	ентальных	изотерм	адсорбции	нсоон
на композ	итах									

Композит	$a_\infty,$ ммоль/г	b	R^2
Si ₃ N ₄ /Ta/Fe	1.41	22.4	0.995
Si ₃ N ₄ /Ta	1.63	23.3	0.998

Таблица 4. Результаты оценки скорости фотокаталитического генерирования H_2 в условиях видимого облучения из раствора муравьиной кислоты в отсутствие и с добавкой $H_2O_2^*$

	Скорость фотокаталитического генерирования H ₂ , мкмоль/мин					
Композит	0.1 М НСООН	0.1 M HCOOH/H ₂ O ₂	0.63 M HCOOH	0.63 M HCOOH/H ₂ O ₂		
Si ₃ N ₄ /Ta/Fe	2.73	1.27	4.50	2.98		
Si ₃ N ₄ /Ta	1.70	0.67	2.10	2.78		
Без композита	0.02	0.08	0.03	0.12		

*Условия реакции: $m_{\rm kt} = 200$ мг; $V_{\rm p-pa} = 20$ мл; $C_{\rm H,O_2} = 10^{-3}$ М; $t_{\rm BUJ} = 10$ мин.



Рис. 6. Зависимость скорости выделения H_2 из HCOOH на композите Si₃N₄/Ta/Fe от pH раствора.

дикала $\cdot CO_2^-$ и протона [27]. В этой связи была проведена оценка фотокаталитической активности исследуемых композитов в различных условиях при облучении видимым светом сопоставлением результатов с холостыми опытами. Видно (табл. 4), что скорость выделения водорода из НСООН в присутствии композитов более чем на порядок превышает скорость образования H_2 в результате фотолиза НСООН.

Для оптимизации эффективности фотокаталитического получения водорода из HCOOH исследовано влияние pH суспензии в интервале 1-8 на скорость процесса (рис. 6). Наибольшая активность наблюдается при pH = 2, что, вероятно, обусловлено оптимальным состоянием кислотно-осно́вных центров поверхности и субстрата для процесса адсорбции.

Для установления механизма фотокаталитического выделения водорода изучено влияние концентрации субстрата на скорость выделения H₂ на композитах при оптимальном pH в отсутствие и с добавкой Н₂O₂ (рис. 7). Наибольшая скорость выделения H₂ из HCOOH зафиксирована в присутствии железосодержащего композита Si₃N₄/Ta/Fe без добавки H₂O₂. Это можно объяснить участием частично растворенного железа в фотокаталитическом процессе. Исследования фотохимии $Fe(OH)^{2+}$ (pH = 2) показали [28], что Fe(OH)²⁺ подвергается относительно эффективной фотореакции с образованием Fe(II) и гидроксильного радикала: $Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH$. Таким образом, при облучении генерируется гидроксильный радикал, участвующий в окислении НСООН.



Рис. 7. Зависимость скорости выделения H_2 на композитах от начальной концентрации НСООН в отсутствие и с добавкой H_2O_2 .

Характерной особенностью найденных зависимостей в отсутствие Н₂О₂ является линейный рост скорости при малых концентрациях субстрата с выходом на плато при высоких концентрациях, что позволяет применять схему Ленгмюра-Хиншельвуда. По мнению японского профессора Охтани (B. Ohtani), модель Ленгмюра-Хиншельвуда может быть использована с учетом темновой адсорбции, т.е. когда скорость фотокаталитического процесса выделения Н₂ ограничивается кинетикой диффузии и адсорбции субстрата [29, 30]. Зависимости подобного рода были получены и аппроксимированы уравнением Ленгмюра-Хиншельвуда для мономолекулярной реакции в ряде работ [31-33] при изучении процессов фотокаталитического получения H₂ из водных растворов простых спиртов (метанол, этанол), глицерина, галактозы.

Для нахождения констант адсорбции и эффективных констант скорости проведена линейная аппроксимация уравнения Ленгмюра—Хиншельвуда (рис. 8):

$$v_0 = k \frac{KC_0}{1 + KC_0},$$
(4)

 $(v_0$ — начальная скорость процесса; K — константа адсорбции; k — эффективная константа скорости; C_0 — концентрация субстрата), преобразованного в координатах уравнения (5) $(C_0/v - C_0)$:

$$C_0/v = 1/kK + C_0/k.$$
(5)

В присутствии H_2O_2 при увеличении концентрации НСООН наблюдается перегиб зависимости (рис. 7). Резкое возрастание скорости процесса выделения водорода при больших концентрациях муравьиной кислоты может быть

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

связано с участием H_2O_2 в процессе окисления НСООН. Результаты эксперимента с добавкой H_2O_2 аппроксимировали для двух областей концентраций НСООН: 1) 0.026–0.26 M; 2) 0.4–1.0 М.

Аппроксимация экспериментальных данных (табл. 5) показала, что в отсутствие H_2O_2 константа адсорбции муравьиной кислоты *K* выше константы скорости образования водорода *k*. Аналогичное соотношение констант скоростей наблюдается и с добавкой H_2O_2 при малых концентрациях НСООН. При больших концентрациях НСООН (0.4–1.0 М) заметно возрастает константа скорости реакции образования молекулярного H_2 . Это возможно при усилении окислительной деструкции НСООН в условиях процесса фото-Фентона для композита Si₃N₄/Ta.

Следует подчеркнуть, что при добавлении H_2O_2 происходит снижение скорости генерирования водорода. При этом наибольшая скорость выделения H_2 из НСООН наблюдается в присутствии железосодержащего композита без добавки H_2O_2 и составляет 4.55 мкмоль/мин или 1365 мкмоль г⁻¹ч⁻¹. Это можно объяснить конкурентным процессом восстановления H_2O_2 до H_2O с участием протонов и электронов зоны проводимости полупроводника. Согласно используемой модели Ленгмюра–Хиншельвуда, фотокаталитический процесс получения H_2 из НСООН на полупроводниковых катализаторах можно представить стадиями:

1) образование электрон-дырочной пары

$$\Phi Kt + h\nu \to \Phi Kt + h^+ + e, \qquad (IV)$$

где ФКt – фотокатализатор, h⁺ и е – фотогенерированные дырки и электроны;



Рис. 8. Аппроксимация в координатах уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда экспериментальных данных в различных условиях эксперимента: $a - Si_3N_4/Ta$; $6 - Si_3N_4/Ta/Fe$; $B - Si_3N_4/Ta/H_2O_2$, $r - Si_3N_4/Ta/Fe/H_2O_2$ ($C_0 = 0.026 - 0.26$ M); $\pi - Si_3N_4/Ta/H_2O_2$, $e - Si_3N_4/Ta/Fe/H_2O_2$ ($C_0 = 0.4 - 1.0$ M).

2) адсорбция НСООН на активных центрах (АЦ) поверхности катализатора

$$HCOOH + A \amalg \rightarrow A \amalg - HCOOH; \qquad (V)$$

3) окисление адсорбированной НСООН фотогенерированными дырками или •ОН-радикалами, которые образуются в процессе фото-Фентона

4) процесс восстановления протонов, образующихся по реакции (VI) до H₂ с участием фотогенерированных электронов зоны проводимости:

$$H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2.$$
 (VIII)

Пероксид водорода может восстанавливаться, потребляя протоны и электроны зоны проводимости, до воды:

$$\frac{1}{2}H_{2}O_{2} + H^{+} + e \rightarrow H_{2}O,$$
 (IX)

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

Композит	Параматр		<i>C</i> _{НСООН} , М (с добавкой H ₂ O ₂)		
	Параметр	в отсутствие $\Pi_2 O_2$	0.026-0.26	0.4-1.0	
	<i>K</i> , M ⁻¹	15.5	12.4	3.0	
Si ₃ N ₄ /Ta	<i>k</i> , мкмоль/мин	2.3	1.1	4.5	
	<i>R</i> ²	0.99	0.90	0.98	
	<i>K</i> , M ⁻¹	9.6	52	1.5	
Si ₃ N ₄ /Ta/Fe	<i>k</i> , мкмоль/мин	5.2	1.4	6.3	
	<i>R</i> ²	0.99	0.99	0.99	

Таблица 5. Параметры аппроксимации экспериментальных данных в координатах уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда

снижая тем самым производительность фотокаталитического получения H₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследована фотокаталитическая активность металлокерамических композитов, синтезированных методом автоволнового горения в азоте ферросиликоалюминия (ФСА) и смеси порошков (алюминий, кремний) с добавками металлического тантала, в процессе генерирования водорода из водных растворов муравьиной кислоты при облучении видимым светом. Методом РФА установлен фазовый состав композитов и проведена количественная оценка фаз. Основными фазами композита, синтезированного из ФСА (Si₃N₄/Ta/Fe), являются β -Si₃N₄ и α -Fe, композита, полученного из порошков алюминия и кремния (Si₃N₄/Ta) – β-Si₃N₄. Выявлено наличие полупроводниковых фаз – TaON, Ta₂O₅. С применением РЭМ исследованы морфологические особенности композитов, определены размеры частиц, выполнен локальный микрорентгеноспектральный анализ поверхности. Методом ЭСДО произведена оценка ширины запрещенной зоны широкозонного полупроводника β -Si₃N₄: $E_g = 3.15$ эВ для Si₃N₄/Ta/Fe и $E_g = 3.76$ эВ для Si₃N₄/Ta. Изотермы темновой адсорбции муравьиной кислоты на композитах описываются уравнением Ленгмюра. Наибольшая активность композитов в процессе выделения водорода проявляется при рН 2. Установлено, что зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода от концентрации муравьиной кислоты подчиняется механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Наибольшая скорость выделения H₂ из НСООН наблюдается в присутствии железосодержащего композита Si₃N₄/Ta/Fe без добавки H₂O₂ и составляет 4.55 мкмоль/мин или 1365 мкмоль г⁻¹ч⁻¹.

Таким образом, результаты настоящего исследования свидетельствуют, что композиты на основе нитрида кремния, модифицированные полупроводниковыми соединениями тантала, синтезированные методом автоволнового горения ферросплава (ФСА) в азоте, являются эффективными фотокатализаторами для получения водорода из муравьиной кислоты при облучении видимым светом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Национального исследовательского Томского государственного университета и государственного задания ФГБУН Томского научного центра СО РАН (проект № 121031800148-5). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jamali-Sheini F., Cheraghizade M., Yousefi R. // Solid State Sci. 2018. V. 79. P. 30. https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab0723
- Acar C., Dincer I., Naterer G.F. // Int. J. Energy Res. 2016. V. 40. № 11. P. 1449. https://doi.org/10.1002/er.3549
- Markovskaya D.V., Kozlova E.A., Stonkus O.A., Saraev A.A., Cherepanova S.V., Parmon V.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 51. P. 30067. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.104
- Pilemalm R., Pourovskii L., Mosyagin I., Simak S., Eklund P. // Condens. Matter. 2019. V. 4. P. 36. https://doi.org/10.3390/condmat4020036
- Журенок А.В., Марковская Д.В., Потапенко К.О., Сидоренко Н.Д., Черепанова С.В., Сараев А.А., Герасимов Е.Ю., Козлова Е.А. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 3. С. 276. https://doi.org/10.31857/S0453881123030139

- Kumaravel V., Mathew S., Bartlett J., Pillai S.C. // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 244. P. 1021. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080
- Fajrina N., Tahir M. //Int. J. of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. N2. P. 540–577.
- Huang J., Li R., Li D., Chen P., Zhang Q., Liu H., Lv W., Liu G., Feng Y. // J. Hazard. Mater. 2020. V. 386. P. 121634.
- 9. *Liang Y., Li W., Wang X., Zhou R., Ding H. //* Ceramics Int. 2022. V. 48. № 2. P. 2826. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.072.
- 10. Silva B.A., Silva J.C.G., González S.Y.G., Moreira R.F.P., Peralta R.A., Notza https://www.sciencedirect.com/author/9939927800/dachamir-hotza D., de Noni A. Junior // Ceramics Int. 2022. V. 48. № 22. P. 32917. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.221
- 11. Ullah H., Tahir A.A., Bibi S., Mallick T.K., Karazhanov S. Zh. // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 229. P. 24. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.02.001
- 12. *Ma Y., Yumeng F., Wang M., Liang X. //* J. Energy Chem. 2021. V. 56. P. 353.
- Fang C.M., Orhan E., de Wijs G.A., Hintzen H.T. // J. Mater. Chem. 2001. № 11. P. 1248. https://doi.org/10.1039/B005751G
- 14. *Орлов В.М., Седнева Т.А.* https://elibrary.ru/item. asp?id=28100298 // Перспективные материалы. 2017. № 1. С. 5.
- Li D., Zeng L., Li B., Yang X., Yu Q., Wu Z. // Mater. Des. 2020. V. 187. P. 108416. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108416
- Skvortsova L.N., Chukhlomina L.N., Minakova T.S., Sherstoboeva M.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2017. № 90. P. 1246.
- 17. Artiukh I.A., Bolgaru K.A., Dychko K.A., Bavykina A.V., Sastre F., Skvortsova L.N. // J. ChemistrySelect. 2021. № 6. P. 10025. https://doi.org/10.1002/slct.202102014
- 18. *Bacardit J., Stotzner J., Chamarro E. //* Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 23. P. 7615.

- Wadley S., Waite T.D. Fenton Processes-Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2004. P. 111–135.
- 20. *Jin O., Lu B., Tao Y.P.X, Himmelhaver C., ShenY., Gu S., Zeng Y., Li X.Y. //* Catal. Today. 2019. № 3. P. 324. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.006
- Junge H., Boddien A., Capitta F., Loges B., Noyes J.R., Gladiali S., Beller M. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. № 14. P.1603.
- 22. *Fellay C., Dyson P.J., Laurenczy G.A.* // Angew. Chem. Int. Edit. 2008. V. 47. № 21. P. 3966.
- Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Потекаев А.И., Волокитин О.Г. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении. Томск: Изд-во ТГАСУ, 2012. 276 с.
- 24. Скворцова Л.Н., Казанцева К.И., Болгару К.А., Артюх И.А., Регер А.А., Дычко К.А. // Неорганические материалы. 2023. № 3. С. 333. https://doi.org/10.1134/S0020168523030123
- 25. Гриценко В.А. // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 5. С. 531.
- 26. Farias J., Albizzatti E.D., Alfano O.M. // Catal. Today. 2009. V. 144. P. 117.
- 27. *Tian Y.C., Fang W.H.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 11704.
- Pozdnyakov I.P., Glebov E.M., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Ivanov Y.V., Vorobyev D.Y., Bazhin N.M. // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. № 11. P. 2187.
- 29. Ohtani B. // Chem. Lett. 2008. V. 37. P. 217.
- 30. Ohtani B. // Phys. Chem. 2014. V. 16. № 5. P. 1788.
- Kondarides D.I., Daskalaki V.M., Patsoura A., Verykios X.E. // Catal. Lett. 2008. V. 122. P. 26.
- 32. Куренкова А.Ю., Козлова Е.А. Каичев В.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 812. https://doi.org/10.31857/S0453881120060052
- 33. *Puga A.V.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 315. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.009

Investigation of Kinetic Mechanisms of Photocatalytic Hydrogen Generation from Formic Aside Using Metal-Ceramic Composites Under Visible-Light Irradiation L. N. Skvortsova^{1, *}, I. A. Artyukh¹, T. V. Tatarinova¹, K. A. Bolgaru²,

¹National Research Tomsk State University, Lenin Ave., 36, Tomsk, 634050 Russia ²Tomsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Akademichesky Ave., 10/4, Tomsk, 634055 Russia *e-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Processes of photocatalytic hydrogen generation from the formic acid water solution under vis-light irradiation with tantalum contained metal-ceramic silicon nitride-based composites were investigated depending on pH of the solution and hydrogen peroxide adding. These compounds were obtained by self-propagated high temperature (SHS) synthesis in the way of the ferrosilicoaluminum (FSA) and silicon-aluminum powders ignition in a nitrogen atmosphere with the tantalum addition. During the investigation it was found out that the reaction rate of the hydrogen production without hydrogen peroxide can be described within the Langmuir–Hinshelwood mechanism. There is the reaction mechanism changing simultaneously with a formic acid concentration increasing in the presence of H_2O_2 . The most significant reaction rate of hydrogen production system without H_2O_2 addition, the reaction turns of frequency (TOF) is 4.55 µmol/min.

Keywords: photocatalysis, metal-ceramic composites, tantalum oxynitride, hydrogen production, formic acid

УДК 541.145

КОМПОЗИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ g-C₃N₄/TiO₂ Для получения водорода и разложения красителей

© 2024 г. А. В. Журенок^{*a*}, А. А. Сушникова^{*b*}, А. А. Валеева^{*c*}, А. Ю. Куренкова^{*a*},

Д. Д. Мищенко^{*a*, *d*}, Е. А. Козлова^{*a*, *b*, *, А. А. Ремпель^{*b*}}

а ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГБУН Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

сФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^dЦентр коллективного пользования "СКИФ" Институт катализа им. Г.К. Борескова, Никольский пр-т, 1, Кольцово, 630559 Россия

*e-mail: kozlova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г. После доработки 23.11.2023 г. Принята к публикации 29.11.2023 г.

В работе изучена фотокаталитическая активность композитных образцов $g-C_3N_4/TiO_2$ в процессах разложения красителя (метиленового синего) и выделения водорода из водного раствора этанола под действием видимого излучения (400 нм). Предложен новый оригинальный метод синтеза композита $g-C_3N_4/TiO_2$ с помощью нанесения $g-C_3N_4$ на наночастицы TiO_2 во время золь-гель синтеза. Синтезированные фотокатализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (рентгеновская дифракция, низкотемпературная адсорбция газа, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая микроскопия высокого разрешения, спектроскопия диффузного отражения в УФ и видимой области). Максимальная активность в получении водорода составила 1.3 ммоль $\Gamma_{\rm кат}^{-1}q^{-1}$, что превышает скорость выделения водорода на немодифицированных образцах $g-C_3N_4$ и TiO₂.

Ключевые слова: фотокатализ на полупроводниках, TiO₂, g-C₃N₄ **DOI:** 10.31857/S0453881124020043, **EDN:** DXLYVD

введение

Фотокаталитические технологии нашли применение при реализации разнообразных процессов, например, в синтезе органических веществ, получении водорода, восстановлении углекислого газа, фиксации азота, разложении органических красителей и др. [1–6]. Такой широкий спектр реакций обусловлен способностью фотокатализаторов инициировать химические превращения за счет энергии квантов света при комнатной температуре и атмосферном давлении [7, 8]. Кроме того, если источником фотонов

пользованием возобновляемых ресурсов [9–11]. В зависимости от типа реакции применяют различные фотокатализаторы, среди которых наиболее широко – лиоксил титана, благода-

является солнечное излучение, то фотокаталитические процессы могут протекать только с ис-

наиболее широко — диоксид титана, благодаря его стабильности, доступности и отсутствию токсичности [12–15]. Однако из-за большой ширины запрещенной зоны (3.0–3.2 эВ) использование TiO₂ ограничено процессами под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны до 380 нм [16, 17]. Для расширения спектра действия в область видимого излучения, составляющего значительную часть солнечного спектра, TiO₂ модифицируют различными методами [18–22]. Одним из наиболее перспективных подходов является создание гетероструктур на основе TiO₂ с более узкозонными полупроводниками (CdS, MnS, g-C₃N₄ и др.), что позво-

Сокращения и обозначения: $P\Phi \Theta C$ — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; П $\Theta M BP$ — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; $P\Phi A$ рентгенофазовый анализ; OKP — область когерентного рассеяния; D — оптическая плотность; Φ — кажущаяся квантовая эффективность; MC — метиленовый синий.

ляет не только повысить поглощение видимого света, но и увеличить время жизни фотогенерированных электронов за счет пространственного разделения зарядов [23–28].

Графитоподобный нитрид углерода $g-C_3N_4$ с момента открытия в 2009 г. привлекает большое внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам: узкой запрещенной зоне (2.7 эВ), высокому потенциалу электронов в зоне проводимости, а также химической и термической стабильности [29–31]. Однако его использование в основном ограничено выделением водорода из водных растворов триэтаноламина из-за особенностей процессов адсорбции на поверхности g- C_3N_4 [32]. Таким образом, создание композитных фотокатализаторов g- C_3N_4/TiO_2 позволит расширить спектр применения как g- C_3N_4 , так и TiO₂.

Целью настоящей работы являлся синтез и исследование фотокатализаторов g-C₃N₄/TiO₂ для процессов деструкции органических красителей и получения водорода из водного раствора этанола под действием видимого излучения. Впервые предложены оригинальные методики нанесения $g-C_3N_4$ на наночастицы TiO₂ во время золь-гель синтеза. Использование синтезированных фотокатализаторов в реакции разложения красителя и выделения водорода дало возможность изучить как окислительные, так и восстановительные свойства образцов. Следует отметить, что исследование как окислительных, так и восстановительных свойств фотокаталитически активных материалов имеет высокую научную новизну.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление фотокатализаторов

Для синтеза катализаторов и выполнения кинетических экспериментов применяли следующие реактивы: меламин ("Sigma Aldrich", 99%), мочевина ("Химприбор-СПб", ЧДА), тетробутоксид титана ("Sigma Aldrich", >97%), этанол (96%), H_2PtCl_6 ("Peaxим", 98%), NaBH₄ ("Acros Organics", 99%), метиленовый синий ("Sigma Aldrich", 95%). Реактивы использовали без дополнительной очистки.

Исходный диоксид титана был синтезирован золь-гель методом при значении pH исходного раствора около 7. В качестве исходных реагентов в объемном соотношении 1 : 1 : 4 применяли тетробутоксид титана, этиловый спирт и дистиллированную воду. Синтез TiO₂ проводили следующим образом. В стакан с 10 мл тетробутоксида титана, находяшийся в УЗ-ванной с температурой воды 60°С, по каплям добавляли 10 мл этилового спирта. Тетробутоксид титана смешивали с этиловым спиртом до однородного состояния в течение 10 мин, после чего так же по каплям добавляли 40 мл дистиллированной воды. Приготовленную смесь постоянно перемешивали в ультразвуковой ванне в течение 1 ч при температуре 60°С. Далее образовавшийся гель сушили в сушильном шкафу при температуре 80°С в течение 12 ч. Полученные крупные фрагменты перетирали в агатовой ступке для измельчения крупных кусков высушенного геля до порошкообразного состояния. Выход порошка диоксида титана при данных условиях синтеза составил 2.5 г.

Синтез g-C₃N₄ был выполнен по следующей методике. В качестве прекурсоров брали смесь порошков меламина и мочевины в соотношении 1 : 3 (2.5 г меламина и 7.5 г мочевины), перемешивали в агатовой ступке, помещали в закрытый тигель и прокаливали 2 ч на воздухе при температуре 550°С в муфельной печи, скорость нагрева — 10°С /мин. Выход порошка g-C₃N₄ при данных условиях составил 1.2 г.

Композиты образцов $g-C_3N_4/TiO_2$ в работе были приготовлены двумя разными способами и в двух разных концентрациях $g-C_3N_4$: 1 и 5 мас. % от TiO_2. В первом случае $g-C_3N_4$ в количестве 1 или 5 мас. % добавляли сразу в 10 мл тетробутоксида титана. Смесь выдерживали в течение 5 мин в ультразвуковой ванне, далее вливали спирт (10 мл) и воду (40 мл). Синтезированные таким образом фотокатализаторы далее по тексту обозначены как *X*% $g-C_3N_4/TiO_2-1$, где *X*массовая доля $g-C_3N_4$ в композитном образце. Полученный гель сушили в сушильном шкафу при температуре 80°С в течение 12 ч.

Во втором случае $g-C_3N_4$ вводили в смесь с частью воды после образования золя диоксида титана. Для этого $g-C_3N_4$ в количестве 1 или 5 мас. % смешивали с 10 мл воды и перемешивали в ультразвуковой ванне в течение 5 мин. В это время в тетробутоксид титана (10 мл) по каплям вливали этиловый спирт (10 мл), затем 30 мл дистиллированной воды и уже к золю добавляли смесь, состоящую из 10 мл воды и $g-C_3N_4$. Данные фотокатализаторы обозначены как X% $g-C_3N_4/TiO_2-2$. Образовавшийся гель сушили в сушильном шкафу при температуре 80°C в течение 12 ч.

Диоксид титана без добавок, полученный золь-гель методом, синтезированные композиты 1% g-C₃N₄/TiO₂-1, 1% g-C₃N₄/TiO₂-2, 5% g-C₃N₄/TiO₂-1, 5% g-C₃N₄/TiO₂-2 отжигали в муфельной печи при температуре 350°C в течение 2 ч, скорость нагрева составляла 5°C/мин. В качестве образца сравнения использовали исходный порошок диоксида титана, синтезированный золь-гель методом, без добавок и отжига (образец **TiO₂-as.pr.**).

Характеризация фотокатализаторов

Катализаторы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМ ВР) и оптической спектроскопией диффузного отражения. Рентгенофазовыйанализ (РФА) проводилина порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ("Bruker", Германия), излучение CuK_{α} ($\lambda = 1.5418$ Å). Дифрактограммы записывали в диапазоне 20 от 10° до 80° с шагом 0.05°. РФЭ-спектры регистрировали на фотоэлектронном спектрометре ("SPECS Surface Nano Analysis GmbH", Германия), немонохроматизированное излучение AlK_{a} (hv = 1486.6 эВ). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9. источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg-анодом. Для учета эффекта зарядки образцов использовали спектр Ti $2p_{3/2}$ ($E_{cB} = 459.0$ эВ) носителя TiO₂. Относительные концентрации элементов в зоне анализа определяли на основании интегральных интенсивностей РФЭС-пиков с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов. Для детального анализа выполняли разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли экспериментальную кривую раскладывали на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработку данных производили с помощью пакета программ CasaXPS. Форма пиков была аппроксимирована симметричной функцией, полученной умножением функций Гаусса и Лоренца. Спектры диффузного отражения образцов регистрировали на спектрофотометре FS-5 ("Edinburgh Instruments", Великобритания) в диапазоне от 250 до 850 нм, оборудованном интегрирующей сферой, изготовленной из оптического фторопласта. В качестве источника использовали Хе-лампу мощностью 450 Вт, в качестве детектора – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Кювету, также изготовленную из оптического фторопласта, применяли как эталонный образец. Обработку экспериментальных спектров выполняли с помощью функции Кубелки—Мунка. Удельную площадь поверхности измеряли с использованием анализатора адсорбции газов Nova 1200e ("Quantachrome Instruments", США). Дегазацию осуществляли при температуре 150°С в течение 1 ч.

Измерение фотокаталитической активности

Активность фотокатализаторов как в окислении метиленового синего, так и в выделении волорола была исслелована в статическом реакторе [33]. Водный раствор метиленового синего (MC) с концентрацией 2 \times 10⁻⁴ М доводили до нейтрального рН 7 с помощью 0.01 М раствора NaOH, контролируя pH приготовленного pacтвора на рН-метре. Суспензию в реакторе, содержащую 50 мг фотокатализатора и 100 мл водного раствора МС, обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин, затем убирали на 1 ч в темное место для адсорбшии МС на фотокатализаторе. После этого реактор облучали светодиодом с максимумом интенсивности на длине волны 400 нм в течение 3 ч. Каждый час отбирали пробы МС объемом 3 мл, всего было 5 проб: исходный раствор до адсорбции, после адсорбции в течение 1 ч и после освещения в течение 1, 2 и 3 ч. Далее образцы проанализировали методом УФ-видимой спектроскопии с использованием спектрофотометра UV-2501 PC ("Shimadzu", Япония). Образцы были предварительно отфильтрованы с помощью шприцевых фильтрующих насадок ПТФЭ 0.45 мкм, чтобы избежать влияния примесей катализатора на УФ-вид-спектры, и разбавлены в 10 раз дистиллированной водой.

Для исследования активности композитных образцов в фотокаталитическом получении водорода на поверхность g-C₃N₄/TiO₂ наносили 1 мас. % Pt методом химического восстановления гексахлорплатиновой кислоты боргидридом натрия по методике, подробно описанной в работе [33]. После сушки фотокатализаторы 1% Pt/g-C₃N₄/TiO₂ тестировали в реакции выделения водородаизводногораствораэтанолавстатическом реакторе. В реактор помещали суспензию, состоящую из 100 мл 10% раствора этанола и 50 мг фотокатализатора, потом обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин и продували аргоном в течение 30 мин для удаления кислорода из реактора. После этого систему освещали светодиодом с длиной волны 400 нм. Концентрацию водорода измеряли на газовом хроматографе ГХ-1000 ("Хромос", Россия), оснащенном детектором по теплопроводности, в течение 90 мин.
Кажущуюся квантовую эффективность (Ф) процесса рассчитывали по следующей формуле:

$$\Phi = \frac{2W_0(\mathrm{H}_2)}{N_{\mathrm{\phi}\mathrm{o}\mathrm{T}}} \times 100\%,\tag{1}$$

где $W_0(H_2)$ — начальная скорость фотокаталитического выделения H_2 , $N_{\phi o \tau}$ — поток фотонов, 2 — коэффициент, учитывающий механизм восстановления водорода.

Поток фотонов определяли по нижеприведенной формуле:

$$N \times S = N_{\text{por}} \times h \frac{c}{\lambda}, \qquad (2)$$

где N — мощность излучения, S — площадь светового пятна (23.7 см²), $N_{\phi o \tau}$ — поток фотонов, $h \frac{c}{\lambda}$ — энергия кванта света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Свойства фотокатализаторов $g-C_3N_4$, TiO_2 , $g-C_3N_4/TiO_2$

Анализ фотокатализаторов методом РФА (табл. 1, рис. 1а) показал, что синтезированный золь-гель методом TiO₂ состоит из двух фаз: анатаза (54%) и брукита (46%), причем после прокаливания доля кристаллической фазы анатаза увеличивается до 76%. Кроме того, при термической обработке область когерентного рассеяния (ОКР) TiO₂ возрастает от 5 до 9–10 нм для фазы анатаза и от 3 до 4–5 нм для фазы брукита. На дифрактограммах композитных фотокатализаторов отсутствуют пики, соответствующие g-C₃N₄, из-за его малого содержания в образцах. На дифрактограмме немодифицированного g-C₃N₄ присутствуют пики на 20 ~13° и ~27.7°, относящиеся к плоскостям (100) и (002) гексагональной структуры g-C₃N₄ (*P*-6*m*2), соответственно, [34, 35]. Межплоскостные расстояния $d_{(100)}$ и $d_{(002)}$ составляют 6.72 и 3.28 Å, соответственно. Средний размер кристаллитов в обоих направлениях – как в плоскости слоя, так и перпендикулярно ему – одинаков и равен 3 нм.

Изучение оптических свойств образцов проводили методом спектроскопии диффузного отражения в УФ и видимой области (рис. 16). Ширина запрещенной зоны немодифицированных g-C₃N₄ и TiO₂ составляет 2.70 и 3.10-3.24 эВ, соответственно, что согласуется с литературными данными для этих соединений [36]. Стоит отметить, что после прокаливания TiO₂ ширина запрещенной зоны образца сокращается с 3.24 до 3.20 эВ за счет увеличения содержания фазы анатаза (3.2 эВ), для которого эта величина меньше по сравнению с таковой брукита (3.3 зВ) [12]. Кроме того, нанесение g-C₃N₄ на TiO₂ также способствует возрастанию поглощения в видимой области.

Химический состав поверхности катализаторов был исследован методом РФЭС. Относительные концентрации (атомные соотношения)



Рис. 1. Дифрактограммы (а) и график в координатах Тауца спектров отражения (б) фотокатализаторов TiO_2 -as.pr., TiO_2 , g-C₃N₄ и g-C₃N₄ / TiO₂.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

Νο Οδηαρειι		Содержание анатаза/	ОКР анатаза/	Параметры ячейки, Å			
JN≌	Образец	брукита, мас. %	брукита, нм	фазы анатаза	фазы брукита		
1	TiO ₂ -as.pr.	54/46	5/3	a = 3.798 c = 9.472	a = 9.18 b = 5.43 c = 5.24		
2	TiO ₂	76/24	9/5	a = 3.7880 c = 9.481	a = 9.14 b = 5.45 c = 5.23		
3	1% C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	83/17	10/5	a = 3.7867 c = 9.478	a = 9.12 b = 5.44 c = 5.26		
4	1% C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	82/18	10/5	a = 3.7872 c = 9.479	a = 9.11 b = 5.44 c = 5.27		
5	5% C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	80/20	9/5	a = 3.7867 c = 9.480	a = 9.13 b = 5.44 c = 5.25		
6	5% C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	81/19	9/4	a = 3.7879 c = 9.482	a = 9.12 b = 5.42 c = 5.28		

Таблица 1. Свойства синтезированных фотокатализаторов по данным РФА

Таблица 2. Относительные атомные концентрации элементов в приповерхностном слое исследованных катализаторов и значения энергий связи $Ti2p_{3/2}$, O1s, C1s и N1s (эВ)

No	Ofmanay	Ti2 <i>p</i> _{3/2}	O1s	N1s			[O]]/T:
JN⊡	Ооразец	Ti ⁴⁺	O _x	C-N=C	(C) ₃ –N	N-H	$[O_x]/\Pi$
1	TiO ₂ -as.pr.	459.0	530.4	_	_	_	2.34
2	TiO ₂	459.0	530.3	_	_	_	2.45
3	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	459.0	530.3	399.0	400.1	401.2	2.47
4	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	459.0	530.3	399.0	400.1	401.1	2.40
5	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	459.0	530.3	399.0	400.0	401.2	2.40
6	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	459.0	530.3	399.0	400.1	401.3	2.41
7	g-C ₃ N ₄	_	530.5	398.7	400.1	401.1	_

Примечание. О_{*x*} – кислород в структуре TiO₂. Прочерки означают отсутствие соответствующего элемента в составе образца.

Таблица 3. Значения удельной площади поверхности фотокатализаторов

N⁰	Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г
1	TiO ₂ -as.pr.	237
2	TiO ₂	153
3	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	141
4	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	161
5	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	169
6	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	143
7	g-C ₃ N ₄	57



Рис. 2. Спектры Ti2*p* (а) и N1*s* (б) исследованных образцов. Спектры нормированы на интегральную интенсивность пиков, соответствующих спектров Ti2*p* (в случае TiO₂ и композитных фотокатализаторов $g-C_3N_4/TiO_2$) или интегральную интенсивность пика C1*s*, соответствующего спектру $g-C_3N_4$, в случае немодифицированного образца $g-C_3N_4$.

элементов в приповерхностном слое катализаторов и значения энергий связи Ti2p3/2, N1s, O1s и C1s в спектрах исследованных образцов приведены в табл. 2. Спектры Ti2p изученных образцов показаны на рис. 2а. Как известно, спектр Ti2p вследствие спин-орбитального взаимодействия представляет собой дублет Ti2p_{3/2}-Ti2p_{1/2} с величиной спин-орбитального расщепления 5.7 эВ. В спектре Ti2p образцов присутствует один дублет с энергией связи Ti2p_{3/2} равной 459.0 эВ, что соответствует титану в состоянии Ti⁴⁺. Следов титана в другом химическом состоянии не наблюдается. В литературе для TiO₂ приводятся значения энергии связи Ti2p_{3/2} в диапазоне 458.7–459.2 эВ [37–42]. На рис. 2б представлены спектры N1s исследованных образцов. Пик в районе 399.0 эВ можно отнести к атомам азота, образующим связь C-N=C, в районе 400.1 эВ к атомам азота, образующим связь с тремя атомами углерода N-(C)₃, в районе 401.0-401.3 эВ к терминальным группам N-H [43, 44].

Морфология синтезированных образцов была изучена методом ПЭМ ВР (рис. 3). Структура $g-C_3N_4$ и TiO₂ не изменяется при синтезе композитных образцов $g-C_3N_4/TiO_2$: частицы

 TiO_2 размером 5—10 нм распределены по пластинам g- $C_3N_4.$

Удельная площадь поверхности полученного золь-гель методом TiO_2 составляет 237 м²/г и уменьшается до 153 м²/г после прокаливания (табл. 3). Для синтезированного g- C_3N_4 этот показатель равен 57 м²/г. Поскольку содержание g- C_3N_4 в композитных образцах мало, величина их удельной площади поверхности совпадает с таковой прокаленного TiO_2 с учетом экспериментальной погрешности.

Активность фотокатализаторов в реакции выделения водорода и окисления метиленового синего

Активность синтезированных фотокатализаторов была исследована в реакции получения водорода из водного раствора этанола под действием видимого излучения (400 нм). Для этого процесса использовали фотокатализаторы с нанесенной платиной (1 мас. %). Обнаружено, что прокаливание TiO₂ приводит к небольшому повышению активности в реакции выделения водорода от 120 до 156 мкмоль Γ_{kat}^{-1} ч⁻¹ благодаря КОМПОЗИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ g-C $_3N_4$ /TiO $_2$



Рис. 3. Изображения ПЭМ ВР образцов g-C₃N₄ (a), TiO₂ (б), 1% g-C₃N₄/TiO₂-1 (в), 1% g-C₃N₄/TiO₂-2 (г), 5% g-C₃N₄/TiO₂-1 (д), 5% g-C₃N₄/TiO₂-2 (е).

увеличению кристалличности диоксида титана. Сравнение двух серий фотокатализаторов показало, что образцы серии 1 обладают большей активностью в реакции получения водорода, причем максимальное ее значение достигнуто на катализаторе 1% Pt/1% g-C₃N₄/TiO₂-1 и составило 732 мкмоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ ч⁻¹. Это в 4.7 раза выше, чем в присутствии 1% Pt/TiO₂ после прокаливания (табл. 4, рис. 4), и 3 раза выше, чем на образце 1% Pt/g-C₃N₄, что свидетельствует

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024



Рис. 4. Кинетические кривые выделения водорода из водного раствора этанола в присутствии фотокатализаторов с нанесенной платиной (а) и изменения концентрации MC (б); изменения оптической плотности раствора MC в ходе проведения фотокаталитической реакции в присутствии 5% g-C₃N₄/TiO₂-1 (в) и 5% g-C₃N₄/TiO₂-2 (г).

об образовании эффективных гетеропереходов. Зонная структура g-C₃N₄ характеризуется узкой шириной запрещенной зоны (2.70 эВ), что позволяет данному материалу активироваться под действием видимого света и увеличивать активность композитных катализаторов. Положение зоны проводимости (-1.3 эВ) обеспечивает высокий потенциал фотогенерированных электронов, что обуславливает значительную активность g-C₃N₄ в реакциях восстановления [45]. С другой стороны, из-за положения валентной зоны (+1.4 эВ) фотогенерированные дырки обладают слабым потенциалом, чем и вызвана низкая активность $g-C_3N_4$ в реакциях окисления. Таким образом, возрастание активности композитных фотокатализаторов по сравнению с немодифицированным TiO_2 в реакции выделения водорода связано с нанесением материала, электроны в котором обладают высоким восстановительным потенциалом. Кроме того, в композитных фотокатализаторах образуется гетеропереход на межфазной границе $g-C_3N_4$ и TiO_2 , что приводит к увеличению времени жизни фотогенерированных зарядов и, как следствие, повышению активности [46].

КОМПОЗИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ g-C₃N₄/TiO₂

Nº	Катализатор	Скорость выделения Н ₂ , мкмоль/мин	Каталитическая активность, мкмоль г _{кат} -1 ч-1	Φ, %
1	1% Pt/TiO ₂ -as.pr.	0.10	120	0.22
2	1% Pt/TiO ₂	0.13	156	0.29
3	1% Pt/1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	0.61	732	1.35
4	$1\% \text{ Pt}/1\% \text{ g-C}_3 N_4/\text{TiO}_2\text{-}2$	0.33	396	0.73
5	1% Pt/5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	0.28	336	0.62
6	$1\% \text{ Pt/5\% g-C}_3 N_4/\text{TiO}_2\text{-}2$	0.15	180	0.33
7	1% Pt/g-C ₃ N ₄	0.17	204	0.38

Таблица 4. Активность фотокатализаторов в реакции получения водорода.

Таблица 5. Активность фотокатализаторов в реакции разложения МС

№	Variante	Степень разложения красителя МС, %				
	Катализатор	после адсорбции	после 3 ч реакции			
1	TiO ₂	18	18			
2	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	9	10			
3	1% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	15	12			
4	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -1	0	10			
5	5% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ -2	2	18			
6	g-C ₃ N ₄	0	32			

В следующей серии экспериментов синтезированные фотокатализаторы тестировали в реакции разложения метиленового синего (МС) под действием видимого излучения (400 нм). В случае этой реакции нанесение g-C₃N₄ не приводит к росту активности фотокатализаторов; более того, некоторые композитные фотокатализаторы демонстрируют даже более низкую скорость разложения МС по сравнению с прокаленным образцом TiO₂ (табл. 5, рис. 4в, 4г). Кроме того, оказалось, что и немодифицированный g-C₃N₄ проявляет бо́льшую активность, чем композитные фотокатализаторы. Из этого можно сделать заключение, что формирование гетеропереходов не оказывает принципиального влияния на активность фотокатализаторов в окислительных процессах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в настоящей работе были предложены новые методы синтеза композитных фотокатализаторов $g-C_3N_4/TiO_2$ из доступных предшественников — тетробутоксида титана, меламина и мочевины. Установлены основные физико-химические характеристики полученных матери-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

алов, изучена их активность в фотокаталитических процессах: выделении водорода из водного раствора этанола и окислении метиленового синего. Нанесение $g-C_3N_4$ на TiO₂ позволяет увеличить активность фотокатализатора в 4.7 раза в реакции получения водорода под действием видимого излучения. Максимальная скорость выделения водорода составила 732 мкмоль г_{кат}-1 ч-1, кажущаяся квантовая эффективность $\Phi = 1.35\%$. Тестирование фотокатализаторов в реакции окисления MC показало, что нанесение g-C₃N₄ не приводит к повышению активности TiO₂, однако исходный образец g-C₃N₄ демонстрирует более высокую степень разложения МС спустя три часа освещения по сравнению с немодифицированным образцом TiO₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-20039. Исследование фотокатализаторов методами РФЭС, РФА, ПЭМ ВР выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов".

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Вараксину А.В. (Институт металлургии Уральского отделения РАН) и Попову И.Д. (Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН) за помощь в эксперименте.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sun W., Zhu J., Zhang M., Meng X., Chen M., Feng Y., Chen X., Ding Y. // Chin. J. Catal. 2022. V. 43. P. 2273.
- Zhang S., Wang K., Li F., Ho S.H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 37517.
- Yakushev A.A., Abel A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P., Cheprakov A.V., Ziankou I.S., Bonneviot L, Bessmertnykh-Lemeune A. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 458. P. 214331.
- Любина Т.П., Козлова Е.А. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 197. (Lyubina T.P., Kozlova E.A. // Kinet. Catal. 2012. V. 53. № 2. Р. 188).
- Valeeva A.A., Dorosheva I.B., Kozlova E.A., Sushnikova A.A., Kurenkova A.Y., Saraev A., Schroettner H., Rempel A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 16917.
- *Rempel A.A., Valeeva A.A.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 2163.
- Valeeva A.A., Rempel A.A., Rempel S.V., Sadovnikov S.I., Gusev A.I. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 601.
- 8. Yang H. // Mater. Res. Bull. 2021. V. 142. P. 111406.
- 9. Su Y.W., Lin W.H., Hsu Y.J., Wei K.H. // Small. 2014. V. 10. P. 4427.
- Patial S., Raizada P., Hasija V., Singh P., Thakur V.K., Nguyen V.H. // Mater. Today Energy. 2021. V. 19. P. 100589.
- Xu J., Shen J., Jiang H., Yu X., Ahmad Qureshi W., Maouche C.; Gao J., Yang J., Liu Q. // J. Ind. Eng. Chem. 2023. V. 119. P. 112.
- Eddy D.R., Permana M.D., Sakti L.K., Sheha G.A.N., Solihudin G.A.N., Hidayat S., Takei T., Kumada N., Rahayu I. // Nanomater. 2023. V.13. P. 704.
- Rafique M., Hajra S., Irshad M., Usman M., Imran M., Assiri M.A., Ashraf W.M. // ACS Omega. 2023. V. 8. P. 25640.
- 14. Rempel A.A., Valeeva A.A., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 1397.
- 15. Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Rempel A.A., Trestsova M.A., Utepova I.A., Chupakhin O.N. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 503.
- 16. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2000. V. 1. P. 1.

- Yan H., Wang X., Yao M., Yao X. // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2013. V. 23. P. 402.
- Qiang W., Qu X., Chen C., Zhang L., Sun D. // Mater. Today Commun. 2022. V. 33. 104216.
- 19. Cheng Y., Gao J., Shi Q., Li Z., Huang W. // J. Alloys Compd. 2022. V. 901. P. 163562.
- Ansari F., Sheibani S., Fernandez-García M. // J. Alloys Compd. 2022. V. 919. P. 165864.
- 21. Yin Z., Zhang X., Yuan X., Wei W., Xiao Y., Cao S. // J. Clean. Prod. 2022. V. 375. P. 134112.
- Etacheri V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D., Pillai S.C. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2015. V. 25. P. 1.
- Tang Z., Xu L., Shu K., Yang J., Tang H. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 642. P. 128686.
- Sabir M., Rafiq K., Abid M.Z., Quyyum U., Shah S.S.A., Faizan M., Rauf A., Iqbal S., Hussain E. // Fuel. 2023. V. 353. P. 129196.
- Luo T., Sun X., Ma D., Wang G., Yang F., Zhang Y., Huang J., Zhang H., Wang J., Peng F. // J. Phys. Chem. C. 2023. V. 127. P. 1372.
- 26. *Shi Q., Zhang X., Li Z., Raza A., Li G. //* ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. P. 30161.
- Zhang H., Su T., Yu S., Liao W., Ren W., Zhu Z., Yang K., Len C., Dong G., Zhao D., Lü H. // Mol. Catal. 2023. V. 536. P. 112916.
- Priya B.A., Sivakumar T., Venkateswari P. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2022. V. 33. P. 6646.
- 29. *Li Y., He Z., Liu L., Jiang Y., Ong W.J., Duan Y., Ho W., Dong F. //* Nano Energy. 2023. V. 105. P. 108032.
- 30. *Wang J., Wang S.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 453. P. 214338.
- 31. *Dong G., Zhang Y., Pan Q., Qiu J.* // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2014. V. 20. P. 33.
- 32. *Sun Y., Kumar V., Kim K.H.* // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 305. P. 122413.
- Kozlova E.A., Valeeva A.A., Sushnikova A.A., Zhurenok A.V., Rempel A.A. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2022. V. 13. P. 632.
- 34. *Fina F., Callear S.K., Carins G.M., Irvine J.T.S. //* Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 2612.
- 35. *Qiu P., Chen H., Xu C., Zhou N., Jiang F., Wang X., Fu Y.J.* // Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 24237.
- Tang C., Cheng M., Lai C., Li L., Yang X., Du L., Zhang G., Wang G., Yang L. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 474. P. 214846.
- 37. *Mai W., Wen F., Xie D., Leng Y., Mu Z. //* J. Adv. Ceram. 2014. V. 3. P. 49.
- Kaichev V.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Klyushin A.Y., Knop-Gericke A., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2016. V. 338. P. 82.
- Kaichev V.V., Popova G.Y., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Zemlyanov D.Y., Beloshapkin S.A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2014. V. 311. P. 59.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

- Finetti P., Sedona F., Rizzi G.A., Mick U., Sutara F., Svec M., Matolin V., Schierbaum K., Granozzi G. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 869.
- 41. *Hasegawa Y., Ayame A. //* Catal. Today. 2001. V. 71. P. 177.
- Luan Z., Maes E.M., Van Der Heide P.A.W., Zhao D., Czernuszewicz R.S., Kevan L. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3680.
- Dong F., Zhao Z., Xiong T., Ni Z., Zhang W., Sun Y., Ho W.K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 11392.
- 44. *Liu H., Chen D., Wang Z., Jing H., Zhang R. //* Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 203. P. 300.
- 45. *Kumar Singh A., Das C., Indra A. //* Coord. Chem. Rev. 2022. V. 465. P. 214516.
- Alcudia-Ramos M.A., Fuentez-Torres, M.O., Ortiz-Chi F., Espinosa-González C.G., Hernández Como N., García-Zaleta D.S., Kesarla M.K., Torres-Torres J.G., Collins-Martínez V., Godavarthi S. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 38.

Composite Photocatalysts $g-C_3N_4/TiO_2$ for Hydrogen Production and Dye Decomposition

A. V. Zhurenok¹, A. A. Sushnikova², A. A. Valeeva³, A. Yu. Kurenkova¹,

D. D. Mishchenko^{1, 4}, E. A. Kozlova^{1, 2, *}, A. A. Rempel²

¹Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Acad. Lavrentiev pr., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

²Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Amundsena st., 101, Yekaterinburg, 620016 Russia

³Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Pervomayskaya st., 91, Yekaterinburg, 620990 Russia

> ⁴Multiaccess Center "SKIF," Boreskov Institute of Catalysis, Nikolskii pr., 5, Koltsovo, 630559 Russia

> > *e-mail: kozlova@catalysis.ru

The photocatalytic activity of the $g-C_3N_4/TiO_2$ composite samples in the processes of dye (methylene blue) decomposition and hydrogen evolution from an aqueous ethanol solution under the action of visible radiation (400 nm) has been studied. A new original method for the synthesis of the $g-C_3N_4/TiO_2$ composite by depositing $g-C_3N_4/TiO_2$ to TiO_2 nanoparticles during sol-gel synthesis is proposed. The synthesized photocatalysts were characterized by X-ray diffraction, low-temperature gas adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy, high-resolution transmission microscopy, and diffuse reflectance spectroscopy in the UV and visible regions. The maximum activity in the hydrogen evolution reaction was 1.3 mmol h⁻¹, which exceeds the rate of hydrogen evolution on the unmodified $g-C_3N_4$ and TiO₂ samples.

Keywords: photocatalysis on semiconductors, TiO₂, g-C₃N₄

УДК 544.473-039.63

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ И УСЛОВИЙ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ДИКЛОФЕНАКА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2024 г. Е.С. Локтева^{*a*, *, М.Д. Песоцкий^{*a*}, Е.В. Голубина^{*a*},}

К. И. Маслакова, А. Н. Харланова, В. В. Шишоваа, И. Ю. Каплина, С. В. Максимова

аФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские Горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: LES@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023 г. После доработки 10.11.2023 г. Принята к публикации 13.11.2023 г.

Методом влажной пропитки Al₂O₃ нитратами железа и палладия приготовлены модифицированные оксидами железа катализаторы 1Pd0.5Fe и 1Pd10Fe с целевым содержанием 1 мас. % Pd, 0.5 или 10 мас. % железа. Катализаторы сравнивали между собой и с монометаллическим катализатором 1Pd в гидродехлорировании (ГДХ) диклофенака (ДКФ) в разбавленных водных растворах при 30°С в периодическом и проточном реакторах после высокотемпературного (320°C) и мягкого (30°C) восстановления: последнее проводили в периодическом или проточном реакторе. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано, что после восстановления при 320°С катализаторы содержат в основном Pd^0 , Fe^{2+} и Fe^{3+} . Соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} на поверхности увеличивается при снижении содержания железа. Восстановление Pd²⁺ до Pd⁰ возможно уже при 30°C, но оно гораздо хуже протекает на поверхности 1Pd0.5Fe по сравнению с 1Pd10Fe. По данным РФЭС, температурнопрограммированного восстановления и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО, модификация оксидами железа повышает содержание палладия на поверхности по сравнению с 1Pd, способствует возникновению новых центров Pd–O–Fe, влияет на способность палладия к восстановлению. Эти воздействия возрастают с увеличением содержания железа. Модифицированные железом катализаторы, восстановленные при 320°С, проявили сходную активность и стабильность в превращениях ДКФ в проточной и периодической системах. В отличие от 1Pd0.5Fe. катализатор 1Pd10Fe высокоэффективен и стабилен также после мягкого восстановления при 30°С. В проточных условиях при сравнимой конверсии ДКФ он обеспечивает повышенную селективность в реакции ГДХ диклофенака по сравнению с 1Pd, который активен также и в гидрировании.

Ключевые слова: гидродехлорирование, диклофенак, палладий, оксид железа, оксид алюминия, экологический катализ

DOI: 10.31857/S0453881124020054, EDN: DWUAEN

1. ВВЕДЕНИЕ

Серьезной экологической проблемой является загрязнение водной среды органическими экотоксикантами, которые даже в микроколичествах (микротоксиканты) могут оказывать значительное физиологическое воздействие на живые организмы, включая человека [1]. Многие из микротоксикантов представляют собой компоненты лекарственных средств, которые с трудом поддаются биоразложению. Диклофенак (2-[2-(2,6-дихлороанилино)фенил]уксусная кислота или ее натриевая соль), активный компонент многих противовоспалительных лекарственных форм, отличается высокой устойчивостью к действию природных факторов и активных илов, которые применяют в очистных сооружениях [2, 3]. Со сточными водами произ-

Сокращения и обозначения: ДКФ – диклофенак; ГДХ – гидродехлорирование; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ТПВ – температурно-программированное восстановление водородом; РФА – рентгенофазовый анализ; ИК ДО – инфракрасная спектроскопию диффузного отражения; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматографиия; ХАФА – 2-(2-хлоранилино)фенилацетат; АФА – 2-анилинофенилацетат; УКА – удельная каталитическая активность.

водств и больниц, а также с продуктами метаболизма, образующимися в организмах пациентов, он попадает в окружающую среду. Диклофенак обнаруживают не только в сточных водах, но также и в питьевой воде из многих источников [4, 5]. Диклофенак содержит два атома хлора (см. схему 1). Хлорированные органические вещества относятся к опасным ксенобиотикам, поэтому необходимо их целенаправленно утилизировать [6].

Дешевые адсорбционные методы не решают проблему утилизации, они только концентрируют экотоксиканты [6]. Окислительные методы утилизации диклофенака и других хлорированных экотоксикантов [7] практически неизбежно ведут к образованию более токсичных продуктов (фосген, полихлорированные дибензо-*n*-диоксаны и фураны, известные под общим названием диоксины, и др.). Поэтому востребованным методом переработки хлорированных экотоксикантов [6], включая диклофенак, является каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) [8, 9], позволяющее удалить хлор в виде хлороводорода. Продукты парциального и полного ГДХ диклофенака – 2-(2-хлоранилино)фенилацетат и 2-анилинофенилацетат – обладают значительно меньшей токсичностью по сравнению с исходным загрязнителем [10, 11].

Наиболее эффективны в ГДХ палладиевые катализаторы [8, 10]. Их модификация, например. добавлением железа способствует улучшению каталитических свойств [9, 12–16]. Мы ранее показали, что палладий-железные катализаторы PdFe/Al₂O₃, в которых железо содержится в виде оксидов, несколько более эффективны в ГДХ 4-хлорфенола [16] и диклофенака [9] по сравнению с палладиевыми катализаторами за счет тесного взаимодействия палладия с оксидами железа. Такое взаимодействие между палладием и носителем, модифицированным оксидами железа, способствует формированию новых активных центров, диспергированию и повышению способности палладия к восстановлению, а также снижает дезактивацию в результате хлорирования палладия выделяющимся в реакции ГДХ хлороводородом.

Настоящая работа посвящена выяснению влияния содержания железа на способность компонентов катализатора к восстановлению и на каталитические свойства в ГДХ диклофенака. Для этого были приготовлены катализаторы с большим (10 мас. %) и малым (0.5 мас. %) содержанием железа и одинаковым (1 мас. %) содержанием палладия, которые восстанавливали водородом в жестких (320°С) или мягких (30°С) условиях. Их каталитические свойства в ГДХ диклофенака определили в водной среде в мягких условиях в реакторе периодического действия и в проточных условиях. Выявляли также влияние условий восстановления (при 30 или 320°С) на физико-химические и каталитические свойства. Результаты сопоставили с данными, полученными при исследовании свойств поверхности и объема катализаторов физико-химическими методами, включающими температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ), низкотемпературную адсорбцию-десорбцию азота, рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) в *in situ* и *ex situ* вариантах, а также ИК-спектроскопию диффузного отражения СО, адсорбированного на поверхности катализаторов (ИК ДО).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

готовили методом Катализаторы влажной пропитки γ -Al₂O₃ ("Engelhard", США) из растворов Pd(NO₃)₂ (ч., "Аурат", Россия) и Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (х.ч., "Merck", США). К навеске носителя, смоченной несколькими каплями дистиллированной воды. быстро прикапывали раствор нитрата железа в небольшом количестве воды и сразу же раствор $Pd(NO_3)_2$, затем перемешивали в течение 1 ч с помощью магнитной мешалки. Далее испаряли воду при перемешивании и слабом нагревании (1.5-2 ч), сушили при 120°С в течение 1 ч и прокаливали в муфельной печи при 400°С (нагревание – 5 ч, изотермическое прокаливание – 4 ч) на воздухе с целью разложения нитратов металлов.

Целевое содержание железа составляло 0.5 и 10 мас. %, палладия — 1 мас. %. Реальное содержание этих элементов несколько отличалось от целевого (табл. 1). Далее катализаторы обозначены без указания носителя: биметаллические как **1Pd0.5Fe** и **1Pd10Fe**, соответственно, и сравнительные монометаллические — как **1Pd** и **10Fe**.

Каталитические эксперименты проводили в проточной и периодической системах при температуре 30 ± 0.5 °С. Реактор периодического действия представлял собой стеклянную трехгорлую колбу, оснащенную термостатируемой рубашкой, системой подачи водорода, обратным холодильником, резиновой септой для отбора проб и магнитной мешалкой. В опытах использовали 0.05 г катализатора, 15 мл раствора ДКФ

Таблица 1. Скорость превращения ДКФ на линейном участке (*r*₀) и удельная каталитическая активность (УКА) катализаторов с разным содержанием железа после жесткого или мягкого восстановления или без восстановления*

Катализатор**	<i>ř</i> ₀ , ммоль(ДКФ)л−1ч−1	УКА, ч ⁻¹	Продолжительность индукционного	Содержание металлов по данным ААС, мас. %	
			периода, мин	Pd	Fe
1Pd10Fe(no)	43.2	170	_		
1Pd10Fe(30)	258.0	1019	_	0.80	9.25
1Pd10Fe(320)	268.2	1058	_		
1Pd0.5Fe(no)	27.1	8	60		
1Pd0.5Fe(30)	49.8	127	_	1.26	0.38
1Pd0.5Fe(320)	408.6	1039	6		
1Pd(no)	67.0	239	40		
1Pd(30)	270.5	966	_	0.90	0
1Pd(320)	254.2	908	3		

*Рассчитано для начальных участков кинетических кривых после окончания индукционного периода, если он наблюдался. **В скобках указана температура восстановления катализатора.

Прочерки означают, что индукционный период отсутствовал.

(натриевая соль, "Sigma-Aldrich", США) в дистиллированной воде (150 мг/л), скорость подачи водорода составляла 0.6 л/ч. Пробы для анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) отбирали через септу шприцем с длинной иглой без остановки перемешивания. Захваченные частицы катализатора перед анализом отделяли центрифугированием.

Проточные эксперименты осуществляли в трубчатом реакторе из стекла Ругех диаметром 1 см и длиной 20 см, оснащенном термостатируемой рубашкой, системой подачи и отвода водорода, а также насосом Gilson 307 ("Gilson", США) для подачи водного раствора ДКФ (75 мг/л). Скорость подачи раствора – 0.042 л/ч. В этих экспериментах навеска катализатора составляла 0.1 г, его разбавляли сеяным кварцем (0.25–0.5 мм) до объема 1 см³. Раствор и водород подавали в реактор сверху. Обработанный раствор собирали в течение определенного времени (от 5 до 20 мин) и полученную пробу анализировали методом ВЭЖХ. Также выполняли анализ всего собранного в течение опыта раствора.

Непосредственно перед проведением каталитических опытов катализаторы восстанавливали в течение 2 ч в жестких или мягких условиях. Жесткое восстановление включало обработку катализатора при 320°С в токе H₂ (0.6 л/ч) в проточном кварцевом реакторе диаметром 1 см и длиной 10 см, оснащенном трубчатой печью и термопарой, охлаждение в токе водорода и пассивацию в токе N_2 , содержащего 0.5 об. % O_2 . Далее катализатор пересыпали в реактор для ГДХ, продуваемый водородом.

Мягкое восстановление в реакторе периодического действия осуществляли путем обработки суспензии катализатора в 15 мл дистиллированной воды в токе водорода (0.6 л/ч) при 30°С и перемешивании. После прекрашения перемешивания катализатору давали осесть, воду удаляли декантацией с помощью пипетки, загружали в реактор превращаемый раствор ДКФ и осуществляли каталитический эксперимент. Температура восстановления (320) или (30) приведена в скобках после названия образца. Или же восстановленный таким образом катализатор аккуратно перемещали в проточный реактор на слой дробленого кварца, засыпали кварцем сверху и запускали подачу реагентов. Такие катализаторы обозначены (30s) (s – separate reactor).

Мягкое восстановление в проточном реакторе проводили без перемешивания катализатора. Его загружали в реактор между слоями дробленого кварца, смачивали водой и подавали водород в течение 2 ч при 30°С. Далее, не останавливая подачи H₂, начинали прокачивать через реактор раствор ДКФ в воде. Катализаторы, восстановленные этим способом, обозначены далее (30f) (f – flow reactor). Обозначения катализаторов, использованных без восстановления, включают пометку (no).

Анализ продуктов осуществляли на хроматографе Agilent 1100 ("Agilent Technologies Inc.", США), оснащенном колонкой Zorbax SB-C18 (15 см) ("Agilent Technologies Inc.", США), при 35°С. Использовали УФ-детектор при длине волны 278 нм и две подвижные фазы, ацетонитрил и 0.1 М раствор муравьиной кислоты в дистиллированной воде, в изократическом соотношении 50 : 50 по объему. Скорость подачи элюента составляла 0.06 л/ч. Идентификация продуктов методом ВЭЖХ-МС описана в [9].

Конверсию ДКФ находили по уравнению (1):

$$X_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%,$$
 (1)

в котором C_0 и C_t (ммоль/л) — концентрации ДКФ в исходной смеси и через *t* мин после начала реакции. Значения конверсии ДКФ рассчитаны с относительной погрешностью ~5%.

Скорость превращения ДКФ на линейном участке (r_0 , моль n^{-1} ч⁻¹) определяли по формуле (2):

$$r_0 = \frac{\Delta C \left(\mathbf{\varPi K} \Phi \right)}{\Delta t},\tag{2}$$

где $\Delta C(\Lambda K\Phi)$ — изменение концентрации $\Lambda K\Phi$ на начальном линейном участке (моль/л), Δt — продолжительность линейного участка (ч).

Удельную каталитическую активность (УКА, ч⁻¹) рассчитывали по отношению скорости реакции к содержанию палладия в соответствии с уравнением (3):

$$YKA = \frac{r_0}{n(Pd)},$$
 (3)

где n(Pd) — количество моль палладия, отнесенное к единице объема реакционной смеси (моль/л). В навесках по 50 мг катализаторов 1Pd0.5Fe, 1Pd10Fe и 1Pd содержится 5.9 × 10⁻³, 3.8 × 10⁻³ и 4.2 × 10⁻³ ммоль Pd соответственно.

Содержание палладия и железа определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре Thermo Fisher Scientific серии iCE 3000 ("Thermo Scientific", США) с атомизацией в пламени состава воздух—ацетилен. Навески образцов катализаторов растворяли в смеси $HNO_3 : H_2SO_4 : HF = 2 : 1 : 1$ (об.)

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

с последующим разбавлением до концентрации палладия примерно 4 мг/л. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения SOLAAR Data Station. Прибор калибровали с применением стандартных растворов $Pd(NO_3)_2$ с концентрацией Pd 1, 3, 6, 9, 12 мг/л и стандартных растворов $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с концентрацией 5, 3.75, 2.5, 1.25, 0.1 мг/л.

Структуру катализаторов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом дифрактометре Ultima IV ("Rigaku", Япония), Си K_{α} -излучение, 1.5418 Å. Диапазон углов съемки 20 составлял от 20° до 80° с шагом 0.02°. Фазовый состав анализировали путем сравнения с данными библиотеки JCPDS PDF1 (база данных ICDD).

Текстурные свойства определяли методом низкотемпературной адсорбции—десорбции N_2 на автоматическом сорбтометре Autosorb-1 ("Quantachrome", США). Величины удельной поверхности образцов рассчитывали многоточечным методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ), объема и среднего диаметра пор — методом Баррета—Джойнера—Халенды (ВЈН) по изотермам десорбции азота при 77 К с помощью программного обеспечения прибора. Перед проведением измерений образцы дегазировали в вакууме в течение 3 ч при 200°С.

Микрофотографии невосстановленных катализаторов получали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6000 Neoscope ("Jeol Ltd", Япония) при ускоряющем напряжении 10 кВ и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе JEM 2100F-UHR ("Jeol Ltd", Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Элементный анализ выполняли на приставках для локального энергодисперсионного анализа (ЭДА), в методе СЭМ-ЭДА – при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Термопрограммированное восстановление катализаторов водородом (ТПВ) изучали на анализаторе хемосорбции УСГА-101 ("Унисит", Россия). Навеску образца (примерно 50 мг) в течение 0.5 ч обрабатывали в токе Ar при 300°C, охлаждали до 30°C, а далее нагревали от 30 до 850°C со скоростью 10°C/мин в потоке смеси 5% H_2 / 95% Ar (30 мл/мин). Состав смеси на выходе из реактора регистрировали с помощью детектора по теплопроводности. Калибровку детектора проводили с использованием NiO (99.99%, "Sigma-Aldrich", США), что позволило определять количество поглощенного H_2 .

Рентгеновские фотоэлектронные спектры $(P\Phi \Theta C)$ регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD ("Kratos Analytical", Великобритания), монохроматическое AlK_α-излучение. Шкалу энергии спектрометра предварительно калибровали по энергиям связи линий Au4*f*_{7/2} (83.96 эВ), Ад3*d*_{5/2} (368.21 эВ) и Си2*p*_{3/2} (932.62 эВ) чистых металлов. Спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания анализатора 40 эВ с применением нейтрализатора и калибровали по положению линии Al2p. принятому равным 74.6 эВ. Спектры Pd3d описывали с помощью синтетических компонент, соответствующих состояниям палладия Pd⁰ и Pd^{2+} , а спектры $Fe^{2p} - c$ помощью компонент, соответствующих состояниям железа Fe⁰, Fe²⁺ и Fe³⁺, как это указано в работе [9]. Для описания спектров Pd3d образцов после каталитических испытаний использовали три дублета, соответствующих Pd⁰, PdO и PdCl₂.

Образцы для анализа прессовали и изучали поверхность таблетки методом РФЭС в исходном состоянии и после восстановления *in situ* в каталитической ячейке спектрометра смесью 5% $H_2/95\%$ Ar при температуре 320°C в течение 2 ч. Кроме того, непрессованные образцы подвергали *ex situ* восстановительной обработке, аналогичной мягкому восстановлению перед каталитическими испытаниями в периодическом реакторе (суспензия в воде, 30°C, 2 ч). После такой обработки воду декантировали, а порошок катализатора высушивали под водородом при слабом нагревании (не выше 50°C) и сразу исследовали методом РФЭС.

ИК-спектры диффузного отражения (ИК ДО) записывали на приборе EQUINOX 55/S ("Bruker", Германия) в интервале длин волн 4000–800 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и усреднением по 1024 сканам. Порошок катализатора по-

мещали в кварцевую ампулу с окошком из фторида кальция, прокаливали при 550°С в вакууме не хуже 5 \times 10⁻⁵ Торр в течение 1 ч для удаления гидроксильного покрова, затем охлаждали до 320°С, напускали в ампулу водород до давления 180 Торр и оставляли при этой температуре на 1 ч. Далее образец охлаждали до 150°С, вакуумировали до давления примерно 5 × 10⁻⁵ Торр и охлаждали до комнатной температуры. После этого регистрировали фоновый спектр. Затем напускали в ампулу СО и записывали спектры при давлении СО 5, 20 и 50 Торр. Дифференциальные спектры адсорбированного СО получали вычитанием фонового спектра из экспериментального с последующей коррекцией базовой линии с помощью программного обеспечения OPUS 6.0 ("Bruker", Германия).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Тестирование катализаторов в превращении ДКФ в реакторе периодического действия

Полные кинетические кривые каталитических превращений ДКФ в реакторе периодического действия на катализаторе 1Pd0.5Fe, восстановленном водородом при 30 или 320°С, приведены на рис. 1. Здесь и ниже температура предварительного восстановления указана в круглых скобках после обозначения образца. Видно, что концентрация промежуточного продукта парциального ГДХ 2-(2-хлоранилино)фенилацетата (ХАФА) проходит через максимум при значениях не выше 15%, а продукт полного дехлорирования ДКФ, 2-анилинофенилацетат (АФА), появляется в реакционной смеси с самого начала реакции при низких значениях конверсии. Следовательно, реакция ГДХ ДКФ может протекать как последовательно (путь (I) на схеме 1), так и без десорбции промежуточ-



Схема 1. Схема ГДХ диклофенака.



Рис. 1. ГДХ диклофенака в периодическом реакторе в присутствии 1Pd0.5Fe. Пунктиром обозначены данные для 1Pd0.5Fe(30), сплошной линией – для 1Pd0.5Fe(320).



Рис. 2. ГДХ ДКФ при 30°С в водной среде в реакторе периодического действия в присутствии палладий-железных катализаторов на оксиде алюминия, невосстановленных (no) и после предварительного восстановления, температура которого указана в скобках. $C_0(ДКФ) - 150$ мг/л, скорость подачи H₂ – 0.6 л/ч.

ного монохлорированного продукта (путь (II) на схеме 1). К завершению превращения ДКФ 2-(2-хлоранилино) фенилацетат исчезает ИЗ реакционной смеси. Схожий вид имеют опубликованные ранее [9] кинетические кривые превращения ДКФ на катализаторе 1Pd10Fe и сравнительном монометаллическом образце 1Pd. При увеличении продолжительности эксперимента наблюдается появление побочных неидентифицированных продуктов, время выхода которых на хроматограммах меньше по сравнению с таковым для ХАФА и АФА. Их содержание на модифицированных железом катализаторах не превышает 1.5% после высокотемпературного восстановления и 1% после мягкого восстановления. Ранее установлено, что образец 1Fe

практически не активен в ГДХ ДКФ как после жесткого, так и после мягкого восстановления [9]. Далее мы будем сравнивать катализаторы на основании кривых зависимости степени превращения ДКФ от продолжительности эксперимента (рис. 2).

На рис. 2 представлена зависимость содержания ДКФ в реакционной смеси от времени реакции (II) для невосстановленных образцов 1Pd0.5Fe и 1Pd10Fe (обозначены 1Pd0.5Fe(no) и 1Pd10Fe(no)), а также после их восстановления в жестких и мягких условиях. Температура предварительного восстановления катализаторов указана в скобках после обозначения образца.

Видно, что при использовании невосстановленного катализатора 1Pd0.5Fe(no) наблюдается продолжительный индукционный период (ИП) низкой активности (примерно 1 ч), а затем реакция ГДХ происходит с заметной, но довольно низкой скоростью: близкая к 90% конверсия достигается через 3 ч после завершения ИП, которое определяли по перегибу на кинетической кривой. Ранее показано, что ИП продолжительностью ~40 мин характерен для невосстановленного катализатора 1Pd(no) [9]. По-видимому, в это время происходит постепенное восстановление PdO в составе каталитических систем до Pd⁰ водородом из реакционной среды. Возможность такого процесса в мягких условиях каталитического эксперимента подтверждается резким возрастанием активности катализатора по окончании ИП.

Для невосстановленного катализатора 1Pd10Fe(no) ИП не наблюдается (рис. 2), т.е. в присутствии значительного количества железа палладий, по-видимому, начинает восстанавливаться из оксида быстрее, чем в катализаторах 1Pd и 1Pd0.5Fe. Скорость реакции ГДХ при использовании 1Pd10Fe(no) не слишком высока, конверсия ДКФ достигает 95% только после 70 мин реакции. Однако из-за отсутствия ИП и несколько более высокой скорости реакции полное превращение ДКФ происходит значительно раньше, чем на 1Pd0.5Fe(no).

Предварительная обработка палладий-железных катализаторов водородом как в жестких, так и в мягких условиях способствует значительному повышению скорости реакции (рис. 2). При испытаниях 1Pd0.5Fe(320) и 1Pd(320) фиксируется кратковременный (до 6 мин) индукционный период (табл. 1), вызванный пассивацией катализатора после восстановления с целью снижения пирофорности. Пассивация ведет к образованию тонкого слоя PdO на поверхности частиц Pd⁰. В течение индукционного периода в реакционных условиях PdO восстанавливается, и скорость реакции сильно возрастает.

Согласно данным ААС (табл. 1), содержание палладия в образце 1Pd0.5Fe несколько выше, чем в составе 1Pd10Fe. Чтобы нивелировать это различие, мы рассчитали удельную каталитическую активность (УКА) катализаторов по формуле (2), (см. раздел Экспериментальная часть). В табл. 1 приведены скорости превращения ДКФ на линейных участках кинетических кривых и величины УКА для PdFe-катализаторов и 1Pd, вычисленные с учетом содержания палладия в них по данным ААС. Видно, что УКА приблизительно одинакова для всех трех образцов после высокотемпературной обработки, а также для 1Pd10Fe(30). Следовательно, оба типа восстановления PdFe10 обеспечивают примерно одинаковые каталитические свойства. УКА катализатора 1Pd0.5Fe(30) в 8 раз ниже по сравнению с таковой 1Pd0.5Fe(320), то есть мягкое восстановление этого образца значительно менее эффективно, чем высокотемпературное. Биметаллический катализатор 1Pd10Fe независимо от типа восстановления, а также 1Pd0.5Fe после жесткого восстановления более эффективны по сравнению с 1Pd(30) и 1Pd(320).

Таким образом, введение значительного количества железа (катализатор 1Pd10Fe) улучшает свойства катализатора по сравнению с 1Pd не только после высокотемпературного, но и после энергоэффективного низкотемпературного восстановления, в отличие от катализатора 1Pd0.5Fe с малым содержанием железа, который значительно более активен после восстановления при 320°C.

3.2. Каталитические испытания в проточной системе

Стабильность катализаторов проверяли в каталитических экспериментах в проточном реакторе. В этих опытах применяли вдвое большую загрузку катализатора, чтобы обеспечить достаточно большое время контакта с ним реагентов, достаточно высокие конверсии ДКФ и возможность сравнения каталитических свойств образцов. Также в экспериментах в проточном реакторе применяли раствор ДКФ более низкой концентрации, чем в реакторе периодического действия. Меньшее содержание ДКФ приближает реакционную смесь по составу к сточным водам [2, 3].

Низкотемпературное восстановление катализаторов в этом случае проводили в двух вариантах: в отдельном реакторе периодического действия, после чего катализатор переносили во влажном состоянии в проточный реактор (обозначено в табл. 2 (30s), separate reactor), и непосредственно в проточном реакторе (обозначено (30f), flow reactor). При использовании второго

Катализатор	<i>t</i> ^a , МИН	<i>С</i> ₁ (ДКФ) ^ь , мг/л	$X_t^{c}, \%$
1Pd10Fe(320)	185	9.6	87.2
1Pd0.5Fe(320)	225	11.4	84.5
1Pd(320)	275	9.9	86.8
1Pd10Fe(30s) ^d	285	37.7	49.7
1Pd10Fe(30f) ^d	225	7.3	90.3
1Pd0.5Fe(30s) ^d	225	65.0	13.3
1Pd0.5Fe(30f) ^d	225	29.0	61.3
1Pd(30s)	225	41.9	44.2
1Pd(30f)	225	3.8	94.9

Таблица 2. Результаты тестирования катализаторов в ГДХ диклофенака в проточной системе после восстановления разными методами*

*Условия реакции: 30°С, $C_0(\Pi K\Phi) = 75 \text{ мг/л}$, скорость подачи смеси — 42 мл/ч, $H_2 - 0.6 \text{ л/ч}$, 0.1 г катализатора. аПродолжительность тестирования.

^bСодержание ДКФ в катализате, собранном за время *t*.

«Степень превращения ДКФ в катализате, собранном за время t, %.

d(30f) – восстановление при 30°C в том же реакторе, в котором проводили каталитические испытания в проточной системе; (30s) – восстановление в реакторе для каталитических испытаний в периодической системе с дальнейшей перегрузкой в проточный реактор.



Рис. 3. ГДХ ДКФ при 30°С в водной среде в проточном реакторе в присутствии катализаторов на оксиде алюминия: а – восстановленных при 320°С, б – восстановленных при 30°С непосредственно в реакторе. Условия реакции: $C_0(ДКФ) = 75$ мг/л, скорость подачи смеси – 42 мл/ч, $H_2 - 0.6$ л/ч, загрузка катализатора – 0.1 г.

способа катализаторы чернели в ходе восстановления не полностью, а преимущественно в той области, по которой Н₂ проходил через слой катализатора. В табл. 2 представлены данные о продолжительности проточных каталитических испытаний t, содержании ДКФ в катализате, собранном за время тестирования $t(C_t)$, и рассчитанные величины суммарной степени превращения ДКФ (X_t). Как видно из табл. 2, несмотря на отсутствие перемешивания, мягкая восстановительная обработка в проточном реакторе гораздо эффективнее: суммарная конверсия ДКФ на 1Pd10Fe(30f) почти в 2 раза, а на 1Pd0.5Fe(30f) почти в пять раз выше, чем за сравнимый период времени на катализаторах 1Pd10Fe(30s) и 1Pd0.5Fe(30s). Видно также, что суммарная конверсия ДКФ в присутствии восстановленного таким образом образца 1Pd10Fe(30f) выше таковой для 1Pd10Fe(320), восстановленного при высокой температуре. Катализатор с малым содержанием железа, восстановленный при низкой температуре (1Pd0.5Fe(30f)), как и в экспериментах в реакторе периодического действия, обеспечивает меньшую конверсию ДКФ, чем после восстановления при 320°С (Pd0.5Fe (320)).

Суммарная конверсия ДКФ на 1Pd(30f), как и на 1Pd10Fe(30f), оказалась существенно выше, чем после высокотемпературного восстановления, и в обоих случаях превышает 90%. Различие состоит в составе продуктов – в присутствии 1Pd10Fe(30f) основным продуктом был AФA, в то время как в присутствии 1Pd(30f) образуются значительные количества побочного продукта со временем выхода на хроматограмме 2.5 мин (время выхода $A\Phi A - 4.5$ мин). Основываясь на литературных данных [11], мы полагаем, что этим продуктом является 2-циклогексиламинофенилацетат, продукт гидрирования $A\Phi A$ по фенильной группе, которая в исходной молекуле содержит два хлорных заместителя (схема 1). Его содержание возрастает с увеличением времени в потоке до 17%, и в итоговой смеси этот показатель составляет 11.5%. Таким образом, присутствие в катализаторе оксидов железа способствует повышению селективности в целевой реакции ГДХ и препятствует образованию побочных продуктов.

На рис. 3 показаны зависимости содержания ДКФ в реакционной смеси на выходе из проточного реактора от времени реакции. Для сравнения добавлены также данные для 1Рd. Кинетические кривые для катализаторов, восстановленных наименее эффективным методом (вариант 30s), не приведены.

Из рис. За видно, что начальные участки кривых для катализаторов после высокотемпературного восстановления заметно различаются: 1Pd(320) работает эффективно практически с самого начала опыта, однако после ~100 мин реакции содержание ДКФ в смеси увеличивается, т.е. конверсия ДКФ несколько падает. В присутствии модифицированного железом образца 1Pd10Fe(320) в течение первых 50 мин опыта степень очистки воды от ДКФ ниже, чем на 1Pd(320), но затем она постепенно растет. В интервале от 60 до 150 мин катализатор 1Pd10Fe(320) работает более эффективно, чем 1Pd(320), однако после 100 мин опыта содержание ДКФ в выходящем из реактора растворе начинает медленно повышаться. В присутствии 1Pd0.5Fe(320) отмечено периодическое возрастание и уменьшение содержания ДКФ в реакционной смеси, предположительно связанное с изменением окислительного состояния палладия. Амплитуда колебаний постепенно сокращается, и общий тренд состоит в повышении степени превращения ДКФ. Во второй половине эксперимента все три катализатора обеспечивают высокую степень очистки воды от ДКФ, более 80%. Образец 1Pd10Fe(320) теряет активность несколько быстрее, a 1Pd(320) – несколько медленнее. Весьма эффективным оказался 1Pd0.5Fe(320). От 120 мин до окончания тестирования (225 мин) содержание ДКФ в продуктах в присутствии этого катализатора (менее 10%) немного ниже, чем на двух других катализаторах, причем с течением времени этот показатель не ухудшается. Это говорит о повышенной стабильности данного образца и может свидетельствовать о дополнительном восстановлении палладия в ходе каталитических испытаний.

Тестирование катализаторов, восстановленных при 30°С (рис. 36), показало, что кривые зависимости конверсии ДКФ от времени опыта для 1Pd10Fe(30f) и 1Pd10Fe(320) похожи. Отличие состоит в том, что для 1Pd10Fe(30f) наблюдается отчетливый начальный период снижения конверсии ДКФ, после чего, как и на образце 1Pd10Fe(320), конверсия сначала медленно растет, а после 200 мин тестирования еще медленнее снижается. В присутствии 1Pd0.5Fe(30f) конверсия ДКФ значительно ниже, чем на 1Pd0.5Fe(320), причем она постепенно падает. Катализатор 1Pd(30f) наиболее стабилен: на протяжении всего эксперимента конверсия ДКФ в его присутствии возрастает.

Мы показали, что активность и стабильность палладиевых катализаторов существенным об-

разом зависят от содержания железа. Второй важный фактор, влияющий на эти параметры — условия предварительного восстановления катализаторов. Чтобы выяснить причины наблюдаемых различий, мы исследовали физикохимические свойства катализаторов.

3.3. Физико-химические исследования катализаторов

3.3.1. Текстура, содержание металлов и их дисперсность. Согласно данным низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂ (табл. 3), величина удельной поверхности образцов 1Pd(no) и 1Pd0.5Fe(no) практически не различается в пределах ошибки определения, но она незначительно ниже для катализатора 1Pd10Fe(no) с высоким содержанием железа. Снижение обусловлено некоторым уменьшением объема пор из-за того, что частицы PdO и оксидов железа закрывают устья некоторых пор носителя. Этот вывод подтверждается тем, что средний диаметр пор совпадает для PdFe-катализаторов, и он несколько выше по сравнению с таковым носителя, а сокращения объема пор для 1Pd0.5Fe не наблюдается.

По данным ААС (табл. 1) содержание палладия и железа в образцах близко к целевым значениям (1 мас. % Pd, 10 и 0.5 мас. % Fe). Однако содержание палладия в 1Pd10Fe отличается от целевого в меньшую сторону, а в 1Pd0.5Fe – в большую, и наблюдаемые различия могут сказываться на эффективности катализаторов.

На рис. 4 представлены дифрактограммы невосстановленных катализаторов. На всех них присутствуют широкие пики, соответствующие γ -Al₂O₃, карта JCPDS-ICDD № 00-029-0063. Заметных рефлексов, соответствующих PdO, оксидам железа, шпинелям FeAlO_x, на дифрактограммах не отмечено. Результаты РФА свидетельствуют о высокой дисперсности палладия и железа во всех образцах.

Катализатор	$S_{ m E ext{ m ЭT}}$, м $^2/$ г	$V_{ m nop},{ m cm^3/r}$	$d_{\text{пор}}$, нм
1Pd10Fe(no)	153 ± 15	0.401	8.2
1Pd0.5Fe(no)	172 ± 17	0.446	8.2
1Pd(no)	171 ± 17	0.475	9.2
Al_2O_3	185 ± 19	0.459	7.6

Таблица 3. Текстурные параметры катализаторов по данным низкотемпературной адсорбции азота

Примечание. *S*_{БЭТ} – удельная площадь поверхности, определенная методом БЭТ; *V*_{пор} – средний объем пол; *d*_{пор} – средний диаметр пор.



Рис. 4. Дифрактограммы невосстановленных образцов.



Рис. 5. Изображение СЭМ катализатора 1Pd0.5Fe (а) и карты распределения Pd (б) и Fe (в), полученные методом ЭДА.

Результаты исследования методами электронной микроскопии катализаторов 1Pd(no) и 1Pd10Fe(no) описаны ранее [9], поэтому здесь мы приводим микроснимки только для 1Pd0.5Fe (СЭМ-снимок и карты ЭДА – на рис. 5, результаты ПЭМ – на рис. 6). Данные СЭМ демонстрируют равномерное распределение Pd во всех образцах и Fe в обоих биметаллических катализаторах.

Исследование методом ПЭМ ВР подтверждает высокую дисперсность палладия и железа в 1Pd0.5Fe (рис. 6). Частицы палладия по размеру не превышают 5–6 нм. При этом анализ изобра-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

жений в темном поле (рис. 6б), и карт распределения Pd и Fe (рис. 6г и 6д) показывает, что палладий и железо не только образуют частицы, но отчасти распределены по поверхности в очень высокодисперсном состоянии, без формирования заметных частиц. Похожие результаты получены ранее для 1Pd(no) и 1Pd10Fe(no) [9].

Оба типа микроскопического анализа показывают совместное расположение железа и палладия в модифицированных железом катализаторах и отсутствие значительных различий в дисперсности палладия или железа. Это подтверждает и ЭДА-исследование (рис. 56, 5в, 6в,



Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ катализатора 1Pd0.5Fe в светлом (а) и темном (б, в, е) поле, карты распределения палладия (г) и железа (д) по поверхности, результаты ЭДА (з) в области 007, показанной на снимке (ж).

6г, 6ж–6и). Частицы палладия имеют нанометровые размеры (до 10–15 нм, в основном 5–8 нм и менее), так же как и в составе 1Pd(no) [9].

Таким образом, результаты электронно-микроскопического исследования 1Pd0.5Fe свидетельствуют о высокой дисперсности палладия и железа, и их локализации в одних и тех же областях. Аналогичные данные, подтверждающие высокую дисперсность нанесенных металлов, получены ранее для 1Pd и 1Pd10Fe [9, 16]. **3.3.2.** Исследование катализаторов методом РФЭС. Обзорные спектры всех катализаторов (для 1Pd и 1Pd10Fe они приведены в [9], для образцов 1Pd0.5Fe они имеют схожий вид и в настоящей работе не представлены) показали присутствие Pd, Fe, Al и O и незначительной примеси Ca. Появление линий Zr3p в спектрах обусловлено небольшим загрязнением поверхности таблеток катализаторов при прессовании, поскольку в непрессованных образцах таких линий не наблюдали.



Рис. 7. Спектры РФЭС высокого разрешения: Pd3*d* (а) и Fe2*p* (б) до и после восстановления катализаторов; Pd3*d* (в) и Cl2*p* (г) катализаторов 1Pd(30f) и 1Pd10Fe(30f) после каталитических испытаний в проточной системе.

Разложение спектров высокого разрешения Pd3d (рис. 7а) и Fe2*p* (рис. 7б) на компоненты позволило рассчитать атомные содержания Al, Pd и Fe, соотношения Pd и Fe в различных валентных состояниях (табл. 4) и определить энергии связи компонент (табл. 5).

Из табл. 4 следует, что на поверхности невосстановленных прекурсоров палладий содержится только в виде Pd²⁺. Любая обработка водородом приводит к появлению на поверхности Pd⁰. Однако соотношение Pd⁰/Pd²⁺ зависит от условий

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

обработки и содержания железа в катализаторе. На поверхности 1Pd и 1Pd10Fe уже при 30°C восстанавливается значительная и примерно одинаковая доля палладия. Повышение температуры восстановления до 320°C увеличивает долю Pd⁰ на поверхности 1Pd(320) на 11% по сравнению с 1Pd(30) и на поверхности 1Pd10Fe(320) на 24% по сравнению с 1Pd10Fe(30). Доля Pd⁰ на поверхности 1Pd10Fe(320) близка к 100%. Для катализатора с малым содержанием железа высокотемпературное восстановление значи-

Таблица 4. Содержание Pd, Fe и Al, мольные доли Pd и Fe, атомные соотношения Al/Pd и Al/Pd на поверхности невосстановленных и восстановленных в мягких (*ex situ*) и жестких (*in situ*) условиях катализаторов по данным $P\Phi \Im C$

Катализатор	Со элем	одержан иента, ат	ие г. %*	v(Pd), ат. %		v(Fe), ат. %		Al/Pd (ат./ат.)		Fe/Pd (ат/ат.)		
	Fe	Pd	Al	Pd ⁰	Pd ²⁺	Fe ⁰	Fe ²⁺	Fe ³⁺	теор.	эксп.	теор.	эксп.
1Pd(no)	_	0.14	99.86	0	100	_	_	_		713		_
1Pd(30)	_	0.49	99.51	72	28	_	_	_	229	203	_	_
1Pd(320)	_	0.10	99.90	83	17	_	_	_		999		_
1Pd0.5Fe(no)	1.30	0.31	98.39	0	100	0	56	44		317		4.2
1Pd0.5Fe(30)	1.01	0.31	98.68	12	88	0	57	43	206	318	0.95	3.3
1Pd0.5Fe(320)	1.31	0.28	98.41	82	18	0	61	39		351		4.7
1Pd10Fe(no)	14.41	0.45	85.14	0	100	0	11	89		189		32.0
1Pd10Fe(30)	15.67	0.30	84.03	75	25	0	14	86	259	280	22	52.2
1Pd10Fe(320)	19.68	0.33	79.99	99	1	0	37	63		242		59.6

*Взаимные концентрации, рассчитанные только для трех элементов. Прочерки означают отсутствие Fe в составе катализатора.

тельно более эффективно, чем мягкое: доля Pd^0 на поверхности 1Pd0.5Fe(320) почти в 7 раз выше, чем на поверхности 1Pd0.5Fe(30).

На поверхности прекурсоров и восстановленных катализаторов методом РФЭС не обнаружено Fe⁰. Железо в составе прекурсоров присутствует в виде Fe²⁺ и Fe³⁺: на поверхности 1Pd10Fe(no) оно в основном окислено (Fe³⁺). в то время как на поверхности 1Pd0.5Fe(no) преобладает Fe²⁺. Судя по соотношению Fe³⁺/Fe²⁺, поверхность 1Pd10Fe(no) содержит, главным образом, Fe_2O_3 с примесью Fe_3O_4 (в работе [9] это подтверждено данными мессбауэровской спектроскопии), а поверхность 1PdFe0.5(no) преимущественно Fe₃O₄ и меньшее количество FeO. Нельзя исключить также возможность образования шпинельных фаз FeAlO_x и PdFeO_x в рентгеноаморфном состоянии, так как методом РФА они не определяются. Железо наносили на поверхность носителя из нитрата Fe³⁺. Присутствие Fe²⁺ в невосстановленных прекурсорах биметаллических катализаторов свидетельствует о том, что в ходе прокаливания нитрата железа может происходить разложение образующегося Fe₂O₃ с формированием Fe₃O₄ и даже FeO. По-видимому, высокое соотношение Pd/ Fe в составе 1Pd0.5Fe способствует появлению менее окисленных форм железа. Также высока вероятность формирования шпинели FeAl₂O₄, содержащей катионы Fe²⁺ [17]. Ранее мы показали [9], что на поверхности монометаллического катализатора Fe/Al_2O_3 , приготовленного аналогичным способом, все железо находится в состоянии Fe^{3+} , т.е. в отсутствие палладия в ходе прокаливания Fe^{2+} не образуется.

Восстановительная обработка при 30°С практически не меняет соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} . Высокотемпературное воздействие водорода на степень окисления железа на поверхности зависит от его концентрации в образце. Заметно увеличивает долю Fe^{2+} только восстановление 1Pd10Fe H₂ при 320°С, в случае 1Pd0.5Fe содержание Fe^{2+} практически не меняется. Возможным объяснением может служить образование в этом образце железоалюминиевой шпинели, более устойчивой к восстановлению по сравнению с оксидами железа.

Можно предположить, что в связи со значительно бо́льшим содержанием железа в составе 1Pd10Fe после восстановительной обработки этого образца палладий в основном контактирует с преобладающим на поверхности оксидом железа, а не с Al_2O_3 . На поверхности 1Pd0.5Fe железа в 20 раз меньше, поэтому палладий находится в контакте как с Al_2O_3 , так и с оксидами железа (Fe₃O₄ и FeO) или с FeAlO_x на границе контакта между оксидами железа и алюминия, что влияет на его каталитические свойства.

Результаты анализа данных РФЭС показывают (табл. 4), что поверхность всех катализаторов

обелнена паллалием и незначительно обогашена железом по сравнению с объемом. Модификация оксидами железа приводит к возрастанию концентрации палладия на поверхности, этот эффект усиливается с увеличением содержания железа. В случае 1Pd мягкое восстановление также существенно повышает долю палладия на поверхности. Эти выводы подтверждаются расчетоматомных соотношений Al/Pd и Fe/Pd (табл. 4): на поверхности 1Pd(no) палладий в значительной степени погружен в носитель. Степень его ухода с поверхности в этом образце растет в ходе восстановления при 320°С, но сильно снижается в ходе мягкого восстановления в водной среде. Степень ухода палладия с поверхности 1Pd0.5Fe(no) существенно меньше, чем для 1Pd(no), а на поверхности 1Pd10Fe(no) покрытия палладия оксидом алюминия не наблюдается: содержание палладия приблизительно соответствует (с учетом точности данных РФЭС) объемному содержанию. Для обоих биметаллических катализаторов соотношение Al/Pd в ходе восстановления меняется незначительно (в сторону некоторого увеличения).

Расчет соотношений Fe/Pd показывает, что поверхность катализаторов несколько обогащена оксидами железа по сравнению с палладием. Степень обогащения поверхности железом по сравнению с объемом несколько выше для катализатора 1Pd0.5Fe(no) (примерно в 5 раз), эта величина снижается при восстановительной обработке водородом в воде при 30°С. Восстановительные обработки 1Pd10Fe ведут к небольшому увеличению соотношения Fe/Pd.

Полученные данные свидетельствуют, что поверхность 1Pd сильно обеднена палладием, но добавление оксидов железа в состав катализатора обеспечивает бо́льшую доступность Pd для адсорбции реагентов, причем с увеличением содержания железа этот эффект возрастает.

В табл. 5 приведены значения энергий связи компонент $Pd3d_{5/2}$ и $Fe2p_{3/2}$ РФЭ-спектров образцов. Энергии связи (E_{cb}) Pd^{2+} характерны для PdO [18]. Из табл. 5 видно, что на поверхности 1Pd(no) и 1Pd0.5Fe(no) соответствующие значения $E_{cB}(Pd3d_{5/2})$ электронов Pd^{2+} и Pd^{0} приблизительно одинаковы и мало (не более чем на 0.2-0.3 эВ) меняются после восстановительной обработки. Однако на поверхности 1Pd10Fe(320) энергия связи $Pd3d_{5/2}$ электронов Pd^{2+} на 1.1 эВ выше, чем на поверхности 1Pd10Fe(no). Кроме того, $E_{CB}(Pd3d_{5/2})$ электронов Pd⁰ на поверхности 1Pd10Fe(320) также больше (на 0.6 эВ) по сравнению с таковой на поверхности 1Pd(320) и 1Pd0.5Fe(320), восстановленных в аналогичных условиях. Сдвиг может свидетельствовать о вовлечении палладия во взаимодействие с оксидами железа.

На поверхности катализатора 1Pd0.5Fe(no), в котором железа существенно меньше, чем

	Энергия связи, эВ								
Катализатор	Pd3	<i>d</i> _{5/2}		Fe2p _{3/2}					
	Pd ⁰	Pd^{2+}	Fe ⁰	Fe ²⁺	Fe ³⁺				
1Pd(no)	—	337.1	_	_	_				
1Pd(30)	335.3	336.9	_	—	_				
1Pd(320)	335.1	336.8	_	_	_				
1Pd0.5Fe(no)	—	336.9	_	709.9	712.1				
1Pd0.5Fe(30)	334.9	336.9	_	709.9	712.3				
1Pd0.5Fe(320)	335.1	336.8	_	710.1	712.1				
1Pd10Fe(no)	—	337.4	_	709.8	711.2				
1Pd10Fe(30)	335.2	337.1	_	709.8	711.4				
1Pd10Fe(320)	335.7	338.5	_	709.9	711.4				
10Fe		_	_	_	710.6				
10Fe(320)		—	_	709.3	710.6				

Таблица 5. Энергии связи синтетических компонент Pd3d и Fe2*p* PФЭ-спектров невосстановленных и восстановленных в H₂ *ex situ* (при 30°С) и *in situ* (при 320°С) катализаторов

Прочерки означают, что пики, относящиеся к соответствующим состояниям палладия и железа, в РФЭ-спектрах отсутствуют.

палладия, наблюдается сильное увеличение Есв электронов для состояния Fe³⁺ (на 0.9 эВ) по сравнению с образцом 1Pd10Fe(no), а также заметное изменение энергии связи Fe²⁺ и Fe³⁺ по сравнению с монометаллическим 10Fe. Но изменений в положении пиков палладия для 1Pd0.5Fe не зафиксировано. Различие значений $E_{\rm cB}({\rm Fe}2p_{3/2})$ сохраняется и для катализаторов, восстановленных в мягких и жестких условиях. Оно может быть вызвано взаимодействием железа с палладием или Al₂O₃. На основании литературных данных невозможно точно отнести определенные величины $E_{cB}(Fe2p)$ к состояниям Fe^{2+} и Fe^{3+} в составе Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO или шпинелей FeAlO_x или PdFeO_x. Близкие положения E_{cB} (Fe2*p*) в интервале 709.5–713.1 эВ характерны для всех перечисленных форм [19-22].

Полученные результаты свидетельствуют о сильном взаимодействии железа не только с носителем, но и с палладием на поверхности обоих биметаллических катализаторов, однако в спектрах РФЭС оно наглядно проявляется для того компонента (Pd или Fe), который в катализаторе присутствует в меньшем количестве. Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают высказанное в [9] предположение о сильном взаимодействии палладия с оксидами железа, которое способно влиять на каталитические свойства.

Результаты РФЭС показывают, что при высоком содержании железа в образце (1Pd10Fe) наблюдаются более выраженные изменения в электронном состоянии палладия (каталитически активного металла) на поверхности, чем при низком (1Pd0.5Fe). Кроме того, декорирование палладия носителем Al_2O_3 в катализаторе с меньшей концентрацией железа происходит в большей степени, чем в образце, в котором содержание железа выше. Это может быть обусловлено неполным покрытием оксида алюминия

оксидами железа и иным составом оксидов железа в составе 1Pd0.5Fe по сравнению с 1Pd10Fe.

Чтобы выяснить причины дезактивации катализаторов, два наиболее активных образца 1Pd(30f) и 1Pd10Fe(30f) после каталитических испытаний в проточных условиях проанализировали методом РФЭС (рис. 7с, табл. 6). Обработка спектров позволила выделить три состояния палладия: Pd⁰ и две формы Pd²⁺ – в составе PdO и с большей энергией связи (рис. 7с). Последнюю форму можно отнести к PdCl₂. Видно, что после каталитического тестирования в проточной системе содержание Pd⁰ в обоих катализаторах оказалось выше, чем сразу после низкотемпературного восстановления, причем более сушественное увеличение доли Pd⁰ характерно для 1Pd. Содержание Pd²⁺ в составе PdCl₂ и общая доля Pd^{2+} (в составе PdO и PdCl₂) на поверхности несколько выше для 1Pd10Fe. На поверхности модифицированного железом катализатора Fe²⁺ в ходе каталитических испытаний окислилось до Fe³⁺. Содержание Fe²⁺ на поверхности 1Pd10Fe(30f) составило 14% до каталитических испытаний и 4% после них. В спектре Cl2p можно выделить два состояния, отвечающие ионному хлору в составе хлоридов металлов и хлору, ковалентно связанному с углеродом. Из табл. 6 видно, что доля хлора в ионной форме после каталитических испытаний незначительно ниже для 1Pd(30f).

Приведенные данные подтверждают, что в ходе каталитического эксперимента Pd^{2+} восстанавливается водородом из реакционной смеси, в связи с чем дезактивация за счет хлорирования палладия происходит в несущественной степени. Согласно литературным источникам, мелкодисперсные и рыхлые оксиды железа способны реагировать с HCl, причем магнетит значительно легче, чем Fe₂O₃ [23]. В результате присутствие оксидов железа защищает палладий от хлорирования под действием HCl, выделяющегося в ходе ГДХ.

Таблица 6. Доля атомов (v) палладия и железа в различных степенях окисления на поверхности исследованного образца по данным РФЭС и энергии связи соответствующих компонент

Образец	(<i>E</i> _c	v(Pd), at. % $_{B}(Pd3d_{5/2}), s$	∋B)	(<i>E</i> _c	v(Fe), at. % _{CB} (Fe2 $p_{3/2}), s$	v(Cl), ат. % (<i>E</i> _{св} (Cl2 <i>p</i>), эВ)		
	Pd ⁰	PdO	Pd ²⁺	Fe ⁰	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cl-	Cl-C
1Pd(30f)_used*	93 (335.1)	5 (336.7)	2 (338.2)	_	_	_	79 (198.5)	21 (200.5)
1Pd10Fe(30f)_used*	83 (335.3)	12 (336.8)	5 (338.1)	0	4 (709.2)	96 (711.5)	74 (198.5)	26 (200.6)

*После тестирования в проточной системе.

3.3.3. Исследование катализаторов методом ИК-спектроскопии. На рис. 8 привелены ИК ДО спектры СО, адсорбированного на поверхности катализаторов, восстановленных при 320°С водородом в течение 1 ч. Спектры для образцов 1Pd(320) и 1Pd0.5Fe(320) очень похожи. Оба включают широкую полосу линейной адсорбции СО на Pd⁰ при 2093–2095 см⁻¹, также сушественный вклад вносят полосы поглошения в интервале от 1992 до 1821 см⁻¹, относящиеся к мостиковым формам адсорбции СО на более крупных частицах Pd⁰. Ранее в нашей работе [9] было показано, что в ИК ДО спектре СО, адсорбированного на катализаторе 1Pd(no) после отжига, направленного на удаление гидроксильного покрова с поверхности, преобладали комплексы CO с Pd⁺ в различном координационном окружении (полоса поглощения при 2136 см⁻¹), однако после восстановления эта форма в спектрах не наблюдается.

Судя по спектру восстановленного образца 1Pd0.5Fe(320), формы мостиковой адсорбции несколько отличаются от тех, которые характерны для 1Pd(320). В спектре 1Pd0.5Fe(320) присутствуют слабые линии при 2194 и 2158 см⁻¹, характеризующие остаточное содержание Pd²⁺ и Pd⁺, и малоинтенсивная полоса при 2346 см⁻¹, соответствующая адсорбции CO₂. По-видимому, он образуется при окислении CO на атомах Pd⁰. Отметим, что эта полоса появляется только при высоком давлении CO в системе (50 Торр), при меньших давлениях (5 и 20 Торр, спектры в настоящей работе не приведены) она отсут-



Рис. 8. ИК ДО спектры СО, адсорбированного на катализаторах при комнатной температуре и давлении СО 50 Торр, после термической обработки в вакууме при 550°С и последующей восстановительной обработки H_2 при 320°С в течение 1 ч. F(R) – функция Кубелки–Мунка. Интенсивность спектра 1Pd10Fe(320) уменьшена в 3 раза.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

ствует. Однако основные линии, как и в спектре 1Pd(320), соответствуют линейной (2096 см⁻¹) и мостиковым двухточечным формам адсорбции СО (1992 и 1042 см⁻¹) на Рd⁰, что согласуется с результатами РФЭС о преимущественно восстановленном состоянии палладия на поверхности этого катализатора. Интересно отметить, что интенсивность линейной адсорбции (2096 см⁻¹) и одной из мостиковых форм адсорбции СО на Pd⁰ (1946 см⁻¹) существенно снижается при повышении давления СО от 5 до 50 Торр, в результате в приведенном на рис. 8 спектре последняя полоса практически не видна. Это можно объяснить перестройкой поверхности под действием СО или уходом палладия с поверхности при повышении давления СО (декорирование носителем).

ИК-спектр СО, адсорбированного на поверхности 1Pd10Fe(320), существенно отличается от двух других. Полосы линейной (2079, 2055–2063 см⁻¹) и мостиковой (1992-1817 см-1) адсорбции СО на Pd⁰ сдвинуты в сторону бо́льших частот, что может свидетельствовать о более сильном взаимодействии палладия с железом по сравнению с образцом 1Pd0.5Fe(320). Это согласуется с данными РФЭС, демонстрирующими сильный сдвиг линий Pd⁰ и Pd²⁺ в спектрах 1Pd10Fe(320) по сравнению с их положением в спектрах 1Pd0.5Fe(320). Имеются также дополнительные полосы в интервале 2051–1992 см⁻¹, связанные, по-видимому, с адсорбцией СО на палладии, взаимодействующем с железом. В результате в спектре 1Pd10Fe(320) в области 2050-2000 см⁻¹ наблюдается существенно более сильное поглощение по сравнению со спектрами двух других катализаторов. Полосу при 2195 см⁻¹ можно отнести к адсорбции СО на Pd+, причем ее интенсивность, хоть и меньшая по сравнению с таковой в спектрах невосстановленных образцов (в работе не приведены), все же больше, чем в спектрах двух других катализаторов, а сама полоса смещена в сторону высоких частот (красный сдвиг). Ранее присутствие Pt+, наблюдаемое при повышении давления в ходе адсорбции СО на модельных террасах, покрытых платиной, объясняли перестройкой поверхности под действием СО с образованием электрондефицитных кластеров [24]. Если принять такое объяснение, то увеличенная интенсивность этой полосы в спектре 1Pd10Fe(320) характеризует большую подвижность палладия на поверхности этого образца, сильно модифицированной оксидами железа.

3.3.4. Исследование катализаторов методом ТПВ. На рис. 9 приведены профили ТПВ образцов 1Pd10Fe(no) и 1Pd0.5Fe(no), а также монометаллических 1Pd(no) и 10Fe(no).



Рис. 9. Профили ТПВ биметаллических (1Pd10Fe и 1Pd0.5Fe) и монометаллических (1Pd и 10Fe) катализаторов.

Профили ТПВ катализаторов 1Pd(no) и 1Pd0.5Fe(no) похожи. Оба содержат малоинтенсивный пик выделения водорода при температуре ниже 100°С, соответствующий разложению β -PdH_x. Низкая интенсивность пика говорит о малом (до 15%) содержании палладия в обоих образцах в виде частиц размером более 4–5 нм, способных образовывать гидрид [25]. Этот пик сдвинут в сторону меньших температур для катализатора 1Pd0.5Fe(no), содержащего железо.

Образование β -PdH_x свидетельствует о том, что еще в ходе заполнения реактора TПВ водородом при температуре 30°С происходит восстановление части PdO до Pd⁰ в составе относительно крупных частиц и насыщение этих частиц водородом. Это подтверждает способность Pd²⁺ к низкотемпературному восстановлению не только на поверхности (в соответствии с данными РФЭС), но и в объеме катализаторов.

На обоих профилях имеется также широкая группа пиков низкой интенсивности сходной формы в интервале от 250 до 560°С, появление которой связано с постепенным восстановлением в поверхностных и подповерхностных слоях Pd^{2+} , слабо и сильно взаимодействующего с носителем [26]. Также в этом интервале температур водород может расходоваться на восстановление относительно легко восстанавливающихся форм Fe^{3+} до Fe^{2+} . Этот вывод подтверждается сравнением с профилем ТПВ образца 1Fe(no), который включает пики в интервале от 200 до 760°С. На профиле TПВ 1Pd(no) дополнительно наблюдается пик при 208°С. Судя по данным РФЭС (табл. 5), содержание Pd⁰ на поверхности одинаковое для 1Pd(30) и 1Pd(320), что позволяет отнести пик при 208°С к восстановлению слабо связанного с носителем PdO в объеме образца. Это согласуется с существенным покрытием палладия носителем на поверхности 1Pd. По-видимому, в составе 1Pd0.5Fe имеются формы PdO, более прочно связанные с носителем, которые восстанавливаются примерно при 310°С. Это согласуется с выводом о сильном взаимодействии палладия с оксидами железа и со значительным увеличением содержания Pd⁰ на поверхности при повышении температуры восстановления этого образца с 30 до 320°С (табл. 5).

Профиль ТПВ 1Pd10Fe(no) имеет иной вид. На нем отсутствует пик выделения водорода, что можно объяснить или более высокой по сравнению с другими катализаторами дисперсностью палладия, что не соответствует данным ПЭМ и РФА, или взаимодействием между палладием и оксидами железа в составе носителя. Для биметаллических систем образование гидрида палладия не характерно [27]. Широкий пик низкотемпературного поглощения водорода начинается от меньших температур (~50°С) и заканчивается также при более низкой температуре (450°С), чем на профилях ТПВ 1Pd(no) и 1Pd0.5Fe(no). Значительная ширина и интенсивность, а также сильное наложение этой группы пиков говорят о совместном восстановлении оксидов палладия и железа и о наличии различных форм палладия и железа в различном структурном окружении, что соответствует результатам ИК ДО спектроскопии.

Кроме того, на профиле ТПВ 1Pd10Fe(no) имеется широкий пик с максимумом при 610°С, т.е. в том же интервале температур, что и группа пиков на профиле ТПВ 10Fe(no), но сдвинутый в низкотемпературную область. Сдвиг обусловлен спилловером водорода, активированного на Pd⁰, и согласуется с результатами РФЭС для поверхности образцов и с литературными данными о снижении температуры восстановления оксидов железа в присутствии Pd⁰ [28].

В табл. 7 приведены количества водорода, поглощенные/выделившиеся в определенных температурных интервалах. Также она содержит результаты расчета теоретически возможного поглощения H_2 при восстановлении PdO и оксидов железа (Fe₂O₃ до Fe₃O₄ и до FeO) в 1 г катализатора с учетом данных ААС (табл. 1).

Катализатор	Расчетное v _{H2} оксидов Pd и М	для восстановления Fe в катализаторе, кмоль/г	Интервал температур,	Поглощение/выделение H ₂ , мкмоль/г _{кат} *	
-	PdO до Pd ⁰	Fe ₂ O ₃ до Fe ₃ O ₄ /FeO			
			45-150	-22	
1 Dd(ma)	05		150-285	12	
1Pd(110)	85	_	285-584	86	
			584-850	54	
			30-85	-15	
1Pd0.5Fe(no)	118	11/34	205-710	161	
			710-850	10	
			50-450	341	
1Pd10Fe(no)	72	34/826	450-710	160	
			450-850	271	
10 50		24/926	90-530	880	
1066		34/820	530-760	340	
Al ₂ O ₃			30-850	100	

Таблица 7. Поглощение/выделение водорода в ходе ТПВ прекурсоров катализаторов

*Отрицательные значения отвечают выделению H₂.

Прочерки означают, что материал не содержит данного оксида.

Из табл. 7 можно оценить суммарное поглощение H_2 . Для 1Pd(no) оно выше, чем необходимое для восстановления всего палладия из оксида. Нужно учесть, что по данным РФЭС и ТПВ некоторая часть палладия восстанавливается до начала эксперимента ТПВ, еще при температурах 30°С и ниже. По-видимому, H_2 дополнительно расходуется на иные процессы. Это подтверждается присутствием пиков поглощения H_2 на профиле ТПВ Al_2O_3 (рис. 9). Восстановление примесей в Al_2O_3 (железо, сульфиты, сульфаты и пр.) в высокотемпературном интервале известно из литературы [29, 30]. Возможен также расход H_2 на взаимодействие с функциональными группами, адсорбированными на поверхности.

Анализ данных из табл. 7 показывает, что общее поглощение H_2 в случае модифицированных железом образцов примерно соответствует величине, необходимой для полного восстановления PdO и оксидов железа до FeO. Однако по данным PФЭС полного восстановления Fe₂O₃ до Fe₃O₄ или до FeO в образцах не происходит. Для катализатора 1Pd10Fe(no) это подтверждается данными Mёссбауэровской спектроскопии [9].

Отметим, что поглощение водорода в интервале до 430° С заметно выше для 1Pd10Fe(no), чем для 1Pd0.5Fe(no), так как последний содержит меньше железа, причем оно, по данным $P\Phi\ThetaC$, менее склонно менять степень окисления в ходе обработки водородом.

Результаты ТПВ подтверждают обнаруженное методом РФЭС различие в способности палладия к восстановлению в зависимости от содержания оксидов железа в катализаторах, а также существенную степень взаимодействия палладия с железом в катализаторе 1Pd10Fe. Такое взаимодействие препятствует появлению PdH_r. В составе катализаторов 1Pd и 1Pd0.5Fe этот гидрид образуется только из малой части палладия, причем примерно одинаковой для обоих образцов. Способностью абсорбировать водород обладают только относительно крупные частицы палладия (от 4-5 нм), не находящиеся в плотном контакте с железом или его оксидом [25, 31]. По-видимому, оба образца содержат небольшую долю достаточно крупных частиц Pd, причем в составе 1Pd0.5Fe некоторая доля таких частиц слабо взаимодействуют с оксидами железа, т.е. расположены они вдали от частиц модификатора.

3.4. Обсуждение результатов

В работе сравнивали катализаторы с очень малым и очень высоким соотношением Pd : Fe, чтобы выявить электронные и иные эффекты воздействия палладия на соединения железа и соединений железа на палладий. Палладий-железные катализаторы, приготовленные в настоящей работе, после восстановления включают в качестве нанесенных на Al₂O₃ компонентов Pd^0 , PdO, а также Fe^{3+} и Fe^{2+} , преимущественно в составе оксидов. По данным РФЭС, Pd⁰ преобладает на поверхности 1Pd10Fe(30) и катализаторов, восстановленных при 320°С, а на поверхности 1Pd0.5Fe(30) основная часть палладия присутствует в виде Pd²⁺. В прокаленном прекурсоре 1Pd10Fe(no) и после его восстановления при 30°С преобладает Fe₂O₃, а после обработки водородом при 320°С поверхность покрыта преимущественно Fe₃O₄. Это согласуется с данными Мессбауэровской спектроскопии для 1Pd10Fe, описанными ранее [9]. Поверхность прекурсора 1Pd0.5Fe и восстановленного катализатора содержит Fe₃O₄ и FeO независимо от условий восстановления.

Таким образом, катализатор со значительным содержанием железа (10 мас. %) можно представить как Pd/(Fe₂O₃ + Fe₃O₄)/Al₂O₃, а с малым содержанием (0.5 мас. %) – как Pd/(Fe₃O₄ + FeO)/Al₂O₃. Следовательно, обе системы не являются истинно биметаллическими катализаторами, скорее оксиды железа можно назвать модификаторами поверхности носителя – оксида алюминия. Кроме того, на межфазных границах возможно образование шпинелей FeAlO_x и PdFeO_x.

Присутствие оксидов железа в составе катализатора, а также соотношение Pd : Fe существенно влияют на каталитические свойства в ГДХ диклофенака в водной среде. Кроме того, каталитические свойства зависят от условий восстановления образцов. При испытаниях в системе периодического действия катализаторы по величинам УКА (табл. 1) можно расположить в следующий ряд: 1Pd10Fe(320) ≥ 1Pd0.5Fe(320) ≥ ≥ 1 Pd10Fe(30) > 1Pd(30) > 1Pd(320) > 1Pd(no) >> 1Pd10Fe (no) > 1Pd0.5Fe(30) > 1Pd0.5Fe(no). Видно, что в этих условиях модифицированные железом и предварительно восстановленные образцы более активны по сравнению с монометаллическим 1Pd после аналогичной обработки. Высокое содержание железа помогает повысить

активность катализаторов после мягкого восстановления, очень привлекательного с точки зрения безопасности и экономии энергии.

При испытаниях в проточной системе по убыванию степени превращения ДКФ в реакционной смеси, собранной за все время опыта (табл. 2), катализаторы можно расположить следующим образом: 1Pd(30f) > 1Pd10Fe(30f) > > 1Pd10Fe(320) \ge 1Pd(320) \ge 1Pd10Fe(320) > > 1Pd0.5Fe(30). Из этого ряда исключены образцы, восстановленные в отдельном реакторе в мягких условиях (30s). Все они работают хуже, чем после мягкого восстановления непосредственно в проточном реакторе.

В проточной системе, более перспективной для промышленного применения, наглядно проявляются преимущества мягкого восстановления. Несмотря на несколько меньшую активность, достоинством катализаторов, модифицированных железом, является повышенная селективность целевой реакции ГДХ и достаточно высокая стабильность.

Возможные причины различий в каталитической активности перечислены ниже:

1) разный размер частиц активного компонента или текстура катализаторов;

2) разное электронное состояние палладия;

3)образование новых активных центров при взаимодействии палладия с железосодержащим модификатором (оксиды железа);

4) доступность для реагентов и адсорбционные свойства активных центров;

5) электронное состояние железа в составе модификатора.

Как показали физико-химические исследования, текстурные свойства катализаторов и размер частиц палладия мало зависят от присутствия и содержания железа. Для всех трех образцов - 1Pd, 1Pd0.5Fe и 1Pd10Fe - характерно наличие наночастиц палладия в одинаковом размерном интервале с диаметром не более 10-15 нм. Высокая дисперсность палладия и оксидов железа подтверждается методом РФА. В отличие от 1Pd10Fe, для образцов 1Pd0.5Fe и 1Pd наблюдается образование PdH_x и его разложение в условиях ТПВ. Однако это скорее свидетельствует не о различиях в размере частиц палладия, а о вовлечении большей части палладия во взаимодействие с FeO_x в составе 1Pd10Fe. Это препятствует образованию PdH_x.

Несущественные различия в текстуре и размерах частиц позволяют предположить, что каталитические свойства систем PdFe/Al₂O₃, исследованных в нашей работе, определяются главным образом составом поверхности, а также электронным состоянием и доступностью палладия для адсорбции и активации реагентов. Все эти параметры, как оказалось, зависят от содержания железа.

Результаты ТПВ, РФЭС и каталитических опытов свидетельствуют, что РdО на поверхности и в объеме монометаллического катализатора 1Pd(no) способен в значительной степени восстанавливаться даже при комнатной температуре (30°С). Восстановление при 320°С обеспечивает увеличение доли Pd⁰, однако 100% восстановление Pd²⁺ не достигается, возможно, за счет сильного покрытия палладия оксидом алюминия, которое несколько возрастает в результате высокотемпературного восстановления, но значительно снижается при мягкой восстановительной обработке. Снижение может быть вызвано растворением части Al₂O₃ в воде.

Добавление небольшого количества железа (катализатор 1Pd0.5Fe) существенно затрудняет восстановление PdO в мягких условиях и практически не влияет на долю Pd⁰ на поверхности образца, восстановленного при 320°C, по сравнению с 1Pd(320). На поверхности катализатора с высоким содержанием железа (1Pd10Fe) палладий восстанавливается при 30°C примерно в той же степени, что и на поверхности 1Pd(30), а при 320°C – в большей степени (табл. 4).

Значительная степень восстановления палладия на поверхности (доля $Pd^0 > 75\%$) обеспечивает высокую и примерно одинаковую удельную каталитическую активность образцов 1Pd10Fe(320), 1Pd10Fe(30) и 1Pd0.5Fe(320) (рис. 2). Катализатор 1Pd0.5Fe(30) существенно менее активен в связи с малым (всего 12%) содержанием Pd⁰ на поверхности (табл. 4).

Важно, что по данным РФЭС (табл. 4) модификация катализаторов оксидами железа сильно снижает степень покрытия палладия оксидом алюминия по сравнению с 1Pd, и это действие усиливается с увеличением соотношения Fe : Pd, хотя при этом палладий на поверхности в некоторой степени покрывается модификатором, причем степень покрытия больше при высоком соотношении Fe : Pd. Следовательно, в прекурсорах модифицированных железом катализаторов PdO расположен ближе к поверхности и большей степени доступен для восстановления, а образующийся в ходе восстановления Pd⁰ – для адсорбции и активации H₂, а также ДКФ из реакционной смеси. Это способствует улучшению каталитических свойств. Также из табл. 4 видно, что степень декорирования палладия носителем существенно снижена для 1Pd(30) и сравнима с наблюдаемой для 1Pd10Fe(30). В результате катализатор 1Pd(30f) оказался наиболее активным и стабильным в ходе тестирования в ГДХ ДКФ в проточном реакторе. Недостатком этого катализатора по сравнению с 1Pd10Fe(30f) и 1Pd0.5Fe(30f) является сниженная селективность в процессе ГДХ, по-видимому, из-за высокой активности в гидрировании. Изменения селективности палладия при взаимодействии с железом или его оксидами отмечали ранее в литературе [32]. Различия между катализаторами в зависимости от содержания железа и условий восстановления показаны на рис. 10.

Активация Н2 путем диссоциативной хемосорбции легко протекает на поверхности Pd⁰. Активация хлорорганических соединений возможна также на других активных центрах, например, на поверхности модификаторов - оксидов железа, носителя – Al₂O₃, или на шпинельных палладий-железных центрах, которые могут формироваться при сильном взаимодействии палладия с оксидами железа. Такое взаимодействие в катализаторе 1Pd10Fe(320) подтверждается данными РФЭС о существенном сдвиге энергии связи Pd3d электронов Pd2+ (примерно на 1 эВ и более) и Pd⁰ (0.6 эВ) по сравнению с величинами, характерными для поверхности 1Pd(320) и 1Pd0.5Fe(320) (табл. 5). Также имеются заметные различия в E_{cB} (Fe2p) между 1Pd0.5Fe и 1Pd10Fe как невосстановленными, так и восстановленными при 30 и 320°С. Сдвиги особенно явно наблюдаются для компонента, содержание которого в катализаторе меньше, т.е. для Fe в составе 1Pd0.5Fe и для Pd в составе 1Pd10Fe.

Сильное взаимодействие палладия с оксидами железа находит подтверждение в данных ИК ДО спектроскопии. Оно служит причиной сдвигов полос в ИК ДО спектрах 1Pd10Fe(320), отвечающих линейной и мостиковой адсорбции СО на палладии, по сравнению с их положением в спектре 1Pd(320). В согласии с результатами РФЭС, для катализатора 1Pd0.5Fe(320) после такой же восстановительной обработки смещения полос поглощения СО не наблюдается, так как с железом взаимодействует меньшая часть палладия.



Рис. 10. Структура поверхности палладийсодержащих катализаторов после мягкого и высокотемпературного восстановления.

О сильном взаимодействии Pd-Fe-O_x свидетельствуют также результаты ТПВ: отсутствие пика выделения водорода в ходе разложения PdH_x говорит о большем воздействии оксидов железа на состояние палладия в составе 1Pd10Fe по сравнению с 1Pd0.5Fe. Поскольку Fe⁰ в выбранных условиях восстановления методом РФЭС на поверхности катализаторов не обнаружен, как не обнаружены методом РФА объемные фазы шпинелей, наиболее вероятно образование Pd-Fe-O_x в местах контакта палладия с оксидами железа.

В литературе описано существование шпинельных структур герцинита (hercynite) $FeAl_2O_4$ [33], формирующихся при взаимодействии FeO и Al₂O₃ [34], однако объемные шпинельные фазы образуются только при высокотемпературном прокаливании или при использовании других приемов, которые не применяли в настоящей работе. Идентификация методом РФА затруднена из-за наложения рефлексов герцинита, Fe₂O₃ и γAl₂O₃ [35]. Можно лишь предположить, что шпинельные структуры могут формироваться на границах контакта фаз оксидов железа и Al₂O₃. Образование новых центров в большей степени влияет на состояние палладия в составе 1Pd10Fe в связи с преобладанием железа в этом образце и является одной из причин его повышенной активности в реакторе периодического лействия после мягкого восстановления.

Модификация Al₂O₃ оксидами железа воздействует на условия спилловера водорода от палладия к диклофенаку, адсорбированному на иных участках поверхности катализатора. В литературе [36] имеются сведения о том, что спилловер водорода легче протекает по поверхности оксидных носителей, способных к восстановлению, чем по поверхности Al₂O₃. Расстояние, на которое может мигрировать водород в ходе спилловера, определяется склонностью образующего оксид металла к изменению валентности в поверхностном слое [37]. Поверхность 1Pd10Fe практически полностью модифицирована оксидом железа (металла с переменной валентностью), а в составе 1Pd0.5Fe спилловер активированного на Pd⁰ водорода, как в ходе

восстановления катализатора, так и в реакционной среде, в большей степени должен протекать по поверхности Al_2O_3 . Это может служить одной из причин большей активности 1Pd10Fe(30) в ГДХ по сравнению с 1Pd0.5Fe(30).

При каталитических испытаниях в проточной системе важную роль играет эволюция катализатора под действием реакционной среды, которая определяется соотношением процессов дезактивации и восстановления палладия из окисленного состояния. Дезактивация, как показано ранее для 1Pd10Fe и 1Pd [9], практически не связана с изменением размера частиц палладия или с потерей активного компонента в результате вымывания в реакционную среду. Основной причиной может быть хлорирование активного компонента (Pd⁰) под действием продукта ГДХ — HCl. Кроме того, возможно хлорирование оксидов железа, причем, по литературным данным магнетит подвержен хлорированию в большей степени, чем FeO [38, 39]. По-видимому, в реакционной смеси более активный магнетит превращается в FeCl₃, связывает HCl и защищает палладий от окисления. Это подтвердилось данными РФЭС катализаторов после проточного каталитического эксперимента (табл. 7). На поверхности 1Pd0.5Fe(30f) и 1Pd10Fe(30f) содержание Pd⁰ осталось высоким, а хлорированию в основном подверглось железо.

Методом РФЭС показано, что в реакционных условиях (водная среда, 30° С) может идти не только хлорирование Pd⁰, но и восстановление Pd²⁺, причем оно гораздо легче протекает в присутствии большого количества оксидов железа (табл. 4). Это видно также из отсутствия продолжительного индукционного периода при каталитических испытаниях 1Pd10Fe(no) в реакторе периодического действия.

Водород не слишком хорошо растворяется в воде [40]. Сравнение результатов проточных экспериментов, в которых катализаторы предварительно восстанавливали при 30°С в реакторе периодического действия (катализаторы 1Pd10Fe(30s) и 1Pd0.5Fe(30s), табл. 6), где содержание водорода лимитировано его растворимостью в воде, и в проточном реакторе, где водород проходил через слой влажного катализатора (катализаторы 1Pd10Fe(30f) и 1Pd0.5Fe(30f), табл. 2), показало, что во втором случае мягкое восстановление происходит значительно эффективнее. Этим объясняется высокая стабильность работы и активность биметаллического катализатора 1Pd10Fe(30f) (а также 1Pd(30f)). Во второй половине каталитических испытаний конверсия $\Lambda K\Phi$ на 1Pd10Fe(30f) была почти такой же, как и в присутствии 1Pd(30f), однако селективность образования продукта полного ГДХ диклофенака, АФА, на биметаллическом катализаторе существенно выше (табл. 2). Отметим, что в присутствии 1Pd(30f) и 1Pd10Fe(30f) наблюдался индукционный период пониженной активности катализаторов, короткий в случае 1Pd(30f) и продолжительный для 1Pd10Fe(30f). В ходе индукционного периода на 1Pd10Fe(30f) конверсия ДКФ сначала снижалась, затем медленно росла и достигала 90% после 90 мин реакции. По-видимому, это обусловлено реорганизацией поверхности биметаллической системы.

Меньшая способность 1Pd0.5Fe(30f) к восстановлению в мягких условиях, возможно, из-за контакта Pd с FeO или FeAl₂O₄ вместо оксидов, включающих Fe³⁺, обусловила малую конверсию ДКФ и постепенную потерю активности этим катализатором в проточных условиях.

Все катализаторы, восстановленные при 320°С, во второй половине каталитического теста активны и обеспечивают конверсию ДКФ >80% (рис. 3а, табл. 2). Однако биметаллические катализаторы медленнее приходят к таким показателям, причем после достижения высокой конверсии образец 1Pd10Fe(320) с большим содержанием железа начинает быстрее терять эффективность по сравнению с 1Pd(320) и 1Pd0.5Fe(320). Максимальную стабильность в последние 1.5 ч реакции имеет катализатор 1Pd0.5Fe(320), в котором железа мало, хотя в первой половине испытаний для него наблюдались существенные периодические колебания конверсии ДКФ с уменьшающейся амплитудой. В этом образце после восстановления содержится много Pd⁰, но железо в оксидах в исходной системе восстановлено в большей степени по сравнению с 1Pd10Fe(320). Можно предположить, что колебания вызваны соотношением интенсивностей протекания процессов хлорирования и восстановления компонентов. Однако этот вопрос требует дополнительных исследований.

Важный результат настоящего исследования состоит в том, что за счет лучшей способности палладия к восстановлению в контакте с оксидами Fe³⁺ и Fe²⁺, модифицирующими поверхность Al_2O_3 , и в меньшей степени ухода палладия с поверхности, катализатор 1Pd10Fe(30f), восстановленный в мягких условиях непосредственно в проточном реакторе, проявил высокую активность и стабильность в проточном каталитическом опыте при значительной конверсии ДКФ. Конверсия была ненамного ниже, чем в присутствии монометаллического 1Pd, восстановленного тем же способом, при большей селективности по продукту ГДХ. Высокая селективность очень важна при очистке водных сред, поскольку продукты иных процессов (например, гидрирования) могут оказаться менее экологически приемлемыми по сравнению с продуктами ГДХ.

Таким образом, результаты, полученные авторами, создают основу для разработки улучшенного технологического процесса очистки сточных вод производственных установок или больниц от диклофенака. Показано, что модифицированные оксидами железа в высокой концентрации катализаторы можно восстанавливать непосредственно в каталитическом реакторе в мягких условиях, без значительных затрат энергии и опасностей, связанных с получением и перемещением пирофорного катализатора, и при этом они отличаются хорошей активностью, стабильностью и селективностью к продуктам ГДХ.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что введение в состав катализатора 1 мас. %Pd/Al₂O₃ (1Pd) оксидов железа влияет на эффективность каталитического действия в гидродехлорировании диклофенака в разной степени в зависимости от количества добавляемого модификатора. Добавление 10 мас. % железа способствует лучшему восстановлению палладия при комнатной температуре, существенно снижает степень покрытия палладия носителем (Al₂O₃) и за счет этого обеспечивает доступность Pd⁰ для адсорбции реагентов реакции ГДХ – диклофенака и H₂. Также в этом катализаторе практически весь палладий находится в контакте с оксидами железа, возможно, с образованием смешанно-оксидных форм. В результате возрастает УКА в реакции ГДХ диклофенака в реакторе периодического действия по сравнению с немодифицированным палладиевым образцом. Модификация добавлением 0.5 мас. % Fe в виде оксида также уменьшает степень декорирования палладия носителем по сравнению с 1Pd, однако сильно снижает способность PdO к восстановлению в мягких условиях. По-видимому, это различие обусловлено разницей в составе модификатора, который при значительном содержании Fe в основном включает Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , а при малом — Fe_3O_4 и FeO. Кроме того, в катализаторе с низкой концентрацией железа большая его часть может входить в состав шпинелей типа $FeAlO_x$. В результате УКА катализатора 1Pd0.5Fe(30) существенно ниже по сравнению с таковой 1Pd10Fe(30) и 1Pd(30).

Мягкое восстановление в проточном реакторе при пропускании водорода через слой влажного катализатора оказалось более эффективным, чем в водной суспензии в реакторе периодического действия. В последнем варианте оно осложняется малой растворимостью водорода в воде. Постоянное пропускание водорода через катализатор в ходе каталитической реакции в проточной системе обеспечило высокую стабильность и отличные показатели конверсии на катализаторах 1Pd(30f) и 1Pd10Fe(30f). Однако модифицированный катализатор более селективен в реакции ГДХ и практически не дает дополнительных продуктов гидрирования, в отличие от 1Pd(30f).

Более энергозатратное высокотемпературное восстановление (320°С) обеспечивает увеличенное содержание Pd⁰ после восстановления обоих модифицированных железом катализаторов. В сочетании с пониженной степенью декорирования палладия носителем это обеспечивает высокую и сравнимую УКА модифицированных разным количеством железа катализаторов в периодическом реакторе и их хорошую стабильность в проточной системе. В проточных условиях наглядно видна эволюция катализаторов под действием реакционной среды. Модифицированный железом носитель защищает палладий от хлорирования выделяющимся в реакции ГДХ хлороводородом, а высокая способность палладия к восстановлению в мягких условиях способствует сохранению активных центров Pd⁰.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий МГУ 122040600057-3 и ААА-А-А21-121011990019-4 с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu S., Zhou S., Xing L., Shi P., Shi W., Zhou Q., Pan Y., Song M.-Y., Li A. // Sci. Total Environ. 2019. V. 682. P. 756.
- Zhao J., Wang Q., Fu Y., Peng B., Zhou G. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 25. P. 22998.
- Umbreen N., Sohni S., Ahmad I., Khattak N.U., Gul K. // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 527. P. 356.
- Gros M., Petrović M., Barceló D. // Environ. Tox. Chem. 2007. V. 26. P. 1553.
- 5. Dobrin D., Bradu C., Magureanu M., Mandache N.B., Pârvulescu V.I. // Chem. Eng. J. 2013. V. 234. P. 389.
- Lokteva E., Golubina E., Likholobov V., Lunin V., Disposal of Chlorine-Containing Wastes / In: Chemistry Beyond Chlorine, Springer International Publishing. Eds. P. Tundo, L.-N. He, E. Lokteva and C. Mota, Cham, 2016. 559 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30073-3 21
- Munoz M., Mora F.J., de Pedro Z.M., Alvarez-Torrellas S., Casas J.A., Rodriguez J.J. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 331. P. 45.
- Nieto-Sandoval J., Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A. // J. Hazard. Mater. Adv. 2022. V. 5. P. 100047.
- Lokteva E.S., Shishova V.V., Maslakov K.I., Golubina E.V., Kharlanov A.N., Rodin I.A., Vokuev M.F., Filimonov D.S., Tolkachev N.N. // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 613. P. 156022.
- 10. Wu K., Qian X., Chen L., Xu Z., Zheng S., Zhu D. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 18702.
- 11. Nieto-Sandoval J., Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A. // Chemosphere. 2018. V. 213. P. 141.
- 12. *Zhou T., Li Y., Lim T.-T.* // Separ. Purif. Technol. 2010. V. 76. P. 206.
- 13. *Liu M., Huang R., Li C., Che M., Su R., Li S., Yu J., Qi W., He Z. //* Chem. Eng. Sci. 2019. V. 201. P. 121.
- Witońska I.A., Walock M.J., Binczarski M., Lesiak M., Stanishevsky A.V., Karski S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 393. P. 248.
- Zhang L., Meng Z., Zang S. // J. Environ. Sci. 2015. V. 31. P. 194.
- Lokteva E.S., Shishova V.V., Tolkachev N.N., Maslakov K.I., Kamaev A.O., Maksimov S.V., Golubina E.V.// Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 249.
- 17. *Silva J.M., Araújo J.F.D.F., Brocchi E., Solórzano I.G.//* Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 19052.
- Th P., Zimmermann R., Steiner P., Hüfner S. // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 3987.
- 19. Amoyal M., Vidruk-Nehemya R., Landau M.V., Herskowitz M. // J. Catal. 2017. V. 348. P. 29.
- Armenta M.A., Maytorena V.M., Flores-Sánchez L.A., Quintana J.M., Valdez R., Olivas A. // Fuel. 2020. V. 280. P. 118545.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

- Tian Z., Zhang W., Liu T., Liu J., Wang C., Lei L., Liao M., Wang C., Chen Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 41468.
- Han X., Qing M., Wang H., Yu X., Suo H.-Y., Shen X.-F., Yang Y., Li Y.-W. // J. Fuel Chem. Technol. 2023. V. 51. P. 155.
- 23. *Lu Z.-Y., Muir D.M.* // Hydrometallurgy. 1988. V. 21. P. 9.
- 24. Tao F., Dag S., Wang L.-W., Liu Z., Butcher D.R., Bluhm H., Salmeron M., Somorjai G.A. // Science. 2010. V. 327. P. 850.
- 25. Boudart M., Hwang H.S. // J. Catal. 1975. V. 39. P. 44.
- 26. Babu N.S., Lingaiah N., Kumar J.V., Prasad P.S.S. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 367. P. 70.
- Lieltz G., Nimz M., Völter J., Läzär K., Guczi L. // Appl. Catal. 1988. V. 45. P. 71.
- 28. *Berry F.J., Changhai X., Jobson S. //* J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. P. 165.
- 29. Arnoldy P., Moulijn J.A. // J. Catal. 1985. V. 93. P. 38.
- 30. Arnoldy P., van Oers E.M., Bruinsma O.S.L., de Beer V.H.J., Moulijn J.A. // J. Catal. 1985. V. 93. P. 231.
- Sepúlveda J.H., Fígoli N.S. // Appl. Surf. Sci. 1993.
 V. 68. P. 257.
- Pino N., Sitthisa S., Tan Q., Souza T., López D., Resasco D.E. // J. Catal. 2017. V. 350. P. 30.
- Liu W., Ismail M., Dunstan M.T., Hu W., Zhang Z., Fennell P.S., Scott S.A., Dennis J.S. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 1759.
- Tataroğlu A., Al-Ghamdi A.A., El-Tantawy F., Farooq W.A., Yakuphanoğlu F. // Appl. Phys. A. 2016.
 V. 122. P. 220.
- Jastrzębska I., Szczerba J., Błachowski A., Stoch P. // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. P. 62.
- Yewale A.D., Kherdekar P.V., Bhatia D. // Chem. Eng. Sci. 2022. V. 249. P. 117281.
- Kamada T., Ueda T., Fukuura S., Yumura T., Hosokawa S., Tanaka T., Kan D., Shimakawa Y. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. P. 1631.
- 38. Schwertmann U. // Plant and Soil. 1991. V. 130. P. 1.
- Sidhu P.S., Gilkes R.J., Cornell R.M., Posner A.M., Quirk J.P. // Clays and Clay Minerals. 1981. V. 29. P. 269
- Kolev N.I. Solubility of O₂, N₂, H₂ and CO₂ in water / In: Multiphase Flow Dynamics 4: Turbulence, Gas Adsorption and Release, Diesel Fuel Properties. Ed. N.I. Kolev. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012.209 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20749-5_11

ЛОКТЕВА и др.

Influence of Iron Content in Palladium Catalysts Supported on Alumina and their Reduction Conditions on the Hydrodechlorination of Diclofenac in Aqueous Solutions

E. S. Lokteva^{1, *}, M. D. Pesotskiy¹, E. V. Golubina¹, K. I. Maslakov¹, A. N. Kharlanov¹, V. V. Shishova¹, I. Yu. Kaplin¹, S. V. Maksimov¹

¹Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Leninskie Gory, 1, building 3, Moscow, 119991 Russia *e-mail: LES@kge.msu.ru

Using the method of wet impregnation of alumina with iron and palladium nitrates, 1Pd0.5Fe and 1Pd10Fe catalysts modified with iron oxides were prepared with a target content of 1 wt % Pd, 0.5 or 10 wt % iron. The catalysts were compared with each other and with the monometallic catalyst 1Pd in the hydrodechlorination (HDC) of diclofenac (DCF) in dilute aqueous solutions at 30°C in batch and flow reactors after high-temperature (320°C) and mild (30°C) reduction; the latter was carried out in a batch or flow reactor. Using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), it was shown that after reduction at 320°C the surface of catalysts contains mainly Pd⁰, Fe²⁺ and Fe³⁺. The surface Fe²⁺/Fe³⁺ ratio increases as the iron content decreases. The reduction of Pd²⁺ to Pd⁰ is possible already at 30°C, but it proceeds much worse on the surface of 1Pd0.5Fe compared to 1Pd10Fe. According to XPS data, temperature-programmed reduction and infrared spectroscopy of diffuse reflection of adsorbed CO, modification with iron oxides increases the palladium content on the surface compared to 1Pd, promotes the emergence of new Pd–O–Fe centers, and affects the ability of palladium to be reduced. These effects increase with increasing iron content. Iron-modified catalysts reduced at 320°C showed similar activity and stability in the conversion of DCP in flow-through and batch systems. Unlike 1Pd0.5Fe, the 1Pd10Fe catalyst is highly efficient and stable even after mild reduction at 30°C. Under flow conditions with comparable DCF conversion, it provides increased selectivity in the HDC reaction of diclofenac compared to 1Pd, which is also active in hydrogenation.

Keywords: hydrodechlorination, diclofenac, palladium, iron oxide, aluminum oxide, environmental catalysis

УДК 547.259.2+546.98:541.128.1

СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЙ-ФОСФОРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ЦЕОЛИТ HZSM-5, В ПРЯМОМ СИНТЕЗЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2024 г. Л. Б. Белых^{*a*, *}, Н. И. Скрипов^{*a*}, Е. А. Миленькая^{*a*},

Т. А. Корнаухова^{*a*}, Т. П. Стеренчук^{*a*}, Ю. К. Степанова^{*a*}, Ф. К. Шмидт^{*a*}

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

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

Поступила в редакцию 10.10.2023 г. После доработки 16.11.2023 г. Принята к публикации 20.11.2023 г.

Изучены свойства катализаторов Pd/HZSM-5 и Pd-nP/HZSM-5 в прямом синтезе и побочных процессах разложения и гидрирования H₂O₂ в мягких условиях в этаноле и водно-этанольной среде в присутствии кислотного ингибитора. Методами ПЭМ ВР, РФА и МС ИСП показано, что в результате модифицирования фосфором образуются рентгеноаморфные высокодисперсные системы, которые представляют структурно неупорядоченные твердые растворы фосфора в палладии. Рассмотрены основные причины промотирующего действия фосфора на выход H₂O₂. Установлено, что наряду с фосфорным и кислотным модификаторами применение цеолитного носителя в H-форме благоприятствует ингибированию побочного процесса разложения H₂O₂.

Ключевые слова: прямой синтез H₂O₂, разложение, гидрирование, палладий, фосфор, РФА, ПЭМ **DOI:** 10.31857/S0453881124020067, **EDN:** DWSCFR

ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода (H₂O₂) относится к ста важнейшим неорганическим соединениям [1], т.к. широко используется в таких крупнотоннажных производствах как целлюлозно-бумажная, текстильная, электронная промышленности, в получении синтетических моющих средств и оксида пропилена. Это универсальный и экологически чистый "зеленый" окислитель, ведь побочным продуктом его превращения является только вода. Из-за развития отраслей, использующих H₂O₂, и перехода на бесхлорные технологии ежегодное потребление H₂O₂ возрастает в среднем на 3-4%: от 1 млн. тонн в 1970 г. до 6 млн. тонн в 2020 г. [2]. Согласно прогнозу Global Market Insights Inc., к 2026 г. мировой рынок производства H₂O₂ превысит 6.2 млрд. долларов в год [3].

Среди трех основных промышленных методов (электролитический – 30 тыс. тонн H_2O_2 в год [4], автоокисление *изо*-пропанола – ~77.9 тыс. тонн H_2O_2 в год (РФ) [5] и метод Ридла–Пфлейдерера (или антрахиноновый) [4]), около 98% получаемого в мире H_2O_2 приходится на антрахиноновый процесс [6]. Метод Ридла–Пфлейдерера удовлетворяет возрастающий мировой спрос на H_2O_2 [7], однако он рентабелен только для крупнотоннажных производств [8], и H_2O_2 по-прежнему является довольно дорогостоящим соединением (~500 долларов США за тонну 50% H_2O_2) [2].

Прямой синтез пероксида водорода из H₂ и O₂, открытый в 1914 г., до настоящего времени остается вызовом для научного сообщества [2, 9]. Этот атомселективный процесс рассматривают в качестве перспективной альтернативы методу Ридла—Пфлейдерера. Но основной проблемой прямого синтеза H₂O₂ в присутствии наиболее активных Pd-катализаторов является их низкая селективность по целевому продукту и высокая — по воде. С кинетической точки зрения, образование H₂O₂ ($E_a = 67.0$ кДж/моль) предпочтительнее, чем H₂O ($E_a = 133.8$ кДж/моль) (уравнения (1), (2)) [10].

Сокращения и обозначения: ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; РФА – рентгенофазовый анализ; МС ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; ДМФА – *N*,*N*-диметилформамид; ТОF – частота оборотов реакции; *D* – дисперсность; *d* – диаметр частиц; *S* – селективность; *X* – конверсия.

$$H_2 + O_2 = H_2 O_2,$$
 (I)

$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$$
. (II)

Но H₂O₂ термодинамически менее устойчивое соединение, чем вода. В условиях прямого синтеза он самопроизвольно разлагается ($\Delta_r G_{298}^o = -116.8 \text{ кДж/моль}$) и гидрируется ($\Delta_r G_{298}^o = -354.0 \text{ кДж/моль}$) с образованием H₂O (уравнения (III), (IV)) [2]:

$$H_2O_2 = H_2O + 1/2O_2$$
, (III)

$$H_2O_2 + H_2 = 2H_2O$$
. (IV)

Оба побочных процесса дальнейшего превращения H₂O₂ значительно ускоряются Pd.

Повышение селективности процесса путем применения в качестве катализаторов биметаллических сплавов (например, Pd–Au [1, 11], Pd–Pt, Pd–Ru, Pd–Rh и Pd–Ir [12]) и введения модификаторов среды (неорганические кислоты, галогениды) [2, 9] обычно сопровождается значительным падением каталитической активности. Из-за этих проблем сложно достичь в растворе высокой концентрации H_2O_2 . Поэтому разработка катализаторов, обладающих оптимальным соотношением активности и селективности в прямом синтезе H_2O_2 , остается актуальной научной задачей.

С начала XXI в. к новым альтернативным материалам для гидрогенизационного катализа относят металлические системы, модифицированные такими *p*-элементами, как P и S [13–15]. Эти р-элементы не только влияют на размер металлического ансамбля, определяют геометрическое расположение атомов металла, но и оказывают более сильное воздействие на электронное состояние активного компонента, чем металлические модификаторы в сплавах. Присутствие электронодефицитных атомов Pd в фосфидах или твердых растворах фосфора в палладии играет важную роль в повышении эффективности Pd-катализаторов. Они замедляют диссоциативную адсорбцию молекулы О2, направляющую реакцию в сторону синтеза H₂O [9].

Ранее нами впервые было показано [16, 17], что введение элементного фосфора в состав Pd катализаторов (Pd—nP/NaZSM-5) благоприятствует росту активности и селективности в прямом синтезе H₂O₂ в присутствии кислотного ингибитора (HCl). Учитывая дополнительный ингибирующий эффект HCl на разложение H₂O₂ под действием катализаторов Pd-nP/NaZSM-5, мы полагаем, что эту функцию могут выполнять не только протоны вводимого кислотного ингибитора, но и цеолитного носителя ZSM-5 в декатионированной форме. Исследование влияния H-формы носителя ZSM-5 и причин модифицирующего действия фосфора на свойства катализаторов Pd—*n*P/HZSM-5 в прямом синтезе H₂O₂ и побочных процессах его превращения явилось основной целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Реагенты (ацетилацетон, фосфор), растворители (бензол. N. N-диметилформамид (ДМФА). толуол. этанол) предварительно очишали по стандартным методикам [18]. Для обезвоживания и удаления примесей аминов *N*,*N*-диметилформамид выдерживали над безводным сульфатом меди до образования раствора зеленого цвета и дважды подвергали вакуумной разгонке (8 мм рт. ст.) при температуре не выше 42°С. Хранили в атмосфере аргона в запаянных ампулах. Этанол (95.5%, "Medkhimprom") вначале перегоняли над сульфаниловой кислотой, затем кипятили и перегоняли над СаО в атмосфере аргона [19]. Все растворители хранили в аргоне в запаянных ампулах.

Белый фосфор непосредственно перед использованием механически очищали от поверхностных продуктов окисления и промывали безводным бензолом. Раствор белого фосфора в бензоле готовили и хранили в инертной атмосфере в сосуде типа "палец", конструкция которого предусматривает вакуумирование и заполнение аргоном. ЯМР ³¹Р: d = -522 м. д. (с).

Рd(acac)₂ синтезировали по методике [20] и перекристаллизовывали из ацетона. В качестве носителя применяли цеолит HZSM-5, полученный декатионированием цеолита NaZSM-5 (удельная поверхность — $340 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор — $0.19 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор — $0.14 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор — 2.2 нм). Перед получением катализаторов цеолит HZSM-5 предварительно прокаливали в муфеле при 500°C в течение 4 ч.

Для прямого синтеза использовали смесь синтетического воздуха (20.9% O_2 (99.999%) и 79.1% N_2 (99.999%)) и водорода (99.999%).

Примеры проведения экспериментов

Пример 1 (1% Pd/HZSM-5(ДМФА)). В предварительно вакуумированный и заполненный водородом термостатированный стеклянный сосуд помещали навеску Pd(acac)₂ (0.0289 г. 9.494 \times 10⁻⁵ моль) и цеолит HZSM-5 (1 г), добавляли растворитель – ДМФА (50 мл) – и перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре. Затем восстанавливали Pd(acac)₂ водородом при 80°С и давлении водорода 2 атм в течение 6 ч. Контроль осуществляли методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения 330 нм ($\varepsilon_{330} = 10600$ л (моль см)⁻¹). За указанный промежуток времени Pd(acac)₂ количественно не восстановился. После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при 60°С/2 Торр. Выход составил 0.8986 г. Элементный анализ, мас. %: Pd - 0.20. Условное обозначение: Pd/HZSM-5(ДМФА).

Пример 2 (1% Pd/HZSM-5(толуол)). В предварительно вакуумированный и заполненный водородом термостатированный стеклянный сосуд помещали навеску Pd(acac)₂ (0.0289 г, 9.494 × 10⁻⁵ моль) и цеолит HZSM-5 (1 г), добавляли растворитель — толуол (50 мл) — и перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре. Затем восстанавливали Pd(acac)₂ водородом при 80°С и давлении водорода 2 атм в течение 15 мин до количественного превращения Pd(acac)₂. Контроль осуществляли методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения 330 нм. После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при 60°С/2 Торр. Выход составил 0.9725 г. Элементный анализ, мас. %: Pd – 0.74. Условное обозначение: Pd/HZSM-5(толуол).

Пример 3 (3% Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА)). Рd-Р-катализаторы в среде ДМФА получали восстановлением Pd(acac)₂ (0.0887 г, 2.9134 × × 10-4 моль) водородом в среде ДМФА (50 мл) в присутствии белого фосфора (P: Pd = 0.3 или 1.0) и цеолита HZSM-5 (1 г). Процесс вели при 80°С и давлении водорода 2 атм в течение 15 мин до количественного превращения Pd(acac)₂. После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры раствор над осадком оставался темно-коричневого цвета. Отгоняли 2/3 растворителя в вакууме (при 42°C/2 Торр) и добавляли 7 мл гексана. Раствор над осадком становился бесцветным. Образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при 60°С/2 Торр. При P: Pd = 0.3 выход составил 0.8712 г. Элементный анализ, мас. %: Pd – 2.78, P – 0.19. Условное обозначение: Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА). Получить катализатор аналогичным образом при P: Pd = 1.0 не удалось из-за агрегативной и седиментационной устойчивости образовавшегося коллоидного раствора.

Пример 4 (3% Pd-0.3P/HZSM-5(толуол)). Pd-Р-катализаторы в среде толуола получали восстановлением $Pd(acac)_2$ (0.0887 г, 2.9134 × 10⁻⁴ моль) водородом в среде толуола (50 мл) в присутствии белого фосфора (P : Pd = 0.3 или 1.0) и цеолита HZSM-5 (1 г). Процесс вели при 80°С и давлении водорода 2 атм в течение 20 мин до количественного превращения Pd(acac)₂ и обесцвечивания раствора. После охлаждения реакционной системы в атмосфере аргона суспензию переносили в трехгорлую колбу. Образец катализатора отделяли декантацией в аргоне, промывали бензолом и высушивали 3 ч при 60°С/2 Торр. При P : Pd = 0.3 выход составил 1.0031 г. Элементный анализ, мас. %: Pd - 2.77, P - 0.19. Условное обозначение: Pd-0.3P/HZSM-5(толуол). При P : Pd = 1.0 время восстановления — 50 мин, выход – 0.9385 г. Элементный анализ, мас. %: Pd – 2.83, P – 0.59. Условное обозначение: Pd-1.0P/HZSM-5(толуол).

Пример 5 (прямой синтез H₂O₂). Процесс проводили в термостатируемом трехгорлом стеклянном реакторе полупериодического действия (проточного по газу и закрытого по жидкой фазе) в мягких условиях ($T = 10^{\circ}$ С, P = 1 атм) при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки C-Mag HS7 ("IKA", Германия) в среде этанола или в смешанном растворителе: этанол : водный раствор HCl (соотношение 40 мл : 10 мл, 28 мМ), периодически отбирая пробы жидкой и газовой фазы. Смешение газов осуществляли с помощью смесителя СГ-2 (ООО "НЕОСИБ", Россия). Газовую смесь (H₂, O₂, N₂) непрерывно подавали в реактор через шоттовский фильтр (диаметр пор – 40 мкм), опущенный практически до дна сосуда, со скоростью 30 мл/мин. Соотношение газов в газовой смеси ($H_2: O_2: N_2 = 1: 5.7: 21.7$) и скорость ее подачи задавали и регулировали электронными расходомерами смесителя газов СГ-2. Состав газовой смеси на входе и входе из реактора контролировали в течение всего эксперимента, регулярно (раз в 15 мин) отбирая пробы газа и анализируя их методом газовой хроматографии на хроматографе "Хроматэк-Кристалл 5000" ("Хроматэк", Россия), снабженном колонкой
СаА и катарометром, по методу внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали азот. Газ-носитель — аргон. Конверсию водорода (*X*) рассчитывали по формуле (1):

$$X_{\rm H_2} = \frac{\mathbf{r}_{\rm H_2(t_0)} - \mathbf{r}_{\rm H_2(t_1)}}{\mathbf{r}_{\rm H_2(t_0)}} \times 100\%, \tag{1}$$

где индексы (t_0) и (t_t) соответствует скорости водорода $(r, моль мин^{-1})$ на входе в реактор и в выходящем потоке, соответственно.

Расчет интегральной селективности по H_2O_2 (*S*) в реакторах полупериодического действия обычно проводят по уравнению (2):

$$S_{\rm H_2O_2} = \frac{r_{\rm H_2O_2(t_t)}}{r_{\rm H_2(\rm npebpamehus)}} \times 100\%.$$
 (2)

Это справедливо при постоянстве во времени концентрации H_2 в газовых потоках на входе и выходе. Наблюдаемые незначительные изменения в ходе реакции концентрации H_2 в газовых потоках на входе и выходе из реактора учитывали следующим образом. Расчет интегральной интенсивности по H_2O_2 проводили, зная концентрацию H_2O_2 , определенную методом УФ-спектроскопии в момент времени (*t*), и общее количество прореагировавшего водорода за время *t* (уравнение (3)).

$$S_{\rm H_2O_2} = \frac{n_{\rm H_2O_2}}{n_{\rm H_2}} \times 100\%,$$
 (3)

где $n(H_2O_2)$ — количество H_2O_2 , образовавшегося к данному моменту времени, моль, $n(H_2)$ количество прореагировавшего H_2 за все время от начала реакции, моль.

Общее количество потребленного водорода рассчитывали исходя из разности скоростей водорода на входе и выходе из реактора и времени. При расчете интегральной селективности по H_2O_2 предполагали, что в период между отборами газовых проб (15 мин) содержание газовой смеси на входе и выходе оставалось практически постоянным (но разным) из-за невысокой скорости процесса.

Отбор жидкой пробы (раствора) осуществляли с помощью длинной иглы (канюля), вставленной в реактор через резиновую прокладку в тефлоновой пробке. Параллельно брали также пробу газовой фазы. Концентрацию H₂O₂ определяли спектрофотометрически. К аликвоте реакционного раствора (0.5-1 мл), предварительно отделенного от катализатора через шприцевый фильтр, добавляли 0.1 мл насыщенного водного раствора TiOSO₄. Через 1 мин после окрашивания раствора в желтый цвет из-за образования пероксидного комплекса титана определяли концентрацию H_2O_2 методом УФ-спектрофотометрии в кварцевой кювете толщиной 1 см по полосе поглощения 407 нм [21].

$$H_2O_2 + TiO^{2+} + H_2O = Ti(O_2)(OH)_2 + 2H^+.$$
 (V)

Пример 6 (разложение, гидрирование H_2O_2). Побочные процессы прямого синтеза H_2O_2 (разложение или гидрирование H_2O_2) проводили при 10°C в стеклянном термостатируемом сосуде в атмосфере азота (разложение) или водорода (гидрирование), периодически отбирая пробы из раствора для определения концентрации H_2O_2 . Расчет частоты оборотов (TOF) реакции прямого синтеза и побочных процессов (разложение и гидрирование) H_2O_2 Осуществляли по формулам (4)—(6):

$$TOF = \frac{a}{D_{\Pi \ni M}},\tag{4}$$

где *а* — каталитическая активность в расчете на весь палладий (моль_{субстрата} моль_{Робщий}⁻¹ мин⁻¹), $D_{\Pi \ni M}$ — дисперсность, определенная из данных просвечивающей электронной микроскопии.

$$D_{\Pi \ni M} = \frac{6M_{\rm Pd}}{\rho_{\rm Pd} \, d_{\Pi \ni M} \, A_{\rm Pd} \, N_{\rm A}},\tag{5}$$

где $M_{\rm Pd}$ и $A_{\rm Pd}$ – атомная масса Pd (г/моль) и площадь поверхности атома Pd (м²_{Pd поверх.} атом_{Pd поверх.}⁻¹), соответственно, $\rho_{\rm Pd}$ – плотность палладия, $N_{\rm A}$ – число Авогадро, $d_{\Pi \ni \rm M}$ – среднеповерхностный диаметр частиц.

$$d_{\Pi \ni \mathrm{M}} = \frac{\sum_{i} n_{i} d_{i}^{3}}{\sum_{i} n_{i} d_{i}^{2}},\tag{6}$$

где n_i — число частиц с диаметром d_i .

Методы исследования

УФ-спектры реакционных растворов на стадии формирования катализатора снимали на спектрофотометре СФ-2000 (Россия) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 0.1 см. Контроль за превращением $Pd(acac)_2$ проводили по полосе поглощения 330 нм ($\varepsilon_{330} = 10630$ л см⁻¹моль⁻¹). УФ-спектры

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

растворов H_2O_2 регистрировали в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см ($\epsilon_{407} = 750 \text{ л см}^{-1}$ моль⁻¹).

Анализ катализаторов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) выполняли на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 ("Finnigan MAT", Германия) после предварительного разложения образцов азотной кислотой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов катализаторов Pd—*n*P/HZSM-5 и носителя (HZSM-5) осуществляли на дифрактометре D8 ADVANCE ("Bruker", Германия), Си-излучение, 40 кВ, 40 мА, Ni-фильтр.

Размер частиц катализатора определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Теспаі G2 ("FEI", США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Каплю суспензии катализатора в гексане наносили на науглероженную медную сетку (200 меш) и сушили при комнатной температуре в боксе в инертной атмосфере. Изображения записывали с помощью ССD-камеры ("Soft Imaging System", Германия). Для определения среднего размера обрабатывали участок, содержащий не менее 150–200 частиц. Исключение составлял образец Pd/HZSM-5(ДМФА) из-за малого нанесения и небольшого числа частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [22], что восстановление Pd(acac)₂ водородом в среде ДМФА в присутствии элементного фосфора приводит к формированию коллоидных растворов Pd—P-наночастиц. В качестве стабилизаторов Pd—P-наночастиц выступают аммонийные соли. Они образуются в процессе формирования катализаторов в результате гидролиза ДМФА, ускоряемого минеральными кислотами, и последующего взаимодействия диметиламина с фосфорными кислотами (уравнения (VI)–(XII)) [23]:

$$Pd(acac)_2 + H_2 = Pd(0) + 2Hacac, \qquad (VI)$$

$$3Pd(acac)_2 + 2P + 6H_2O =$$

$$= 3Pd(0) + 6Hacac + 2H_3PO_3,$$
 (VII)

 $Pd(acac)_2 + H_3PO_3 + H_2O =$

$$= Pd(0) + 2Hacac + H_3PO_4, \qquad (VIII)$$

 $2Pd + P_4 = 2PdP_2, \tag{IX}$

алт

$$PdP_2 + 4Pd = Pd_5P_2$$
 и т.д., (X)

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

$$HC(O)N(CH_{3})_{2} + HX + HZO \rightarrow HCOOH + NH(CH_{3})_{2},$$
(XI)

$$NH(CH_3)_2 + HX = [NH_2(CH_3)_2]X, \quad (XII)$$
$$X = H_2PO_4^-, H_2PO_3^-.$$

Природа растворителя, в котором проводится синтез, влияет не только на скорость процесса, но также на состав и седиментационную устойчивость Pd-P наночастиц. В отличие от ДМФА, в среде апротонных неполярных растворителей (бензол, толуол) в отсутствие стабилизаторов образующиеся Pd-P-наночастицы агрегируют и выпадают в осадок [24]. Учитывая эти данные, для исследования свойств Pdи Pd-P-катализаторов, наносимых на цеолит HZSM-5, в прямом синтезе H_2O_2 была получена серия образцов при разном соотношении P : Pd в двух апротонных растворителях: ДМФА и толуоле. Результаты тестирования Pd- и Pd-P-катализаторов в прямом синтезе H₂O₂ в среде этанола в мягких условиях ($T = 10^{\circ}$ C, P = 1атм) представлены на рис. 1.

Накопление H_2O_2 под действием немодифицированных фосфором образцов Рd/HZSM-5(ДМФА) и Pd/HZSM-5(толуол) наблюдалось даже в отсутствие кислотного ингибитора (HCl) (рис. 1, кривые 4, 5). Это одно из характерных отличий свойств Pd-катализаторов, нанесенных на декатионированную форму цеолита HZSM-5, от образца Pd/NaZSM-5(ДМФА) [16]. Концентрация Н₂О₂ в прямом синтезе под действием катализаторов Pd/NaZSM-5(ДМФА) при загрузке 5 \times 10⁻⁶ моль Pd не только в аналогичных условиях, но даже в присутствии кислотного ингибитора, была ниже предела обнаружения пероксидного комплекса титана методом УФ-спектроскопии [16].

Введение небольшого количества фосфора на стадии формирования катализатора вызывает значительный рост концентрации H_2O_2 . На примере трех образцов катализаторов, полученных в толуоле, видно, что с ростом отношения P : Pd от 0 до 0.3 и 1.0 концентрация H_2O_2 в растворе возрастает в 1.6 и 3 раза, соответственно (рис. 1, кривые 1, 3, 4). Активности катализаторов, полученных в ДМФА (Pd/HZSM-5(ДМФА) и Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА)) в прямом синтезе отличаются между собой в 4.5 раза (рис. 1, кривые 2, 5; рис. 2а). Наибольшая концентрация H_2O_2 достигается под действием образца Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) (рис. 1а, кривая 1).



Рис. 1. Кинетические кривые накопления H_2O_2 (а), изменения селективности по H_2O_2 (б) и конверсии H_2 (в) в мягких условиях в присутствии катализаторов Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) (*1*), Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) (*2*), Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) (*3*), Pd/HZSM-5(толуол) (*4*), Pd/HZSM-5(ДМФА) (*5*). Условия процесса: v(Pd) = 5 × 10⁻⁶ моль, $T = 10^{\circ}$ С, P = 1 атм, растворитель – этанол (50 мл). Селективность в присутствии катализатора Pd/HZSM-5(ДМФА) не рассчитывали из-за низкой конверсии водорода.



Рис. 2. Активности Pd- и Pd–P-катализаторов (а) и частоты оборотов накопления H₂O₂ (б) в прямом синтезе в мягких условиях в этаноле (зеленый) и в присутствии раствора HCl (красный).

Кинетическая кривая накопления H_2O_2 гиперболически возрастает, не выходя на плато в течение 3 ч. Это указывает на то, что в указанный промежуток времени скорость образования H_2O_2 превышает скорость его гидрирования и разложения. По активности в накоплении H_2O_2 в прямом синтезе в мягких условиях в этаноле в отсутствие кислотного ингибитора рассмотренные катализаторы можно расположить в следующий ряд: Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) > Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) > Pd-0.3P/HZSM- 5(толуол) > Pd/HZSM-5 (толуол) > Pd/HZSM-5(ДМФА) (рис. 2а).

Как следует из анализа данных ГЖХ и УФ-спектроскопии, повышение выхода H_2O_2 под действием Pd–P-катализаторов, с одной стороны, вызвано ростом конверсии H_2 в сравнении с немодифицированными фосфором образцами (рис. 1в). Возрастание конверсии H_2 может быть результатом увеличения числа и/или реакционной способности активных центров

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

Pd, а также доли хемосорбированного водорода при конкурентной адсорбции H₂ и O₂ из-за уменьшения вклада хемосорбции О2. Практически неизменная конверсия Н2 в течение 3 ч прямого синтеза указывает на отсутствие дезактивации Pd-катализаторов за данный промежуток времени. С другой стороны, на примере Pd-Р-катализаторов, полученных в толуоле, показано, что с ростом отношения P : Pd также повышается селективность (рис. 16, кривые 1, 3, 4). Наибольшее возрастание селективности по H₂O₂ в начальный период прямого синтеза наблюдается для Pd-1.0P/HZSM-5(толуол), при этом с увеличением концентрации образующегося H₂O₂ селективность падает. Несмотря на значительный промотирующий эффект фосфора на выход H_2O_2 , даже под действием образца Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) его концентрация в растворе этанола невелика из-за течения побочных процессов: окисления водорода до H₂O, гидрирования и разложения H₂O₂.

Для установления вклада побочных процессов в уменьшение концентрации H_2O_2 образцы катализаторов были протестированы в разложении и гидрировании H_2O_2 . Согласно полученным данным, все рассмотренные Pd- и Pd—P-катализаторы ускоряют дальнейшее превращение H_2O_2 (табл. 1). При этом введение фосфора в состав катализатора значительно ингибирует оба этих процесса. Следует отметить, что в атмосфере водорода протекает и гидрирование, и разложение H_2O . Сравнение двух побочных процессов превращения H_2O_2 (разложение и гидрирование H_2O_2) показывает, что скорость разложения H_2O_2 невелика, а основной вклад в снижение выхода H_2O_2 вносит его гидрирование. В присутствии Pd–P-катализаторов значения активности в гидрировании и разложении H_2O_2 различаются в 20–85 раз (табл. 1). Среди модифицированных фосфором систем наибольшей активностью в побочных процессах обладает Pd–0.3P/HZSM-5(толуол). Но даже он по этому показателю уступает немодифицированному образцу Pd/HZSM-5(толуол) как в гидрировании, так и в разложении H_2O_2 (табл. 1).

Необходимо обратить внимание также на следующий факт. Нанесение Pd на цеолит ZSM-5 в Н-форме благоприятствует снижению скорости разложения H₂O₂ в сравнении с Pdкатализатором, нанесенным на цеолит NaZSM-5 [16] без добавления кислотного ингибитора. Активности образцов 1% Pd/NaZSM-5 ($d_{Pd} = 34$ нм) и 0.5% Pd/NaZSM-5 ($d_{Pd} = 26$ нм) в разложении H₂O₂ в аналогичных условиях достигали 5300 и 13000 моль_{H₂O₂кг_{Pd}⁻¹ч⁻¹ соответственно [16].} Аналогичный эффект носителя HZSM-5 отмечен и для Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА). Активности катализаторов Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) (47 моль $_{H_2O_2}$ кг $_{Pd}^{-1}$ ч⁻¹) и Pd-0.3P/NaZSM-5(ДМФА) $(760 \text{ моль}_{H_2O_2} \kappa \Gamma_{Pd}^{-1} \Psi^{-1})$ в разложении H_2O_2 различались в 16 раз. Это позволяет предположить, что протоны, компенсирующие заряд цеолитного каркаса, в отсутствие неорганических кислот также стабилизируют H₂O₂, ингибируя его разложение. Вероятно поэтому, при использовании в прямом синтезе немодифицированных катализаторов Pd/NaZSM-5 [16], в отличие от Pd/HZSM-5, концентрация H_2O_2

Nº	Катализатор	Среда	Удельная скорость превращения H ₂ O ₂ , моль кг ⁻¹ ч ^{-1a}		ТО F , мин ⁻¹	
			N ₂	H ₂	N_2	H ₂
1	1%Pd/HZSM-5(толуол)	этанол	1140	14812	25	332
2		этанол + НСІб	79	3596	2	80
3	Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА)	этанол	47	4039	1	95
4		этанол + НСІб	44	2287	1	53
5	Pd-0.3P/HZSM-5(толуол)	этанол	507	11983	5	120
6		этанол + НСІб	141	4464	1	45
7	Pd-1.0P/HZSM-5(толуол)	этанол	430	8835	4	90
8		этанол + НСІб	88	5406	1	53

Таблица 1. Превращение H₂O₂ в инертной атмосфере и в водороде в присутствии Pd- и Pd-P-катализаторов*

*Условия реакции: *T* = 10°С, v(Pd) = 2 × 10⁻⁵ моль, *C*(H₂O₂) = 0.2 M, *V*(растворителя) = 50 мл.

^аУдельная скорость рассчитана через 30 мин от начала реакции.

⁶*V*(этанол) : *V*(HCl, 28 мМ) = 40 мл : 10 мл.

в реакционной системе в течение 2 ч была ниже предела обнаружения методом УФ-спектроскопии в отсутствие кислотного ингибитора.

общих положений Исхоля ИЗ катализа, наблюдаемые отличия в свойствах Pd- и Pd-P-катализаторов в прямом синтезе H₂O₂ в этаноле могут быть связаны с размером и/или реакционной способностью Pd-Р-частиц. Известно [25], что в активации молекулы водорода эффективнее металлические ансамбли с более высокой электронной плотностью на Pd. Введение же фосфора в состав Рd-частиц уменьшает электронную плотность на Pd в результате ее переноса от Pd к P [26, 27]. Появление частичного положительного заряда на палладии в Pd–P-частицах должно ослаблять активацию молекулярного водорода и разрыв связи Н–Н, необходимый для каталитического образования H₂O₂ и H₂O, и снижать хемосорбцию O2. Т.к. перенос электронной плотности от Pd к P обычно невелик, то промотирующее действие фосфора на конверсию Н₂, вероятно, связано преимущественно с изменением дисперсности Pd-катализаторов при введении элементного фосфора. Действительно, по данным ПЭМ в немодифицированных фосфором образцах Pd/HZSM-5(толуол) и Pd/HZSM-5(ДМФА) средние размеры базовых частиц равны 12.3 \pm 2.5 и 21.0 \pm 3.9 нм (рис. 3). Среднеарифметические диаметры частиц в катализаторах Pd–0.3P/HZSM-5, выделенных из ДМФА или толуола, составляют 13.5 \pm 3.5 и 4.8 \pm 1.6 нм, соответственно, (рис. 3). С ростом соотношения P : Pd от 0.3 до 1.0 средний размер частиц образца Pd–1.0P/H-ZSM-5(толуол) изменяется незначительно (5.5 \pm 1.2 нм).

В катализаторе Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) высококонтрастные палладийсодержащие частицы расположены на внешней поверхности цеолита и агрегированы в цепочки. В Pd–P-образцах (P : Pd = 0.3; 1), выделенных из толуола, они распределены на внешней поверхности цеолита более равномерно (рис. 3). Обращает внимание тот факт, что средние размеры частиц в катализаторах Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) и Pd/HZSM-5(толуол) близки. Поэтому при рассмотрении причин модифицирующего действия фосфора в дальнейшем в качестве образца сравнения использовали Pd/HZSM-5(толуол).



Рис. 3. ПЭМ-снимки катализаторов Pd/HZSM-5(толуол) (а), Pd–0.3P/HZSM-5(толуол) (б), Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) (в), Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) (г) и Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) (д).

Как следует из анализа ПЭМ-снимков, влияние на дисперсность катализаторов оказывает не только введение фосфора, но и природа растворителя (табл. 2). Более высокодисперсные системы образуются в толуоле. Этот вывод справедлив как для немодифицированных (табл. 2, строки 1, 2), так и модифицированных фосфором палладиевых образцов при одинаковом отношении P : Pd = 0.3 (табл. 2, строки 3, 4). Таким образом, одной из причин промотирующего действия фосфора на конверсию H₂ в прямом синтезе является увеличение доли поверхностных атомов Pd для катализаторов, полученных в одном растворителе.

Однако дисперсность – не единственный фактор, повышающий выход Н₂O₂. Во-первых, на это указывают близкие значения дисперсности образцов Pd/HZSM-5(толуол) И Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА), но разные концентрации Н₂О₂. Во-вторых, как отмечалось выше, наряду с конверсией Н₂ изменяется селективность прямого синтеза под действием Pd-Р-катализаторов. В-третьих, с ростом отношения P: Pd от 0.3 до 1 средний размер частиц образца Pd-nP/HZSM-5(толуол) практически не изменился, а выход H_2O_2 увеличился в ~2 раза. Кроме того, по дисперсности катализатор Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) в два раза превышает Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА), тогда как по конверсии Н₂ они соизмеримы.

Близкая конверсия H₂ в присутствии Pd—P-образцов, отличающихся дисперсностью, может быть результатом течения реакции прямого синтеза в диффузионной области в сложной трехфазной системе или меньшей реакционной способности катализатора Pd—0.3P/HZSM-5(толуол) по отношению к молекулярному водороду. Уменьшение загрузки Pd—0.3P/HZSM-5(толуол) в 2 раза не повлияло на активность в прямом синтезе, т.е. реакция протекает в кинетической области. Поэтому близость конверсии H₂ для Pd–P-катализаторов с различной дисперсностью указывает на различную реакционную способность их активных центров и/или природу и концентрацию поверхностных частиц-стабилизаторов.

Для устранения влияния дисперсности катализаторов на их свойства в прямом синтезе были рассчитаны частоты оборотов реакции (TOF). Оказалось, что TOF *накопления* H_2O_2 под действием рассматриваемых образцов имеет разные значения. По уменьшению TOF катализаторы можно расположить в ряд: Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) > Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) > Pd–0.3P/HZSM-5(толуол) \approx Pd/HZSM-5(толуол) \approx Pd/HZSM-5(ДМФА) (рис. 2).

На первый взгляд, различие частоты оборотов в накоплении H₂O₂ говорит о размерной чувствительности реакции прямого синтеза или одной или нескольких побочных реакций. Согласно литературным данным [28-31], все три побочных процесса относятся к размерно-чувствительным. Разложение Н₂O₂ наиболее интенсивно протекает на координационно ненасыщенных реберных атомах палладия, доля которых возрастает с повышением дисперсности [28-30] и шероховатости поверхности [16]. С уменьшением размера частиц Pd растет также вклад реакции окисления водорода до H₂O. Об этом свидетельствует увеличение энергии активации реакции по мере возрастания размеров кристаллитов Pd [31]. Одиночные атомы Pd не способны активировать H₂, т.е. они неактивны в прямом синтезе H₂O₂ [32]. Согласно [33], гидрирование H₂O₂, предположительно, происходит на гранях Pd(111). Т.е. для разложения H_2O_2 должен наблюдаться положительный, а для гидрирования H₂O₂ – отрицательный размерный

N⁰	Катализатор	Содержание Pd и P, мас. %		d_a, HM^a	d_s, HM^6	D, % ^B
		Pd	Р	(11511)	(11511)	
1	1%Pd/HZSM-5(ДМФА)	0.20	0	21.0 ± 3.9	21.4	4.9
2	1%Pd/HZSM-5(толуол)	0.74	0	12.3 ± 2.5	13.4	7.9
3	3%Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА)	2.78	0.19	13.5 ± 3.5	13.8	7.7
4	3%Pd-0.3P/HZSM-5(толуол)	2.77	0.19	4.8 ± 1.6	6.0	17.5
5	3%Pd-1.0P/HZSM-5(толуол)	2.83	0.59	5.5 ± 1.2	6.0	17.5

Таблица 2. Характеристика Pd- и Pd-Р-катализаторов

аd_a – среднеарифметический диаметр. ⁶d_s – среднеповерхностный диаметр. ^вD –дисперсность.

эффект. Среди побочных процессов прямого синтеза под действием палладиевых катализаторов наименьшая энергия активации в реакторе полупериодического действия характерна для реакции гидрирования H_2O_2 [10]. Из-за отрицательного размерного эффекта для уменьшения ее вклада в прямом синтезе целесообразно использовать более высокодисперсные образцы. Данный подход корректно применять к "безлигандным" кластерам Pd или содержащим один тип стабилизирующих лигандов.

Для рассмотренных Pd—P-катализаторов обнаружены иные закономерности. Во-первых, отсутствует антибатная зависимость между TOF разложения H_2O_2 и размером частиц (табл. 1 и 2). Наибольшая частота оборотов разложения H_2O_2 характерна для немодифицированного фосфором образца 1%Pd/HZSM-5(толуол) ($d = 12.3 \pm 2.5$ нм). Во-вторых, не наблюдается отрицательный размерный эффект в реакции "гидрирования" H_2O_2 (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о том, что ингибирующее действие фосфора на частоту оборотов реакций разложения и гидрирования H_2O_2 зависит не только от размера, но и от природы Pd—P-частиц и состояния поверхностного слоя.

MC ИСП, В образцах По данным Pd-Р-катализаторов, полученных при отношении P: Pd=0.3, общее соотношение P: Pd вобразцах практически одинаково и равно 0.23-0.235 (табл. 2). Т.е. наблюдаемые изменения в активности Pd-Р-частиц с начальным отношением P : Pd = 0.3 в прямом синтезе, на первый взгляд, нельзя объяснить различным содержанием в них фосфорного модификатора. В образце Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) соотношение P : Pd возрастает до 0.59. Однако фосфор может входить в состав катализаторов в различном состоянии: в виде элементного фосфора, внедряясь в кристаллическую решетку Pd, и/или окисленных форм фосфора на поверхности Pd-P-частиц [17, 34] или цеолитного носителя. По данным энергодисперсионного анализа, соотношение Р: Pd в Pd-Р-частицах в Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА), Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) И Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) составляет 0.10, 0.26 и 0.70 соответственно. Т.е. в образцах Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) и Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) общее соотношение Р: Рd имеет близкие значения, а в самих Pd-Pчастицах различается.

Несмотря на относительно большой размер базовых частиц, Pd—P-катализаторы, полученные при P : Pd, равном как 0.3, так и 1.0, рентгеноаморфны. На дифракционных кривых образцов вообще отсутствуют рефлексы в области углов отражения 35° —40°, в которой проявляются наиболее интенсивные пики Pd и фосфидов Pd. Следовательно, независимо от природы растворителя, в результате восстановления Pd(acac)₂ водородом в присутствии элементного фосфора образуются структурно неупорядоченные твердые растворы фосфора в палладии, в которых размер бездефектной области меньше 2.5—3.0 нм [35].

Данные РФА согласуются с результатами исследования катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). На снимках ПЭМ ВР область упорядочения в Pd—P-частицах не превышала 2.0 нм для Pd—0.3P/HZSM-5(ДМФА) и 0.7 нм для Pd—0.3P/HZSM-5(Толуол) (рис. 4). На снимках ПЭМ ВР образца Pd—1.0P/HZSM-5(толуол) вообще сложно выделить области упорядочивания.

Таким образом, общей характеристикой Pd–P-катализаторов, нанесенных на цеолит HZSM-5, является их структурная неупорядоченность в результате образования твердых растворов фосфора в палладии.

Ранее на примере катализатора Pd/TiO2 авторами [36] было установлено, что в условиях прямого синтеза Pd находится в восстановленном состоянии, а при отношении $H_2: O_2 > 1$ он присутствует в виде смеси а- и β-гидридных фаз (PdH_{x}) . Избыток водорода в фазе β -PdH_x способствует образованию Н₂О вместо Н₂О₂ [36]. С одной стороны, "неселективный" водород в β-PdH_r снижает селективность прямого синтеза. С другой стороны, для гидрида палладия характерна меньшая теплота адсорбции/десорбции H₂O₂ [33]. Это должно благоприятствовать росту селективности из-за уменьшения вклада разложения H₂O₂. Т.к. растворимость водорода в твердых растворах фосфора в Pd меньше, чем в Pd, и она падает с увеличением концентрации фосфора [37], то можно полагать, что снижение концентрации "неселективного" водорода является одной из причин промотирующего действия фосфора. Однако общее содержание фосфора в образцах Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) и Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) близкое (табл. 2), а по селективности они различаются (рис. 1б). Следовательно, действуют и другие факторы. Ранее методами РФЭС и ГЖХ было показано, что растворитель, в котором проведен синтез катализаторов, влияет на природу



Рис. 4. ПЭМ-снимки высокого разрешения катализаторов Pd–0.3P/HZSM5(толуол) (а), Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) (б), Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) (в).

стабилизирующих лигандов Pd—P-наночастиц, формирующихся в коллоидных растворах [26], а отношение Pd⁰ : Pd⁺ [27]. В среде ДМФА в результате протекания реакций (XI), (XII) образуются дигидро- и гидрофосфаты (фосфиты) диметиламмония [27], которые адсорбируются на поверхности Pd—P-частиц. По данным РФЭС, в поверхностном слое Pd—P-частиц, сформированных в ДМФА (P : Pd = 0.3), отношение P : Pd равно 0.5 [38]. Среди трех поверхностных химических форм фосфора преобладают окисленные формы: дигидро- и гидрофосфаты (фосфиты)

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

диметиламмония; на долю элементного фосфора приходилось не более 2.4%. Из двух химических форм Pd (Pd⁰ (E_{cB} (Pd3 $d_{5/2}$) = 334.5 эB)) и Pd^{δ+} (E_{cB} (Pd3 $d_{5/2}$) = 336.3 эB)) на поверхности частиц преобладала первая – Pd⁰ (55%).

Рd—Р-частицы, выделенные из толуола, методом РФЭС не исследовали, но, учитывая данные ЯМР- и УФ-спектроскопии редокс-процесса между Рd(acac)₂ и P₄ в толуоле или бензоле (уравнения (VII), (VIII)) [22], логично предположить присутствие в поверхностном слое окисленных форм фосфора в виде фосфорной и фосфористой кислот. Согласно [39], по стабилизирую-

щей способности нанокластеров металлов ионы и молекулы образуют ряд: $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{9-} \approx [(P_2W_{15}Nb_3O_{61})_2O]^{16-} > HPO_4^{2-} > H_2PO_4^{-} > H_3PO_4.$

Значительное подавление разложения Н₂O₂ под действием палладиевых катализаторов, модифицированных фосфором, позволяет полагать, что ионы HPO₄²⁻ и H₂PO₄⁻ или мо-лекулы фосфорных кислот адсорбируются преимущественно на реберных атомах Pd-образцов Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА),Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) и Pd-1.0P/HZSM-5(толуол), соответственно. Более высокая адсорбционная способность ионов HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^{-}$, чем молекул фосфорных кислот, вероятно, ответственна за наименьшую частоту оборотов реакции разложения Н₂O₂ в присутствии катализатора Рd-0.3Р/HZSM-5(ДМФА) в сравнении с образцом Pd-0.3P/HZSM-5(толуол). С ростом отношения P : Pd увеличивается поверхностная концентрация окисленных форм фосфора на поверхности частиц катализатора [17]. Это благоприятствует дальнейшему ингибированию и уменьшению вклада реакций разложения и гидрирования Н₂О₂ (табл. 1).

Таким образом, промотирующее действие фосфора на свойства Pd-катализаторов в прямом синтезе H_2O_2 вызвано повышением их дисперсности и сокращением вклада побочных процессов как в результате снижения количества "неселективного" водорода в твердых растворах фосфора в палладии, так и адсорбции анионов и молекул фосфорных кислот на Pd—P-частицах (табл. 1, 2). Однако, несмотря на значительный промотирующий эффект фосфора, содержание образующегося H_2O_2 в ходе прямого синтеза в этанольной среде невелико. Оно не превышает 4 ммоль/л через 3 ч от начала реакции. Для промышленного применения прямого синтеза необходимо достичь концентрации H_2O_2 не менее 1 мас. % [9, 40].

В большинстве случаев тестирование моноили биметаллических катализаторов, содержащих различные промоторы, в прямом синтезе H_2O_2 осуществляют с добавлением модификаторов среды — неорганических кислот и галогенидов щелочных металлов — или в среде сжиженного CO₂ [9, 40]. Поэтому дополнительно были выполнены эксперименты в присутствии кислотного ингибитора.

Проведение прямого синтеза в среде этанол (40 мл)—водный раствор HCl (28 мМ, 10 мл) вызывает значительные изменения. Выход H₂O₂ в кислой среде под действием Pd—P-катализаторов возрастает в ~2.5 раза в сравнении с реакцией в этаноле (рис. 1, кривые 1-3, рис. 5, кривые 1-3). Активность немодифицированных образцов Pd/HZSM-5(ДМФА) и Pd/HZSM-5(толуол) в накоплении H₂O₂ увеличивается более значительно.

Среди всех протестированных катализаторов наибольшую активность в накоплении H_2O_2 вновь проявляет образец Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) (рис. 2). По активности накопления H_2O_2 вмягких условиях Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) превосходит такие катализаторы как Pd/XC-72 ($d_{Pd} = 4.7$ нм, a = 129 моль кг⁻¹ч⁻¹; S = 74%; модификатор – 28 мМ HCl) [41], Pd₂Sn/TiO₂ ($d_{Pd} = 13.4$ нм, a = 60.8 моль кг⁻¹ч⁻¹; S = 80.7%, P = 1 бар) [42], 1%Pd/AC (d = 5.4 нм, a = 62 моль кг⁻¹ч⁻¹, S = 66%, модификатор – 1 мл 10% H₂SO₄, 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd–5%Ce/AC (d = 3.2 нм, a = 89 моль кг⁻¹ч⁻¹, S = 69%, модификатор – 1 мл 10% H₂SO₄, 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd–5% Се/AC (d = 3.2 нм, a = 89 моль кг⁻¹ч⁻¹, S = 69%, модификатор – 1 мл 10% H₂SO₄, 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd–5% Се/AC (d = 3.2 нм, a = 89 моль кг⁻¹ч⁻¹, S = 69%, модификатор – 1 мл 10% H₂SO₄, 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd–5% Се/AC (d = 3.2 нм, a = 89 моль кг⁻¹ч⁻¹, S = 69%, модификатор – 1 мл 10% H₂SO₄, 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd–5% Се/AC (d = 3.2 нм, a = 89 моль кг⁻¹ч⁻¹, S = 69%, модификатор – 1 мл 10% H₂SO₄, 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd–5% Се/AC (d = 3.2 нм, a = 89 моль кг⁻¹ч⁻¹, S = 69%, модификатор – 1 мл 10% H₂SO₄, 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd–5% Се/AC (d = 3.2 нм, a = 89 моль кг⁻¹ч⁻¹, S = 69%, модификатор – 1 мл 10% H₂SO₄, 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd-5% Се/AC (d = 3.2 нм, d = 89 моль кг⁻¹ч⁻¹, S = 69%, модификатор – 1 мл 10% H₂SO₄, 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd-5% Се/AC (d = 3.2 нм, d = 80 моль кг⁻¹ч⁻¹, S = 69%, модификатор – 1 мл 10% H₂SO₄, 1 мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd-5% Се/AC (d = 3.2 нм, d = 80 моль кл⁻¹ч⁻¹ мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd-5% Се/AC (d = 3.2 нм, d = 80 моль кл⁻¹ч⁻¹ мл 0.1 моль/л KBr) [43], 1%Pd-5% Се/AC (d = 3.2 нм, d = 80



Рис. 5. Кинетические кривые накопления H_2O_2 (a), изменения селективности по H_2O_2 (б) и конверсии H_2 (в) в мягких условиях в присутствии катализаторов Pd–1.0P/HZSM-5(толуол) (1), Pd–0.3P/HZSM-5(толуол) (2), Pd–0.3P/HZSM-5(ДМФА) (3), Pd/HZSM-5(толуол) (4), Pd/HZSM-5(ДМФА) (5). Условия процесс: v(Pd) = 5 × 10⁻⁶ моль, $T = 10^{\circ}$ С, P = 1 атм, растворитель – этанол (40 мл) : раствор HCl (10 мл). Селективность в присутствии катализатора Pd/HZSM-5(ДМФА) не рассчитывали из-за низкой конверсии водорода.

0.5% Pd-0.5% Au/TiO₂(*a*=85молькг⁻¹ч⁻¹, *S*=54%, наибольши

P = 40 бар, модификатор — CO₂) [44]), хотя и уступает им по селективности (рис. 2, 5).

Следует отметить, что в кислой среде, так же как и в этаноле, на свойства Pd-катализаторов в прямом синтезе влияет природа катиона носителя ZSM-5. Эта зависимость наиболее значима для немодифицированных образцов. Для близких по дисперсности Pd-катализаторов: Pd/HZSM-5 (D = 4.9%) и Pd/NaZSM-5(ДМФА) (*D* = 2.4% для 1 мас. % Рd и 3.4% для 0.5 мас. % Pd) значения активности в накоплении Н₂O₂ в одинаковых условиях составляют 77 и 0.1 моль кг⁻¹ ч⁻¹ соответственно. По активности Pd-P-образцы в прямом синтезе в кислой среде различаются в меньшей степени. Сравнение же частоты оборотов накопления H₂O₂ в кислой среде для различных катализаторов показывает, что кислотный ингибитор частично нивелирует действие фосфорного модификатора (рис. 2).

Согласно полученным данным, кислота оказывает промотирующее действие на селективность, но значительно снижает конверсию Н₂. Двукратное падение конверсии H₂ с одновременным ростом селективности образования H₂O₂ указывает на конкурентную адсорбцию галогенид-иона и водорода на одних и тех же активных центрах Pd- и Pd-Р-катализаторов. Увеличение селективности реакции прямого синтеза Н₂О₂ в присутствии HCl свидетельствует об уменьшении вклада побочных процессов (рис. 1, 5). Из двух протестированных побочных реакций (гидрирование и разложение) основной вклад в снижение концентрации H₂O₂ в кислой среде, так же как и в нейтральной, вносит гидрирование H₂O₂ (табл. 1). Модельными экспериментами было показано, что разложение H₂O₂ под действием Pd и Pd-P-катализаторов в присутствии кислотного модификатора среды подавляется практически полностью (табл. 1). Активность Pd–P-катализаторов в гидрировании H_2O_2 в кислой среде уменьшается в среднем в 1.6-2.8 раза (табл. 1). Обращает внимание тот факт, что значения частоты оборотов реакции гидрирования под действием катализаторов Pd *n*P/HZSM-5(толуол) при *n* = 0.3 и 1.0 равны, дисперсности – одинаковые, а концентрации Н₂О₂ отличаются. Это позволяет констатировать, что с ростом содержания фосфора в составе Pd-Pчастиц снижается вклад третьей реакции – окисления H_2 до H_2O . Поэтому выход H_2O_2 под действием Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) в присутствии HCl среди протестированных катализаторов наибольший. К аналогичному выводу приводит сравнение TOF побочных процессов с использованием катализаторов Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) и Pd-0.3P/HZSM-5(ДМФА) (табл. 1, строки 4, 10).

Для ингибирования побочной реакции окисления Н₂ до H₂O необходимо подавить хемосорбцию О₂. Обратное донирование электронов на π*-орбиталь молекулы кислорода, приводящее к диссоциативной адсорбции молекулы O_2 , более характерно для Pd^0 , чем для электронодефицитной формы палладия [9]. С ростом отношения P : Pd увеличивается содержание элементного фосфора в Pd-Р-частицах. Как отмечалось выше, по данным энергодисперсионного анализа соотношение Р: Рd в Pd-Р-частицах в катализаторах Pd-0.3P/HZSM-5(толуол) и Pd-1.0P/HZSM-5(толуол) возрастает от 0.26 до 0.70 соответственно. Как следствие, соотношение Pd^0 : $Pd^{\delta+}$ должно изменяться в сторону Рd^{δ+}. На наш взгляд, это является еще одной причиной промотирующего действия фосфора в прямом синтезе Н₂О₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства катализаторов Pd-nP/HZSM-5 в прямом синтезе H_2O_2 и двух побочных реакциях: разложении и гидрировании H₂O₂. Показано, что на выход H₂O₂ в мягких условиях ($T = 10^{\circ}$ С, P = 1 атм) влияет содержание элементного фосфора в катализаторе, наличие кислотного модификатора среды, природа растворителя, в котором проведен синтез катализатора, и носителя. Промотирующее действие фосфора на выход Н2О2 в среде этанола обусловлено повышением дисперсности катализаторов, приводящей к росту конверсии H₂, и снижением вклада побочных реакций. Из двух протестированных побочных реакций (гидрирование и разложение H₂O₂) основной вклад в уменьшение выхода H₂O₂ вносит его гидрирование. Показано, что применение цеолитного носителя ZSM-5 в Н-форме также замедляет побочный процесс разложения H₂O₂. Введение кислотного модификатора среды (HCl) практически полностью подавляет разложение H2O2 и дополнительно снижает скорость гидрирования H₂O₂ в 1.6–2.8 раза. С ростом содержания элементного фосфора в Pd-Р-частицах, предположительно из-за увеличения доли электронодефицитной формы палладия, уменьшается вклад окисления H_2 до H_2O . По активности предложенные катализаторы не только не уступают, но и превосходят ряд известных Pd-катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено с использованием оборудования центров коллективного пользования: ЦКП АО ИГУ, "Байкальский центр нанотехнологий" ИРНИТУ (электронный микроскоп Теспаі G2), ЦКП Изотопно-геохимических исследований (масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT 2). Цеолит HZSM-5 предоставлен к.х.н. Скорниковой С.А.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Brehm J., Lewis R.J., Morgan D.J., Davies T.E., Hutchings G.J. // Catal. Lett. 2022. V. 152. P. 254.
- Menegazzo F., Signoretto M., Ghedini E., Strukul G. // Catalysts. 2019. V. 9. № 3. P. 251.
- Blanco-Brieva G., Desmedt F., Miquel P., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 796.
- Ranganathan S., Sieber V. // Catalysts. 2018. V. 8. № 9. P. 379.
- Мухортова Л.И., Ефимов Ю.Т., Глушков И.В., Константинова. Т.Г. Химия и технология пероксида водорода: учебное пособие. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2020. 104 с.
- Liang J., Wang F., Li W., Zhang J., Guo C.-L. // Mol. Catal. 2022. V. 524. 112264.
- Lewis R.J., Koy M., Macino M., Das M., Carter J.H., Morgan D.J., Davies T.E., Ernst J.B., Freakley S.J., Glorius F., Hutchings G.J. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 15431.
- 8. *Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro G. //* Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. № 42. P. 6962.
- Lewis J., Hutchings G.J. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 298.
- Gemo B.N., Salmi T., Biasi P. // React. Chem. Eng. 2016. V. 1. P. 300.
- Barnes A., Lewis R.J., Morgan D.J., Davies T.E., Hutchings G.J. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. P. 1986.
- 12. *Han G.-H., Lee S.-H., Hwang S.-Y., Lee K.-Y.* // Adv. Energy Mater. 2021. 2003121.
- 13. *Liu Y., McCue A.J., Li D. //* ACS Catal. 2021. V. 11. P. 9102.
- 14. Ван Я., Нуждин А.Л., Шаманаев И.В., Бухтиярова Г.А. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 6. С. 743.

- 15. Журенок А.В., Марковская Д.В., Потапенко К.О., Черепанова С.В., Сараев А.А., Герасимов Е.Ю., Козлова Е.А. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 294.
- Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Milenkaya E.A., Kornaukhova T.A., Schmidt F.K. // Appl. Catal. A: Gen. 2023. V. 664. 119330.
- 17. Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Лихацкий М.Н., Миленькая Е.А., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 6. С. 749. (Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Likhatski M.N., Milenkaya E.A., Kornaukhova T.A., Schmidt F.K. // Kinet. Catal.2023. V. 64. No. 6. P. 804.)
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 572 с. (Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. New-York: Wiley & Sons, 1972.)
- 19. Armarego W.L.F., Christina L.L.C. Purification of laboratory chemicals. 6th Edition. Elsevier, 2009. 760 p.
- 20. *Matthews J.C., Nashua N.H., Wood L.L.* USA Patent 3,474,464, 1969.
- 21. Sandri F., Danieli M., Zecca M., Centomo P. // Chem-CatChem. 2021. V. 13. P. 2653.
- Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ.
 2010. Т. 51. № 1. С. 47. (Belykh L.B., Skripov N.I., Belonogova, L.N., Umanets, V.A., Schmidt F.K. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. No. 1. P. 42.)
- Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Рыжкович Е.Н., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 739. (Skripov N.I., Belykh L.B., Belonogova, L.N., Umanets, V.A., Ryzhkovich E.N., Schmidt F.K. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. No. 5. P. 714.)
- Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Белоногова Л.Н., Рохин А.В., Шмидт Ф.К. // ЖОХ. 2009. Т. 79. № 1. С. 94. (Belykh L.B., Skripov N.I., Belonogova, L.N., Rokhin A.V., Schmidt F.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. No. 1. P. 92.)
- Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи химии. 2009.
 Т. 78. № 3. С. 248. (Nikolaev S.A., Zanaveskin L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zanaveskin K.L. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. P. 231.)
- Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л., Романченко А.С., Гвоздовская К.Л., Санжиева С.Б., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 788. (Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Skripov N.I., Akimov V.V., Tauson V.L., Romanchenko A.S., Gvozdovskaya K.L., Sanzhieva S.B., Shmidt F.K. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. No. 6. P. 808.)
- Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Шмидт Ф.К. // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 9. С. 1454. (Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Schmidt F.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. No. 9. P. 2022.)

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

- Shi Y., Elnabawy A.O., Gilroy K.D., Hood Z.D., Chen R., Wang C., Mavrikakis M., Xia Y. // ChemCatChem. 2022. V. 14. № 16. e202200475.
- Cao K., Yang H., Bai S., Xu Y., Yang C., Wu Y., Xie M., Cheng T., Shao Q., Huang X. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 1106.
- Jeong H.E., Kim S., Seo M.-G., Lee D.-W., Lee K.-Y. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 420. P. 88.
- Wilson N.M., Flaherty D.W. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 574.
- 32. Tian P., Ouyang L., Xu X., Ao C., Xu X., Si R., Shen X., Lin M., Xu J., Han Y.-F. // J. Catal. 2017. V. 349. P. 30.
- Chen L., Medlin J.W., Gronbeck H. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 2735.
- Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 44. P. 4586.
- Clausen B.S., Topsoe H., Frahm R. // Adv. Catal. 1998. V. 42. P. 315.
- Deschner B.J., Doronkin D.E., Sheppard T.L., Zimina A., Grunwaldt A., Dittmeyer R. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 3451.

- 37. Flanagan B.T.B., Biehl G.E., Clewley J.D., Kundqvist S., Anderson Y. // J.C.S. Faraday I. 1980. V. 76. P. 196.
- Белых Л.Б., Скрипов Н.И, Акимов В.В., Таусон В.Л., Степанова Т.П., Шмидт Ф.К. // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 12. С. 1974. (Belykh L.B., Skripov N.I., Akimov V.V., Tauson V.L., Stepanova T.P., Schmidt F.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. No. 12. P. 2260.)
- Ott L.S., Finke R.G. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 1075.
- 40. *Han G.-H., Lee S.-H., Hwang S.-Y., Lee K.-Y.* // Adv. Energy Mater. 2021. 2003121.
- Hu B., Deng W., Li R., Zhang Q., Wang Y., Delplanque-Janssens F., Paul F., Desmedt F., Miquel P. // J. Catal. 2014. V. 319. P. 15.
- 42. Zhang J., Shao Q., Zhang Y., Bai S., Feng Y., Huang X.// Small. 2018. V. 14. 1703990.
- 43. *Liang W., Fu J., Chen H., Zhang X., Deng G. //* Mater. Lett. 2021. V. 283. 128857.
- 44. Richards T., Lewis R.J., Morgan D.J., Hutchings G.J. // Catal. Lett. 2023. V. 153. P. 32.

Properties of Palladium-Phosphorus Catalysts Supported on HZSM-5 Zeolite in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide

L. B. Belykh^{1, *}, N. I. Skripov¹, E. A. Milenkaya¹,

T. A. Kornaukhova¹, T. P. Sterenchuk¹, Yu. K. Stepanova¹, F. K. Schmidt¹

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

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

The properties of Pd/HZSM-5 and Pd–nP/HZSM-5 catalysts in direct synthesis and side processes of decomposition and hydrogenation of H₂O₂ under mild conditions in ethanol and aqueous-ethanol medium in the presence of an acid inhibitor were studied. Using HR-TEM, XRD and ICP MS methods, it was shown that as a result of modification with phosphorus, X-ray amorphous highly dispersed systems are formed, which represent structurally disordered solid solutions of phosphorus in palladium. The main reasons for the promoting effect of phosphorus on the yield of H₂O₂ are considered. It has been established that, along with phosphorus and acid modifiers, the use of a zeolite support in the H-form favors the inhibition of the side process of H₂O₂ decomposition.

Keywords: direct synthesis of H_2O_2 , decomposition, hydrogenation, palladium, phosphorus, XRD, TEM

УДК 547:546.98:541.128

СПОСОБ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОНКУРЕНТНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

© 2024 г. А. А. Курохтина^{*a*}, Е. В. Ларина^{*a*}, Н. А. Лагода^{*a*}, А. Ф. Шмидт^{*a*}, *

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

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

Поступила в редакцию 08.11.2023 г. После доработки 14.11.2023 г. Принята к публикации 16.11.2023 г.

В настоящей работе показано, что для наглядной визуализации динамики изменений катализатора в условиях сложного каталитического процесса может быть использована величина относительной реакционной способности, оцениваемая в условиях конкуренции нескольких однотипных субстратов. Принципиальное преимущество предлагаемого подхода заключается в возможности осуществления мониторинга состояния активного катализатора на всем протяжении каталитического процесса без процедуры дифференцирования кинетических данных о концентрациях веществ-участников реакции.

Ключевые слова: катализ, механизм, палладий, конкурирующие реакции **DOI:** 10.31857/S0453881124020071, **EDN:** DWRCDF

ВВЕДЕНИЕ

Установление роли различных соединений катализатора, формирующихся в ходе многомаршрутных каталитических реакций [1], представляет собой трудоемкую задачу, которая зачастую не имеет однозначного решения. Сложность различения активных и неактивных, т.е. находящихся за пределами основного каталитического цикла, форм катализатора обусловлена постоянно протекающими в ходе процесса взаимопреврашениями этих форм [2]. Наиболее распространенным в литературе подходом к установлению природы каталитически активных соединений в настоящее время можно считать использование одного или комбинации нескольких физико-химических методов исследования, позволяющих отслеживать изменение количества той или иной формы катализатора в результате каталитической реакции (ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопия, ICP-MS, электронная микроскопия, рентгеновские методы и т.д.) с одновременной фиксацией каталитической активности [3-8].

Поскольку сам по себе факт присутствия в реакционной системе того или иного соединения катализатора недостаточен для формулировки вывода о его роли в катализе, такая задача может быть решена с помощью одновременного отслеживания закономерностей изменения количества наблюдаемой формы катализатора и концентраций превращающихся субстратов и/или образующихся продуктов реакции во времени [9, 10]. Этот вариант экспериментальных процедур существенно более трудоемок, что является основным ограничивающим фактором такого рода исследований, которые, тем не менее, присутствуют в научной литературе [8, 11-13]. Ранее для решения задачи установления природы истинного катализатора сложных реакций нами был предложен метод анализа закономерностей дифференциальной селективности по так называемым фазовым траекториям [14, 15], которые представляют собой зависимости выходов продуктов двух конкурирующих или параллельных реакций друг от друга. Наклон фазовой траектории в любой точке является отношением скоростей этих конкурирующих или параллельных реакций, которое однозначно характеризует ве-

Сокращения и обозначения: ДМФА – *N*,*N*-диметилформамид, NMP – *N*-метилпирролидон.

личину дифференциальной селективности катализатора [14, 15]. Принципиально важно, что метод не требует дифференциальных кинетических данных о скоростях реакций. Таким образом, сравнительное исследование дифференциальной селективности по фазовым траекториям реакции при варьировании условий ее проведения дает информацию о характере влияния изменившихся параметров на состояние активной формы катализатора. Более того, в зависимости от сложности так называемого узла сопряжения конкурирующих или параллельных реакций [1, 16], в котором определяется селективность, анализ формы фазовой траектории реакции с помощью линейного регрессионного анализа или методов численного интегрирования (подробно см. в [15, 17]) может быть использован для отслеживания трансформации каталитической системы по мере развития процесса. Для решения задачи визуализации эволюционных изменений активного катализатора в ходе реакции можно применить иной подход, сущность которого заключается в определении временных закономерностей относительной реакционной способности однотипных конкурирующих субстратов. В настоящей работе мы попытались продемонстрировать возможности и преимущества предлагаемого подхода с анализом относительной реакционной способности субстратов для отслеживания динамических превращений активного катализатора в ходе развития каталитического процесса, используя в качестве объектов исследования реакции кросс-сочетания арилгалогенидов с арилборными производными (реакция Сузуки-Мияуры) [18] и алкенами (реакция Мицороки-Хека) [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили без применения инертной атмосферы. Отбираемые пробы реакционной смеси анализировали на газожидкостном хроматографе Кристалл 5000.2 ("Хроматэк", Россия, ДИП, колонка HP-5 15 м) и хромато-масс-спектрометре GC-MS QP-2010 Ultra ("Shimadzu", Япония) с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации – 70 эВ, колонка GsBP-5MS размером 0.25 мкм × 0.25 мм × 30 м, газ-носитель – гелий) с программированным нагревом от 110 до 250°С. Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05). Значения аналитических выходов продуктов находили методом внутреннего стандарта (нафталин) с применением факторов отклика, определяемых по аутентичным образцам. Материальный баланс реакции рассчитывали в каждой пробе реакционной смеси с учетом количества израсходовавшихся субстратов и образовавшихся в результате реакции целевых продуктов. Отклонения баланса от теоретического значения не превышали 5%.

Для оценки воспроизводимости каждый эксперимент выполняли 3 раза. Математическую обработку кинетических данных и построение зависимостей относительной реакционной способности конкурирующих субстратов от степени превращения осуществляли с помощью средств программы "Microsoft Excel 2007" [20].

Приготовление катализаторов

Для получения 4% Pd/C к 20 мл толуола добавляли 1 г углеродного материала ("Сибунит" [21], фракция 0.2–0.25 мм) и ацетат палладия в количестве, соответствующем 4 мас. % Pd (0.09 г). Перемешивали в течение 30 мин при температуре 90–99°С. Полноту адсорбции ацетата палладия углем контролировали по интенсивности поглощения в растворе при 300 нм. Для формирования на поверхности угля наноразмерных частиц металлического палладия к раствору добавляли 0.04 мл муравьиной кислоты и перемешивали еще 20 мин. Полученный катализатор отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме.

Pd/Al₂O₃ получали по аналогичной методике.

Каталитические эксперименты

В конкурентной реакции Сузуки-Мияуры конкурирующие бромбензол и 4-бромацетофенон (по 5 ммоль каждого) и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (1 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 5 мл *N*,*N*-диметилформамида (ДМФА). Полученный раствор вводили в стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитным мешальником, содержащий фенилборную кислоту (5 ммоль), ацетат натрия (6.5 ммоль) в качестве основания и палладиевый предшественник катализатора (0.008-0.08 ммоль). Реакцию начинали, помещая реактор в предварительно нагретую до 140°С масляную баню при перемешивании (480 об/мин). Пробы реакционной смеси периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Для хроматографического анализа 100 мкл пробы реакционного раствора экстрагировали 100 мкл хлороформа. Продолжительность реакции составляла 3–7 ч.

В качестве палладиевого предшественника катализатора использовали: PdCl₂, Pd/C, Pd/Al₂O₃.

В конкурентной реакции Мицороки-Хека конкурирующие 4-хлорацетофенон и 1,4-дихлорбензол (по 5 ммоль каждого) и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (0.5 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 2.5 мл *N*-метилпирролидона (NMP). Полученный раствор вводили в стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитным мешальником, содержащий н-бутилакрилат (0.625 ммоль), ацетат натрия (3.25 ммоль) в качестве основания, NBu₄Br (2.5 г) и палладиевый предшественник катализатора (0.006-0.015 ммоль). Реакцию начинали, помещая реактор в предварительно нагретую до 140°С масляную баню при перемешивании (480 об/мин). Пробы реакционной смеси периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Для хроматографического анализа 100 мкл пробы реакционного раствора экстрагировали 100 мкл смеси толуол/вода (1/1). Продолжительность реакции составляла 1-2 ч.

В качестве палладиевого предшественника катализатора использовали: $PdCl_2$, $Pd(OAc)_2$, Pd/C, Pd/Al_2O_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Различные варианты метода конкурирующих реакций достаточно часто применяются в кинетических исследованиях сложных каталитических процессов. Основное преимущество конкурентного варианта исследований — возможность оценки в некотором виде дифференциальной селективности катализатора, которая, в отличие от каталитической активности (скорости реакции), не подвержена влиянию его превращений за пределами каталитического цикла (формирование, дезактивация/отравление, повторная реактивация). Поскольку протекание таких превращений — это неотъемлемая часть подавляющего большинства каталитических процессов [2, 3, 22–28], при планировании исследования и/или интерпретации получаемых данных оптимальным является применение методов, результаты которых не зависят от изменяющейся концентрации каталитически активных соединений. Использование близких по свойствам конкурирующих за общий катализатор субстратов удовлетворяет этому условию, поскольку позволяет перейти от оценки активности катализатора к оценке его селективности. Кроме того, такой вариант значительно упрощает интерпретацию результатов по сравнению с "неконкурентными" экспериментами, поскольку, в отличие от каталитической активности, определяемой всей совокупностью последовательно-параллельных стадий каталитической реакции, величина селективности характеризует свойства так называемого узла сопряжения конкурентной реакции [1, 16], образованного значительно меньшим числом элементарных стадий.

Одним из типичных вариантов применения конкурентных экспериментов в исследованиях каталитических процессов является установление параметров гамметовских зависимостей. описывающих чувствительность относительной реакционной способности конкурирующих субстратов к природе их заместителей. Чаще всего в этом случае оцениваются величины эффективных констант скоростей превращения конкурирующих субстратов путем определения средних (или, значительно реже, начальных [26, 29]) скоростей их расходования или накопления соответствующих продуктов за конечный промежуток времени [30, 31]. Очевидно, что в таком случае результаты оценки относительных реакционных способностей становятся зависимыми от особенностей кинетики реакции (периоды автоускорения, процессы дезактивации, приводящие к падению скорости реакции и т.д.). Кроме того, определение скоростей требует процедуры дифференцирования интегральных кинетических данных о количествах субстратов или продуктов в различные моменты времени, что также может стать источником дополнительных ошибок. На наш взгляд, возможен иной подход к оценке относительных реакционных способностей конкурирующих субстратов, позволяющий избежать упомянутых сложностей. В том случае, если скорость стадии взаимодействия субстрата с катализатором, входящей в узел сопряжения конкурентной реакции, имеет первые порядки по концентрациям субстрата и катализатора, для произвольного момента времени будет справедливо уравнение:

$$r_{S_{1}}(t) = \frac{dC_{S_{1}}}{dt} = k_{app(S_{1})}C_{S_{1}}(t)C_{Cat}(t), \quad (1)$$

где $k_{app(S_1)}$ — эффективная константа скорости превращения субстрата S_1 в продукт реакции, $C_{S_1}(t)$ и $C_{Cat}(t)$ — концентрации субстрата S_1 и катализатора Cat в момент времени *t*.

1

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

В случае реакции пары конкурирующих субстратов S_1 и S_2 отношение скоростей их превращения на общем катализаторе Cat в узле сопряжения двух реакций может быть найдено следующим образом:

$$\frac{r_{S_{2}}(t)}{r_{S_{1}}(t)} = \frac{dC_{S_{2}}}{dC_{S_{1}}} =$$

$$= \frac{k_{app(S_{2})}C_{S_{2}}(t)C_{Cat}(t)}{k_{app(S_{1})}C_{S_{1}}(t)C_{Cat}(t)} = \frac{k_{app(S_{2})}C_{S_{2}}(t)}{k_{app(S_{1})}C_{S_{1}}(t)}.$$
(2)

Отсюда:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{S}_{2}}}{C_{\mathrm{S}_{2}}(t)} = \frac{k_{\mathrm{app}(\mathrm{S}_{2})}\mathrm{d}C_{\mathrm{S}_{1}}}{k_{\mathrm{app}(\mathrm{S}_{1})}C_{\mathrm{S}_{1}}(t)}.$$
(3)

Интегрирование уравнения (3) приводит к получению уравнения (4):

$$\ln \frac{C_{S_2}(t)}{C_{S_2}(0)} = \frac{k_{app(S_2)}}{k_{app(S_1)}} \ln \frac{C_{S_1}(t)}{C_{S_1}(0)},$$
(4)

где $C_{S_1}(t)$ и $C_{S_2}(t)$ – концентрации конкурирующих субстратов S_1 и S_2 в момент времени t, $C_{S_1}(0)$ и $C_{S_2}(0)$ – концентрации этих субстратов в начальный момент времени.

В таком случае отношение эффективных констант скоростей превращения конкурирующих субстратов, т.е. их относительная реакционная способность, будет выглядеть как:

$$\frac{k_{\text{app}(S_2)}}{k_{\text{app}(S_1)}} = k_{\text{rel}} = \frac{\ln \frac{C_{S_2}(t)}{C_{S_2}(0)}}{\ln \frac{C_{S_1}(t)}{C_{S_1}(0)}},$$
(5)

где $k_{\rm rel}$ — относительная реакционная способность конкурирующих субстратов S₂ и S₁.

Находимое по уравнению (5) значение относительной реакционной способности k_{rel} характеризует свойства селективностьопределяющих стадий, которые, в свою очередь, определяются свойствами общего для конкурирующих субстратов интермедиата каталитического цикла Cat. При этом, как следует из уравнения (5), для оценки k_{rel} в данный момент реакции *t* требуется лишь знание интегральных кинетических данных о концентрациях конкурирующих субстратов в этот момент времени. В том случае, если более удобным для конкретных условий конку-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

рентной реакции является фиксирование не текущих концентраций конкурирующих субстратов $C_{S_i}(t)$, а концентраций образующихся из них продуктов, можно перейти к этим величинам через количество субстрата, израсходовавшегося на образование продуктов Р к моменту времени *t*:

$$\Delta C_{\mathbf{S}_{1}}(t) = C_{\mathbf{S}_{1}}(0) - C_{\mathbf{S}_{1}}(t) = C_{\mathbf{P}_{1}}(t), \quad (6)$$

где $C_{\mathbf{P}_{1}}(t)$ — суммарная концентрация продукта(ов) превращения субстрата S_{1} к моменту времени *t*.

В таком случае можно преобразовать уравнение (5) как:

$$k_{\rm rel} = \frac{\ln \frac{C_{\rm S_2}(0) - C_{\rm P_2}(t)}{C_{\rm S_2}(0)}}{\ln \frac{C_{\rm S_1}(0) - C_{\rm P_1}(t)}{C_{\rm S_1}(0)}}.$$
(7)

Из вида уравнений (5) и (7) следует, что относительная реакционная способность k_{rel} может рассматриваться, с одной стороны, как функция времени, а с другой –меняющихся в ходе реакции концентраций конкурирующих субстратов и/или образующихся из них продуктов. При этом, поскольку величина k_{rel} определяется свойствами селективностьопределяющих стадий, в том числе природой общего для конкурирующих субстратов интермедиата каталитического цикла. изменение этой величины в ходе развития реакции означает изменение природы этого общего интермедиата. Кроме того, сравнительное исследование закономерностей $k_{\rm rel}$ в ходе конкурирующих реакций, отличающихся условиями их проведения, может быть использовано для оценки влияния варьируемых условий на состояние каталитически активных соединений, ответственных за превращение конкурирующих субстратов. Важно отметить, что чувствительность наблюдаемых кинетических закономерностей (величины максимальной и/или средней скорости, продолжительности периода автоускорения, времени активной работы катализатора и т.д.) к условиям реакции может быть обусловлена изменением количества активного катализатора при сохранении его природы. В таком случае значение $k_{\rm rel}$ также должно оставаться постоянным. Таким образом, изменение $k_{\rm rel}$ при варьировании условий протекания процесса является однозначным индикатором трансформации каталитически активного центра. Для того чтобы нивелировать возможные различия

в кинетических параметрах, обусловленные нестационарностью концентрации (не природы) каталитически активных частиц, сравнение закономерностей k_{rel} в ходе каталитического процесса при варьировании условий реакции удобно проводить, отслеживая возможные изменения этого параметра с ростом степени превращения субстратов. В том случае, если конкурирующие субстраты S₁ и S₂ превращаются в продукты реакции в результате взаимодействия с неким общим реагентом R, степень конверсии общего реагента X (при условии отсутствия его побочных превращений) может быть рассчитана как:

$$X(t) = \frac{\Delta C_{S_{1}}(t) + \Delta C_{S_{2}}(t)}{C_{R}(0)} \times 100\% =$$

$$= \frac{C_{P_{1}}(t) + C_{P_{2}}(t)}{C_{R}(0)} \times 100\%,$$
(8)

где X — степень превращения общего для конкурирующих субстратов реагента, $C_{
m R}\left(0
ight)$ — его начальная концентрация.

Таким образом, проведение конкурентного эксперимента с кинетическим контролем концентраций конкурирующих субстратов и/или образующихся из них продуктов позволяет отслеживать возможные изменения природы общего для конкурирующих субстратов активного интермедиата каталитического цикла в результате эволюции каталитической системы в ходе реакции путем построения зависимостей $k_{\rm rel} = f(X)$ или $k_{\rm rel} = f(t)$, являющихся про-екциями на соответствующие координатные плоскости трехмерной функции $k_{rel} = f'(X,t)$. С другой стороны, сопоставление таких зависимостей в серии экспериментов с варьированием условий их проведения позволяет сделать вывод о возможном влиянии варьируемых условий на природу каталитически активных соединений.

Предлагаемый способ оценки относительной реакционной способности конкурирующих субстратов с использованием данных об их концентрациях (уравнение (5)) корректен также в случае образования более чем одного продукта из каждого из конкурирующих субстратов. Принципиально важным в этой ситуации является накопление таких продуктов в результате превращений интермедиатов каталитических циклов, формирующихся из субстратов и одного общего катализатора в узле сопряжения конкурирующих процессов [32]. Следует отметить, что результаты оценки относительной реакционной способности субстратов по данным об их текущих концентрациях по уравнению (5) могут приводить к искаженным выводам о состоянии общего для конкурирующих субстратов интермедиата только при одновременной активации конкурирующих субстратов несколькими активными формами катализатора, ответственными за образование разных продуктов. В таком случае наблюдаемые вариации k_{rel} могут означать не только изменение природы общих интермедиатов, но также и возможное изменение их относительных количеств, что ограничивает однозначность интерпретаций экспериментально наблюдаемых закономерностей k_{rel}, оставаясь, однако, важной экспериментальной информацией, требующей учета при формулировке гипотез механизма. При этом гипотеза одновременной активности нескольких различных типов активных частиц также может быть проверена экспериментально при наличии возможности оценки величины дифференциальной селективности в условиях параллельной реакции превращения данного типа субстратов с образованием двух или более продуктов [33].

Предложенный подход был апробирован на реакциях кросс-сочетания Сузуки-Мияуры и Мицороки-Хека (схема 1). Проведение этих реакций в условиях конкуренции пары арилгалогенидов позволяет исследовать закономерности изменения состояния соединения катализатора, участвующего в стадии окислительного присоединения арилгалогенида, в которой, согласно общепринятым представлениям о механизмах каталитических циклов этих процессов [7, 8, 18, 19, 28], осуществляется такая конкуренция (схема 2). Следует тем не менее отметить, что оценка относительной реакционной способности пары однотипных конкурирующих субстратов может проводиться без привязки к конкретной гипотезе о природе стадий, определяющих селективность, поскольку, вне зависимости от природы общего интермедиата и механизма стадии его взаимодействия с субстратом, в случае неизменности природы интермедиата значение $k_{\rm rel}$ должно оставаться постоянным.

Известно, что функционирование палладиевых каталитических систем реакций кросс-сочетания арилгалогенидов характеризуется множественными динамическими превращениями различных потенциально активных форм катализатора в ходе каталитического процесса [2, 22, 23, 26, 28, 34]. Возможное изменение природы активного катализатора в ходе этих реакций может быть обусловлено, с одной стороны,



Схема 1. Реакции Сузуки–Мияуры (а) и Мицороки–Хека (б) в условиях конкуренции пары арилгалогенидов.



Схема 2. Принципиальная схема реакций Сузуки–Мияуры и Мицороки–Хека при использовании пары конкурирующих арилгалогенидов.

взаимными превращениями различных растворенных и твердых форм катализатора, вносящих различные вклады в каталитическое превращение субстрата [2, 22, 23, 26, 28, 35]. С другой стороны, лигандное окружение активных частиц палладия также может меняться вследствие изменения в ходе реакции соотношения количеств способных к координации к палладию нейтральных и анионных частиц (накопление т.н. эндогенных галогенид-ионов в результате конверсии арилгалогенида [33, 36–39], возможные побочные превращения фосфиновых лигандов

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

[40, 41] и т.д., схема 3). В том случае, если эволюция каталитической системы приводит к изменениям природы каталитически активных частиц или относительных вкладов двух или более каталитически активных форм в конверсию субстратов, это неизбежно должно сказаться на наблюдаемом значении k_{rel} .

Ранее для реакции Сузуки-Мияуры было неоднократно продемонстрировано, что в зависимости от природы арилгалогенидного субстрата и предшественника катализатора основной вклад в каталитическое превраще-



Схема 3. Общая схема взаимопревращения сосуществующих форм катализатора в ходе реакций сочетания арилгалогенидов.

ние могут вносить как истинно растворенные молекулярные комплексы палладия, что соответствует реализации механизма гомогенного катализа, так и гетерогенные (наноразмерные и более крупные) частицы по механизму гетерогенного катализа [42-44]. Для т.н. "безлигандных" каталитических систем на основе палладия (т.е. таких, в составе которых отсутствуют фосфиновые, азотсодержащие, карбеновые или любые другие стабилизирующие палладий сильные органические лиганды) полученные нами данные указывали на протекание реакции в растворе по механизму гомогенного катализа при использовании арилиодидов или арилхлоридов в качестве субстратов [45, 46], в то время как превращение арилбромидов в значительной степени обеспечивается гетерогенными частицами палладия [45, 47, 48].

Учитывая данные предыдущих исследований, можно было ожидать, что в реакции Сузуки— Мияуры величина относительной реакционной способности k_{rel} при применении арилбромидов в качестве конкурирующих субстратов будет проявлять чувствительность к варьированию природы палладиевого предшественника катализатора вследствие различного состава и/ или строения гетерогенных частиц палладия, обладающих каталитической активностью. Действительно, величины k_{rel} пары конкурирующих арилбромидов (схема 1а) в экспериментах с варьированием палладиевых предшественников катализатора не совпадали (рис. 1). Принципиально важным является то, что построение зависимостей $k_{\rm rel} = f(X)$ однозначно демонстрировало не только несовпадение абсолютных значений относительной реакционной способности конкурирующих арилбромидов при использовании предшественников различной природы, но и отличающийся характер изменения этой величины в ходе эволюции каталитического процесса. При проведении эксперимента с применением растворимого предшественника катализатора PdCl₂ при более высокой его загрузке величина k_{rel} падала с ростом степени превращения фенилборной кислоты, достигая стационарного значения (~5.6-5.8, рис. 1). В то же время в эксперименте с уменьшенным в 10 раз количеством растворимого PdCl₂ величина также изменялась, но в противоположном направлении, увеличиваясь с повышением степени превращения фенилборной кислоты, и также достигала примерно постоянного значения (~13). Учитывая данные о нелинейном характере процесса агломерации молекулярных комплексов палладия (схема 3) с образованием наноразмерной и далее более грубодисперсной фазы металлического палладия [25, 28], справедливо предположить формирование более крупных агрегатов палладия в случае более высокой концентрации предшественника. Вместе с тем установление стационарных значений k_{rel} по достижении некоторой степени превращения фенилборной кислоты (около 50%) согласуется с установлением стационарного распределения палладия между различными (активными и неактивными)



Конверсия фенилборной кислоты, %

Рис. 1. Зависимости величин относительной реакционной способности конкурирующих 4-бромацетофенона и бромбензола, $k_{\rm rel} = k_{4-6{\rm pomaluero}\phienoh}/k_{6{\rm pom}6e{\rm H}3070}$, рассчитанной по уравнению (7), от конверсии фенилборной кислоты в реакции Сузуки–Мияуры при варьировании природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора.

формами в результате эволюции каталитического процесса в соответствии с концепцией саморегулирования каталитических систем реакций кросс-сочетания [2, 49].

Применение нанесенных на нерастворимые подложки гетерогенных предшественников катализатора сопровождалось изменениями абсолютных значений k_{rel} относительно зафиксированных при тех же степенях превращения в экспериментах PdCl₂, и при этом изменения этой величины в результате развития реакции также имели иной характер (рис. 1). При использовании палладия, нанесенного на мезопористый углеродный носитель (сибунит [21]), величина $k_{\rm rel}$ слабо менялась в ходе реакции, позволяя предположить ее протекание на присутствующих на поверхности носителя гетерогенных частицах палладия [47]. Применение палладиевого предшественника на другом мезопористом носителе окиси алюминия - сопровождалось изменением $k_{\rm rel}$ в ходе реакции, которая, тем не менее, при больших степенях превращения оказывалась близкой к значению, зафиксированному в эксперименте с Pd/C (рис. 1). На наш взгляд,

полученные данные об изменении относительной реакционной способности конкурирующих арилбромидов в ходе эволюции каталитической системы реакции Сузуки—Мияуры однозначно указывают на существование нескольких (как минимум двух) различных каталитически активных форм, превращающихся друг в друга в ходе процесса, и при этом по меньшей мере одна из этих форм имеет гетерогенную природу (схема 3).

В отличие от реакции Сузуки-Мияуры, для которой в литературе представлены многочисленные свидетельства варьирования относительных вкладов в катализ истинно растворенных и гетерогенных палладиевых соединений, для родственной реакции Мицороки-Хека в течение продолжительного времени большинством исследователей принята точка зрения об истинно гомогенном механизме катализа вне зависимости от условий ее проведения [22, 28, 35, 50, 51]. В случае такого механизма использование различных растворимых и нерастворимых палладиевых предшественников катализатора в реакции Мицороки-Хека приводит к образованию одного и того же типа активных молекулярных комплексов Pd⁰ и Pd^{II}, стабилизированных присутствующими в реакционной системе анионными и/или нейтральными лигандами (экзоили эндогенные анионы галогенов и основания, фосфиновые/азотсодержащие или иные сильные органические лиганды, молекулы растворителя) [28, 33-36, 38, 39, 50]. Таким образом, при сохранении лигандного состава реакционной системы постоянное варьирование природы предшественника катализатора (растворимый или нерастворимый) не приведет к изменению природы активных частиц.

Закономерности относительной реакционной способности конкурирующих 4-хлорацетофенона и 1,4-дихлорбензола в реакции Мицороки-Хека (схема 1б) в условиях применения растворимых и нерастворимых гетерогенных палладиевых предшественников катализатора приведены на рис. 2. Поскольку в реакции Мицороки–Хека в качестве продуктов превращения каждого из конкурирующих арилгалогенидов образуются α- и β-региоизомерные дизамещенные алкены, k_{rel} рассчитывали по уравнению (7) с использованием суммарных концентраций таких продуктов. Как следует из полученных данных, величины k_{rel} при применении растворимых (PdCl₂ и Pd(OAc)₂) и нерастворимого (Pd/C) предшественников катализатора незначительно варьировались лишь при



Конверсия н-бутилакрилата, %

Рис. 2. Зависимости величин относительной реакционной способности конкурирующих 4-хлорацетофенона и 1,4-дихлорбензола $k_{rel} = k_{4-хлорацетофенон}/k_{дихлорбензол}$, рассчитанной по уравнению (7), от конверсии *н*-бутилакрилата в реакции Мицороки—Хека при варьировании природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора.

очень низких степенях превращения общего для конкурирующих арилхлоридов алкена, достигая примерно одинакового значения, которое далее оставалось практически неизменным на всем протяжении каталитической реакции. Существенные отклонения $k_{\rm rel}$ на начальном этапе реакции были лишь в случае использования другого гетерогенного предшественника – Pd/Al₂O₃ – и тоже при очень низких степенях превращения, после чего наблюдаемое значение относительной реакционной способности совпадало со значениями, найденными в экспериментах с другими предшественниками (рис. 2). Полученные закономерности позволяют сделать заключение об образовании в условиях реакции Мицороки-Хека при применении различных растворимых и нерастворимых предшественников преимущественно одной стабильной на протяжении практически всего каталитического процесса активной формы катализатора, которой, в соответствии с приведенными выше рассуждениями, являются истинно растворенные молекулярные комплексы палладия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в настоящей работе данные наглядно демонстрируют возможность анализа эволюционных изменений катализатора в результате развития каталитического процесса без использования специализированного оборудования. Немаловажно, что для оценки величины относительной реакционной способности конкурирующих субстратов k_{rel}, являющейся наглядной характеристикой природы каталитически активных частиц, требуются исключительно первичные кинетические данные о концентрациях конкурирующих субстратов или образующихся из них продуктов. Сравнительное исследование закономерностей $k_{\rm rel}$ в ходе одного эксперимента и в серии экспериментов с направленным варьированием условий наглядно визуализирует возможные изменения активного катализатора. Полученные с помощью предлагаемого подхода данные о существенном вкладе гетерогенного механизма катализа в "безлигандных" условиях реакции Сузуки-Мияуры и гомогенного механизма катализа в реакции Мицороки-Хека согласуются с результатами предыдущих исследований [19, 28, 35, 42-45, 47, 48], демонстрируя адекватность подхода в качестве инструмента изучения механизмов каталитических процессов, осложненных множественными превращениями активных и неактивных форм катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00051-П) с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (http://ckp-rf.ru/ckp/3264/).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. С. 326. (*Temkin O.N.* // Kinet. Catal. 2012. V. 53. P. 313.)
- Galushko A.S., Kashin A.S., Eremin D.B., Polynski M.V., Pentsak E.O., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. / In: Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Applications. Wiley Online Books, 2021. P. 13.
- Martín A.J., Mitchell S., Mondelli C., Jaydev S., Pérez-Ramírez J. // Nature Catal. 2022. V. 5. P. 854.
- 4. Li Y., Zakharov D., Zhao S., Tappero R., Jung U., Elsen A., Baumann Ph., Nuzzo R.G., Stach E.A., Frenkel A.I. // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 1.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

- Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V.P. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. P. 9092.
- 6. Lu Y., Wu Q., Zhang C., Xu M., Yuan Y., Yao J. // Chem. Commun. 2022. V. 58. P. 6538.
- Wen S., Niu Y., Li S., Zhang L., Zhang Y., Botton G.A., Wan Y., Zhang B. // ACS Nano. 2021. V. 15. P. 8621.
- Yuan N., Pascanu V., Huang Z., Valiente A., Heidenreich N., Leubner S., Inge A.K., Gaar J., Stock N., Persson I., Martín-Matute B., Zou X. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 8206.
- 9. Bañares M.A. // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 5293.
- 10. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 213.
- Lv C., Cheng H., He W., Shah M.I.A., Xu C., Meng X., Jiao L., Wei S., Li J., Liu L., Li Y. // Nano Res. 2016. V. 9. P. 2544.
- 12. Kaftan A., Kusche M., Laurin M., Wasserscheid P., Libuda J. // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 201. P. 169.
- Tillekaratne A., Simonovis J.P., Zaera F. // Surf. Sci. 2016. V. 652. P. 134.
- Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 3439.
- 15. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 6. С. 760. (Schmidt A.F., Kurokhtina А.А. // Kinet. Catal. 2012. V. 53. Р. 714.)
- 16. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. Москва: ИКЦ "Академкнига", 2008. 918 с. (*Temkin O.N.* Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Kinetic Aspects and Mechanisms. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 2012. 803 p.)
- Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А. // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 4. С. 328. (Schmidt A.F., Kurokhtina А.А., Larina E.V., Lagoda N.A. // Fine Chem. Tech. 2023. V. 18. Р. 328.)
- Suzuki A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 6722.
- 19. The Mizoroki–Heck Reaction.Ed. Oestreich M. Munster: John Wiley & Sons Ltd., 2009. 587 p.
- Excel for Scientists and Engineers: Numerical Methods. 2nd Ed. E.J. Billo. John Wiley & Sons, 2007. 480 p.
- Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. // Российский химический журнал. 2019. Т. 62. № 1–2. С. 141. (*Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likholobov V.A.* // Rus. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 532.)
- Newton O., Hellgardt K., Richardson J., Hii K.K.M. // J. Catal. 2023. V. 424. P. 29.
- Jeddi N., Scott N.W.J., Fairlamb I.J.S. // ACS Catal. 2022. V. 12. P. 11615.
- 24. Hammond C. // Green Chem. 2017. V. 19. P. 2711.
- Finney E.E., Finke R.G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 10271.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

- Reay A.J., Fairlamb I.J.S. // Chem. Commun. 2015.
 V. 51. P. 16289.
- 27. Crabtree R.H. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 127.
- 28. Schmidt A.F., al Halaiqa A., Smirnov V.V. // Synlett. 2006. V. 18. P. 2861.
- 29. *Ivančič A., Košmrlj J., Gazvoda M. //* Commun. Chem. 2023. V. 6. P. 51.
- Nunes C.M, Monteiro A.L. // J. Brazil. Chem. Soc. 2007. V. 18. P. 1443.
- 31. *Hong S.-B., Liang L.-C.* // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 28862.
- Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 234. (Larina E.V., Kurokhtina А.А., Lagoda N.A., Schmidt A.F. // Kinet. Catal. 2022. V. 62. P. 207.)
- Larina E.V., Kurokhtina A.A., Vidyaeva E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. // Mol. Catal. 2021. V. 513. P. 111778.
- 34. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. // Organometallics. 2012. V. 31. P. 1595.
- Gnad C., Abram A., Urstöger A., Weigl F., Schuster M., Köhler K. // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 6030.
- 36. *Amatore C., Jutand A. //* Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. P. 314.
- Kurokhtina A.A., Larina E.V., Yarosh E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. // Organometallics. 2018. V. 37. P. 2054.
- Шмидт А.Ф., Смирнов В.В. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 529. (Shmidt A.F., Smirnov V.V. // Kinet. Catal. 2005. V. 46. Р. 495.)
- Schroeter F., Strassner T. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 5159.
- 40. *Altan O.* // Appl. Organomet. Chem. 2022. V. 36. P. e6690.
- 41. Amatore C., Jutand A., M'Barki M.A. // Organometallics. 1992. V. 11. P. 3009.
- Scott N.W.J., Ford M.J., Jeddi N., Eyles A., Simon L., Whitwood A.C., Tanner T., Willans C.E. Fairlamb I.J.S. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 9682.
- 43. De Tovar J., Rataboul F, Djakovitch L. // Chem-CatChem. 2020. V. 12. P. 5797.
- Van Vaerenbergh B., Lauwaert J., Thybaut J.W., Vermeir P., De Clercq J. // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 576.
- 45. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 1. С. 86. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // Kinet. Catal. 2012. V. 53. P. 84.)
- Lagoda N.A., Larina E.V., Vidyaeva E.V., Kurokhtina A.A., Schmidt A.F. // Org. Proc. Res. Dev. 2021. V. 25. P. 916.
- Kurokhtina A.A., Larina E.V., Schmidt A.F., Malaika A., Krzyżyńska B., Rechnia P., Kozłowski M. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2013. V. 379. P. 327.

- 48. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Явсин Д.А., Гуревич С.А., Зеликман В.М., Кротова И.Н., Ростовщикова Т.Н., Тарханова И.Г. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 1. С. 39. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Yavsin D.A., Gurevich S.A., Zelikman V.M., Krotova I.N., Rostovshchikova T.N., Tarkhanova I.G. // Kinet. Catal. 2023. V. 64. Р. 32.)
- Шмидт А.Ф., Халайка А. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 875. (Shmidt A.F., Khalaika A. // Kinet. Catal. 1998. V. 39. Р. 803.)
- 50. *Biffis A., Centomo P., del Zotto A., Zecca M. //* Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 2249.
- 51. *Phan N.T.S., van der Sluys M., Jones C.W.* // Adv. Synth. Catal. V. 348. P. 609.

The Method for the Vizualization of the Dynamics of Catalyst Transformations Based on the Results of Competing Experiments

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

¹Irkutsk State University, Chemical Department, K. Marx str., 1, Irkutsk, 664003 Russia

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

Present paper demonstrates that relative reactivity estimated under competition of several similar substrates can be applied for the demonstrative visualization of the dynamics of active catalyst in a complex catalytic process. The fundamental advantage of the proposed approach is that the state of an active catalyst can be monitored throughout the catalytic reaction without differentiation of the kinetic data on the concentrations of the substances reacted.

Keywords: catalysis, mechanism, palladium, competing reactions

УДК 544.478.1: 544.72.02

КАТАЛИЗ НА МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ СИСТЕМЫ СЕРЕБРО-МЕДЬ Сu,Ag,

© 2024 г. М. Б. Пшеницын^{*a*, *, О. А. Боева^{*a*}, А. С. Конопацкий^{*b*},}

А. Ю. Антонов^{*a*}, К. Н. Жаворонкова^{*a*}

аФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^bΦГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский просп., 4, Москва,119049 Россия

*e-mail: pshenmichail@gmail.com

Поступила в редакцию 11.10.2023 г. После доработки 20.11.2023 г. Принята к публикации 22.11.2023 г.

В работе исследованы каталитические свойства моно- и биметаллических наночастиц системы медьсеребро переменного состава, нанесенные на оксид алюминия, в реакциях конверсии модификаций протия и дейтеро-водородного обмена. Из сравнения температурных зависимостей удельной каталитической активности образцов в двух изучаемых реакциях сделан вывод о различных механизмах протекания реакций. Показано, что по сравнению с массивными металлами наночастицы состава Си_nAg_m обладают каталитическими свойствами в широком интервале температур, вплоть до –196°С. В химической реакции изотопного обмена в молекулярном водороде наблюдается синергетический эффект, что свидетельствует о взаимодействии металлов в биметаллических наночастицах.

Ключевые слова: наночастицы, медь, серебро, водород, адсорбция, катализ **DOI:** 10.31857/S0453881124020086, **EDN:** DWNLOK

ВВЕДЕНИЕ

Для дальнейшего развития теории катализа требуется расширение массива экспериментальных данных о факторах, влияющих на каталитическую активность.

Металлы 1-Б группы, будучи объектами макромира, не проявляют каталитические свойства в реакциях, идущих с участием водорода, при температурах <400 К. Как показано в наших работах [1–7], для их активации необходимо уменьшить агрегаты данных металлов до наноразмеров. В ряде более ранних исследований обнаружена каталитическая активность наночастиц металлов 1-Б группы в реакциях окисления [8–11] и восстановления [12–15]. Свойство катализировать реакции изотопного обмена в молекулярном водороде и *орто-пара*конверсии протия изучается в настоящей работе, которая носит фундаментальный характер, поскольку посвящена исследованию адсорбционных и каталитических свойств наночастиц в зависимости от природы металла и соотношения компонентов в биметаллической частице. Полученные результаты можно проецировать на широкий спектр реакций с участием водорода.

Изучаемые реакции являются не только модельными. Это еще и непосредственные этапы некоторых промышленно важных процессов. К ним относятся магнитная конверсия водорода – неотъемлемая часть процессов, связанных с ожижением водорода для долговременного хранения – и реакция дейтеро-водородного обмена, необходимая в процессе концентрирования дейтерия методом криогенной ректификации. В связи с этим настоящее исследование имеет потенциальное практическое применение, поскольку изученные катализаторы могут быть использованы в вышеописанных процессах.

Сокращения и обозначения: ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ТПВ – температурно-программируемое восстановление; ТПО – температурно-программируемое окисление; НААDF – высокоугловая кольцевая визуализация в темном поле; EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; БПФ – быстрое преобразование Фурье; E_a – энергия активации; K_{yg} – удельная каталитическая активность.

Настоящая работа посвящена изучению влияния на каталитические свойства таких параметров, как размеры частиц активного компонента и синергетические эффекты, возникающие при образовании биметаллических наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований представляют собой каталитические системы, состоящие из монои биметаллических наночастиц элементов I-Б группы, нанесенных на поверхность носителя.

Синтез образцов

Методика синтеза наночастиц включает в себя следующие этапы: пропитка носителя растворами солей соответствующих металлов; сушка; термическое разложение в условиях высокого вакуума или в среде водорода непосредственно в стеклянной установке для исследований.

В качестве носителя использовали γ-Al₂O₃ (PK-062, Редкинский катализаторный завод) с удельной поверхностью 200–220 м²/г. Для подготовки к синтезу носитель промывали бидистиллированной водой и прокаливали в печи при 600°C в течение 6 ч.

Прекурсорами для синтеза наночастиц металлов являлись CuNO3·3H2O (ЧДА, ТУ-2622-003-62931140-2015) и AgNO₃ (ХЧ, ГОСТ 1277-75). Количество соли в пропиточном растворе рассчитывали, принимая за точку отсчета концентрацию меди в монометаллическом образце, составляющую 1% от суммарной массы носителя и частиц металла, то есть 0.01573 моль/гкат. Все приготовленные образцы имели данную концентрацию металлов. Поскольку молярные массы серебра и меди различаются, то различаются и массовые концентрации металлов в катализаторах. Например, массовая концентрация серебра в монометаллическом образце составила 1.7 мас. %, а в Cu₅₀Ag₅₀ – 0.5 и 0.85 мас. % соответственно.

Через сутки после пропитки образцы помещали в сушильный шкаф, в котором они нагревались до 60–100°С с периодическим помешиванием. Далее навеску для исследований загружали в реактор экспериментальной установки, где происходило разложение солей металлов при нагреве от комнатной температуры до 350°С в течение 2 ч в условиях высокого вакуума (10⁻⁷ Торр) и в среде водорода. После выдерживания при пиковой температуре в течение 1–2 ч нагрев отключали и медленно охлаждали до комнатной температуры. После описанных процедур образец считался готовым к исследованиям.

Определение активной поверхности

Адсорбционные исследования поверхности проводили путем определения количества адсорбированного водорода в диапазоне температур от −196 до 150°С. Измерения осуществляли объемным методом в диапазоне давлений 10⁻³÷10⁻¹ Торр (1 Торр ≈ 133.32 Па). Давление измеряли с помощью манометра Мак-Леода. Величина площади активной поверхности (см²) рассчитывается по формуле:

$$S_{\rm H} = a \, n_{\rm m_{H^2}} \, N_{\rm A} \, \sigma_{\rm Me}, \tag{1}$$

где $n_{\rm m_{H2}}$ — количество хемосорбированного в монослое водорода, соответствующее плато на изотерме адсорбции, $\sigma_{\rm Me}$ — средняя площадь, занимаемая одним поверхностным атомом металла, на котором адсорбируется водород, $N_{\rm A}$ — число Авогадро, a — стехиометрический коэф-фициент адсорбции.

На основании предположения, что на одном атоме металла может сорбироваться один атом или одна молекула водорода, расчет σ_{Me} выполняли исходя из атомного радиуса металла ($r_{Ag} = 145.4 \times 10^{-10}$ см, $r_{Cu} = 128 \times 10^{-10}$ см) и расположения атомов в виде решетки. Таким образом, посадочная площадка для атомов металлов составляет: $\sigma_{Ag} = 8.5 \times 10^{-16}$ см², $\sigma_{Cu} = 6.6 \times 10^{-16}$ см² [16].

Каталитические исследования

Вторым этапом исследований являлось изучение закономерностей протекания реакций *орто-пара-* и *пара-орто*-конверсии протия (I) и дейтеро-водородного обмена (II) при давлении 0.5 Торр в широком интервале температур от –196 до 200°С с непрерывным наблюдением за ходом реакций по теплопроводности газовой смеси.

$$opmo-H_2 \rightleftharpoons napa-H_2,$$
 (I)

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD.$$
 (II)

В реакции *орто-пара*-конверсии протия (I) в качестве исходного вещества взят протий, нормализированный при комнатной температуре и имеющий состав 25% *пара*-водорода и 75% *орто*водорода. При –196°С равновесный состав соответствует 50% *пара*-водорода и 50% *орто*-водорода.

В реакции дейтеро-водородного обмена (II) использовалась эквимолярная смесь дейтерия и

протия, продуктом реакции являлся дейтеро-водород HD.

Протекание кинетики реакций записывали в отдельный файл в виде таблицы показаний величины разбаланса моста Уитстона, соответствующей увеличивающейся концентрации продукта реакции с течением времени до состояния равновесия. Обработку кинетики проводили по уравнению первого порядка (2):

$$\ln(1-F) = -k_0 \tau, \tag{2}$$

где F — степень приближения к равновесию ($F = \frac{C_{\tau} - C_0}{C_{\infty} - C_0}$) в момент времени т; C_0 , C_{τ} и C_{∞} — концентрации продукта в исходный момент, в процессе реакции и при равновесии, соответственно, а тангенс угла наклона прямой является константой скорости первого порядка k_0 изучаемой реакции.

Расчет удельной каталитической активности (K_{yg}) образца при данной температуре проводили по формуле (3) и выражали в количестве молекул, реагирующих на единице поверхности (см²) в единицу времени (с).

$$K_{\rm yg} = \frac{k_0 N_T}{S_{\rm H}},\tag{3}$$

где N_T – число молекул водорода в реакционном объеме при температуре протекания реакции, $S_{\rm H}$ – площадь активной поверхности, рассчитанная из результатов адсорбции водорода при температуре протекания реакции.

Более подробно экспериментальная установка и методики проведения адсорбционных и каталитических исследований описаны в работах [2, 17, 18].

Определение размера и состава биметаллических наночастиц

Размеры частиц каталитических систем находили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-1011 ("JEOL", Япония) с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W, ускоряющее напряжение – 80 кВ, разрешающая способность – 0.3 нм.

Структуру и состав металлических частиц Ag₅₀Cu₅₀ на поверхности носителя определяли методом сканирующей/просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ/ПЭМ) с использованием микроскопа FEI Osiris с источником электронов X-FEG 200 кВ ("FEI Company", США), оснащенного анализатором EDX.

Методы температурно-программированного восстановления и окисления (ТПВ/ТПО)

Температурно-программируемое восстановление и температурно-программируемое окисление (ТПВ/ТПО) осуществляли в статических условиях при начальном давлении водорода или кислорода 1 Торр и скорости нагрева 10°С/мин. Исследования вели циклически: снимали профиль ТПВ, газ скачивали при максимальной температуре профиля, образец охлаждали в вакууме, регистрировали профиль ТПО, газ скачивали при максимальной температуре профиля, образец охлаждали в вакууме и вновь снимали профиль ТПВ. Циклические ТПВ/ТПО исследования проводили до достижения стационарного состояния системы – до тех пор, пока профили в текущем цикле не становились идентичны профилям в предыдущем цикле. В ходе таких экспериментов анализировали эволюцию профилей и делали вывод об окончании переходных процессов при формировании частиц активного компонента. Поглошение газа, сопровождающее процессы ТПВ/ТПО, фиксировали по снижению давления (датчики давления CCR 364 ("Pfeiffer Vacuum", Германия) и 925 Micro Pirani ("MKS Instruments", США). Для отделения от газовой смеси паров воды, образующейся в процессе ТПВ/ТПО, использовали U-образную ловушку, охлаждаемую жидким азотом и размещенную между исследуемым образцом и датчиками давления. Профили ТПВ/ТПО получали в результате дифференцирования зависимости давления от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы поверхностные и каталитические свойства образцов системы медь-серебро (Cu-Ag) с переменным соотношением прекурсоров: Cu; Cu₇₅Ag₂₅; Cu₅₀Ag₅₀; Cu₂₅Ag₇₅; Ag. Числа соответствуют мольному процентному содержанию прекурсора соответствующего металла в пропиточном растворе.

Определение размера наночастиц

На рис. 1 приведены изображения, полученные методом ПЭМ, образцов на основе наночастиц Cu, Ag и Cu_nAg_m, а также соответствующие размерные фракции, доля которых достаточна для округления до 1%.

Наночастицы меди образуют скопления наподобие друз кристаллов со стержнеобразными ответвлениями, вокруг ядра из оксида алюми-



Рис. 1. Изображения ПЭМ и распределения по размерам моночастиц Cu, Ag и бинарных частиц Cu_nAg_m.

КАТАЛИЗ НА МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ

Образец	Средний размер частиц (ПЭМ), нм	Преобладающие размеры (ПЭМ), нм	Размеры частиц при расчете по адсорбции Н ₂ , нм		
			до экспериментов	после экспериментов	
Cu	6.6	5-8	4.8	9.7	
Ag	6.2	5-7	4.5	11.2	
Cu ₇₅ Ag ₂₅	7.5	5-8	5.7	5.7	
Cu ₅₀ Ag ₅₀	8.6	4-9	6.3	9.5	
Cu ₂₅ Ag ₇₅	8.2	6-9	6.3	9.8	

Таблица 1. Размеры наночастиц, полученные методом ПЭМ и рассчитанные из данных по адсорбции водорода



Рис. 2. ПЭМ-изображения частиц (а, в) и результат обработки методом быстрого преобразования Фурье (БПФ) левой частицы (б).

ния. Определяющими размерами приняты диаметры данных стержней.

Средний размер частиц и преобладающие размеры наночастиц образцов Cu_nAg_m приведены в табл. 1 (столбцы 2, 3).

Образцы имеют схожие размеры наночастиц, их определяющие размеры относительно близки, в связи с чем возможно сравнение их каталитических свойств без поправки на размерный эффект.

Определение состава бинарных наночастиц

На рис. 2а и 2в представлены изображения металлических частиц $Ag_{50}Cu_{50}$, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с анализатором EDX. Изображение в выделенном квадрате на рис. 2а обработано методом быстрого преобразования Фурье, результат обработки виден на рис. 2б, что свидетельствует о наличии в биметаллической частице серебра с кристаллической структурой.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

На рис. 3 приведено наложение элементных карт Cu и Ag на соответствующие им HAADF-изображения. Детектор HAADF улавливает более интенсивный сигнал от атомов с бо́льшим зарядом ядра Z (Ag), в результате чего они кажутся ярче на результирующем изображении в матрице материала с меньшим Z (Cu).

При анализе рис. 2 и 3 можно видеть, что на оксиде алюминия образовались наночастицы смешанного типа и частицы структуры "core—shell" (ядро—оболочка) с серебряным ядром, а поверх него — медной оболочкой. В пользу последнего утверждения свидетельствуют:

 – явно заметное на элементной карте разделение наночастиц на сферу, состоящую преимущественно из серебра, и окантовку вокруг нее, состоящую преимущественно из меди;

 – на СЭМ-снимке виден ореол более легкого элемента, то есть меди, вокруг более плотного – серебра.



Рис. 3. Наложенные элементные карты (а, в) Си (красные точки) и Аg (зеленые точки) с соответствующими им HAADF-изображениями (б, г).

Учитывая наличие образований серебра с минимальными примесями меди, можно предположить, что первоначально на поверхности носителя формируются серебряные наночастицы, а затем на их поверхности восстанавливается медь, создавая оболочку. Это, в свою очередь, делает маловероятным появление расположенных отдельно от серебра медных образований.

ТПВ/ТПО-исследования

Профили ТПВ/ТПО получены для монометаллических образцов на основе меди и серебра, а также для биметаллических образцов с мольным соотношением компонентов $Cu_{50}Ag_{50}$ и $Cu_{25}Ag_{75}$. В результате исследований (рис. 4) выявлена неаддитивность ТПВ/ТПО профилей моно- и биметаллических образцов. Профили биметаллических образцов не являются наложением профилей монометаллических образцов, что трактуется как результат образования на поверхности биметаллических частиц.

Положение максимума пика восстановления для монометаллического медного образца вполне согласуется с литературными данными [19] и приписывается восстановительному процессу $CuO \rightarrow Cu^0$.

Процессу восстановления Ag₂O → Ag⁰ соответствуют низкотемпературные пики в профиле ТПВ с максимумами при температурах порядка



Рис. 4. Профили ТПВ (а) и ТПО (б) на образцах с частицами Cu, Ag и Cu_nAg_m.

90-170°С [20-24]. Высокотемпературный пик поглощения с максимумом при температуре 332°С (рис. 4, линия Аg), вероятно, следует отнести к результату взаимодействия водорода либо с кислородом оксида алюминия, либо с поверхностными структурами вида Al-O-Ag, образующимися в результате взаимодействия ионов серебра с поверхностными ОН-группами носителя [25]. Такого рода поверхностные структуры предполагают атомарное распределение серебра по поверхности носителя. Однако данные микроскопии указывают на существование серебра в виде отдельных частиц. Это объясняется следующим образом: большая часть прекурсора совершает переход Ag⁺ → Ag⁰ в стадии прокаливания. Эта часть серебра не фиксируется в циклических ТПВ/ТПО исследованиях [20]. Вторая часть прекурсора образует с носителем поверхностные структуры типа Al-O-Ag, для которых в циклических ТПВ/ТПО-исследова-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

ниях характерен профиль с максимумом поглощения при 332°С.

Профили ТПВ и ТПО для биметаллических образцов $Cu_{50}Ag_{50}$ и $Cu_{25}Ag_{75}$ содержат по 2 выраженных пика. Их форму можно трактовать как восстановление CuO в две стадии [19], однако при сопоставлении профилей $Cu_{50}Ag_{50}$ и $Cu_{25}Ag_{75}$ отмечается возрастание интенсивности низкотемпературного пика с ростом содержания серебра. Таким образом, с большей вероятностью можно объяснить появление низкотемпературного пика процесса восстановления $Ag_2O \rightarrow Ag^0$. Высокотемпературный пик соответствует процессу CuO \rightarrow Cu⁰.

На основании проведенного сопоставления профилей ТПВ для моно- и биметаллических образцов, а также отмеченного при этом синергизма окислительно-восстановительных свойств образцов Cu₅₀Ag₅₀ и Cu₂₅Ag₇₅, сделан вывод об образовании биметаллических наночастиц типа "ядро-оболочка". Предполагается, что частицы в окисленной форме представляют собой ядро состава $Ag_2O + Ag^{\delta+}$ и оболочку состава CuO [21], а восстановленная форма частиц – ядро Ag^0 и оболочку Cu⁰, что хорошо согласуется с вышеприведенными результатами, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии.

Определение активной поверхности наночастиц

Поверхность образцов характеризуется количеством водорода, которое она способна адсорбировать. Активную площадь поверхности образцов измеряли несколько раз: как до начала каталитических исследований, так и во время и после проведения экспериментов в течение нескольких недель, а в ряде случаев и месяцев. Показано, что ее величина для наночастиц меди и серебра нестабильна, с течением времени она сократилась в 2 раза. В табл. 2 и на рис. 5 представлены значения удельной площади активной поверхности (см²/г_{кат}) при –196°С, измеренные до экспериментов (рис. 5, оранжевые столбцы) и после достижения стабильной неизменяющейся во времени поверхности (рис. 5, синие столбцы). За время экспериментов образцы подвергали нагреву в среде водорода до температур 150-200°С, что в ряде случаев приводило к снижению этого показателя.

Из рис. 5 следует, что наибольшие значения удельной площади активной поверхности соответствуют бинарным составам наночастиц (в 1.5-2 раза выше), но главное, что формирование биметаллических частиц способствует их защите от агрегации и влияния окружающей среды. Катализатор Cu₇₅Ag₂₅ на всем протяжении исследований сохранил свои адсорбционные свойства, несмотря на различные воздействия. По количеству адсорбированного водорода был оценен размер наночастиц на поверхности каталитических систем (табл. 1, столбцы 4, 5). Видно, что с течением времени при проведении экспериментов размер частиц Си и Ад увеличивается, что хорошо согласуется с результатами измерения методом ПЭМ (рис. 1), которые показали, что частицы серебра и меди в процессе адсорбционных и каталитических исследований укрупняются и образуют цепочки и стержни.

Каталитические исследования

Каталитические реакции конверсии модификаций водорода и изотопного H_2 - D_2 -обмена проведены в широком интервале температур от –196 до 150–210°С. Нижний предел определен хладагентом (жидкий азот, –196°С), верхний же ограничен температурой, выше которой наблюдается протекание побочных реакций, препятствующих дальнейшему изучению образца. Предположительно это вызвано взаимодействием реакцион-



Рис. 5. Результаты адсорбционных исследований (77 К) образцов: оранжевые столбцы – первоначальная удельная площадь поверхности, синие столбцы – стабильная удельная площадь поверхности.

Таблица 2. Площади активной поверхности образцов до и после экспериментов, измеренные по адсорбции водорода при –196°С

Образен	Активная поверхность, см ²			
Copused	до экспериментов	после экспериментов		
Cu	300	150		
Ag	400	170		
Cu ₇₅ Ag ₂₅	240	240		
Cu ₅₀ Ag ₅₀	250	170		
Cu ₂₅ Ag ₇₅	300	200		

206



Рис. 6. Зависимость $\lg K_{ya}$ от 1000/T для образца с наночастицами Сu: красные точки – дейтеро-водородный обмен; зеленые – магнитная конверсия протия.

ной среды с катализатором, что, в числе прочего, приводит к сокращению активной поверхности. Также это может происходить из-за спекания частиц, что подкрепляется результатами работы [26] вкупе с тем фактом, что серебряные наночастицы имеют слабую адгезию к Al₂O₃.

В связи с большим объемом полученных экспериментальных данных результаты каталитических исследований представлены для каждого образца в отдельности. В завершении будет приведен их сводный анализ.

Результаты каталитических исследований образца Си представлены на рис. 6 в координатах уравнения Аррениуса.

Как видно из рис. 6 (нижняя кривая, красные точки), реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода (II) протекает по разным химическим механизмам, которые определяются температурами проведения реакции. В области низких отрицательных температур (от -196 до -100°С) протекание дейтеро-водородного обмена описывается механизмом Или (Eley). Механизм Или [27-29] предполагает образование трехатомного комплекса из хемосорбированного атома H (D) и молекулы D_2 (H₂), налетающей из газовой фазы или физически адсорбированной поверх хемосорбционного моноатомного слоя. Обмен осуществляется за счет перегруппировки внутри комплекса, и преодоления высокого потенциального барьера не требуется. Поэтому

энергия активации изотопного обмена по этому механизму, представляющая собой энергию "недокомпенсации" [30], крайне низка и составляет $E_a \approx 4$ кДж/моль.

Механизм Ридила [28] предполагает взаимодействие адсорбированного атома H (D) с обратимо сорбированной на соседнем центре молекулой D_2 (H₂) в заполненном монослое с образованием переходного комплекса, связанного с двумя поверхностными атомами металла [31]. Необходимым условием реализации данного механизма является наличие одиночных вакансий в адсорбционном слое.

Отличие механизмов Или и Ридила заключается лишь в способе образования трехатомного комплекса. Механизмы включают аналогичные стадии и обладают близкими значениями энергии активации, из-за чего их иногда упоминают вместе, как механизм Или—Ридила.

В высокотемпературной области (0–200°С) реакция изотопного обмена в молекулярном водороде может протекать по адсорбционно-десорбционному механизму Бонгоффера–Фаркаса [32], включающему стадии диссоциативной адсорбции изотопных форм водорода на поверхности катализатора и десорбции продуктов обмена с образованием молекул в соответствии с константой равновесия реакции. Такой механизм имеет место в том случае, если адсорбция – десорбция протекает быстро и обратимо. Энергия активации реакции при этом равна энергии активации десорбции и имеет значение $E_a \approx 17 \text{ кДж/моль.}$

На рис. 6 приведена также зависимость удельной каталитической активности меди при различных температурах в реакции *орто-пара*-конверсии протия (верхняя кривая, зеленые точки).

Орто-пара-конверсия — процесс перехода между спиновыми изомерами — орто- и пара-модификациями молекул. Нормальный (т.е. равновесный при нормальных условиях) протий содержит 75% орто-модификации и 25% пара-модификации. При температуре ожижения (-252.6°С) равновесный протий практически полностью (99.8%) состоит из пара-формы [33]. В нашей работе мы ограничиваемся температурой -196°С, при которой содержания орто- и пара-модификаций составляют 50%.

Как показано ранее в наших работах [34, 35] *орто-пара*-конверсия протия на высокомагнитных редкоземельных элементах (Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Tm) протекает не по химическому механизму с разрывом связи, а по магнитному механизму без разрыва связи в молекуле водорода. Переворот спинов ядер в молекуле протия осуществляется на магнитных центрах атомов P3M. По теории Вигнера скорость реакции зависит от квадрата атомного магнитного момента металла [36].

Таким образом, если на поверхности катализатора присутствуют активные центры, обладающие магнитным моментом, на них, как и в жидком водороде, будет происходить переориентация ядерных спинов без разрыва связи. Магнитная конверсия описывается механизмом соударений, колебательным и трансляционным механизмами [30]. Чисто физическая природа каталитического действия делает реакцию *орто-пара*-превращения с точки зрения гетерогенного катализа единственной в своем роде [37]. Энергия активации реакции конверсии, протекающей по магнитному механизму, близка к нулю.

Сравним экспериментальные значения каталитической активности наночастиц меди в двух реакциях (рис. 6). В области средних и низких температур (от -196 до 20°С) разница в значениях К_{ул} образца в реакциях конверсии и изотопного обмена составляет 1-2 порядка, что свидетельствует о различном их механизме. Изотопный обмен в молекулярном водороде протекает по химическому механизму, в то время как орто-пара-конверсия протия идет по магнитному, следовательно, у наночастиц меди, в отличие от массивного металла, появляется еще одно новое физическое свойство – наличие магнитного момента. Важно отметить, что магнитный механизм конверсии наблюдается в широком интервале температур с энергией активации $E_{\rm a} \approx 1.5$ кДж/моль. При температуре выше ~100°С предположительно магнитный механизм конверсии переходит в химический, на это отсылает точка при 151°С.

Иной характер зависимостей K_{yg} от температуры в реакциях конверсии и изотопном обмене водорода наблюдается для наночастиц серебра (рис. 7). В достаточно узком низкотемператур-



Рис. 7. Зависимость $\lg K_{yg}$ от 1000/*T* для образца с наночастицами Ag: красные точки – дейтеро-водородный обмен; зеленые – магнитная конверсия протия.

ном интервале (от -196 до -163°С) орто-пара-конверсия протия илет по магнитному механизму, далее с ростом температуры наблюдается переходная область, а начиная с температуры -50°С и выше механизмы протекания конверсии и дейтеро-водородного обмена совпадают. Наблюдаются практически одинаковые значения К_{ул} в высокотемпературной области, энергия активации составляет ~13 кДж/моль, что соответствует химическому механизму Бонгоффера-Фаркаса, который включает диссоциативную адсорбцию и ассоциативную десорбцию обоих реагентов. Исследования каталитических свойств наночастиц серебра показали, что магнетизм частиц наблюдается только при низких температурах.

Далее рассмотрим результаты исследования биметаллических систем Cu_nAg_m (рис. 8).

Образцы с разным соотношением серебра и меди в прекурсорах проявили близкие каталитические свойства в реакциях орто-пара- и пара-орто-конверсии протия (рис. 9). Во всем интервале температур от -196 до +150°C смешанные частицы Cu_nAg_m обладают магнитными свойствами, реакция конверсии идет по магнитному механизму с энергией активации близкой к 1 кДж/моль. Соотношение металлов в частицах практически не сказывается как на абсолютных значениях $K_{v\pi}$, так и на зависимости lg $K_{v\pi}$ от температуры.

Следует отметить, что биметаллические частицы Cu_nAg_m катализируют данную реакцию с высокой скоростью, сопоставимой с таковой для самых активных высокомагнитных редкоземельных металлов (Gd, Dy, Ho, Er, Tm) [38, 39], что значительно превышает активность железных и никелевых катализаторов, а также катализаторов на основе платины и палладия.

При рассмотрении каталитических свойств биметаллических частиц в реакции дейтеро-водородного обмена можно также отметить сходство температурных зависимостей $\lg K_{v\pi}$ и близкие значения энергии активации H₂-D₂-обмена: $E_{\rm a} = 3.1 - 3.8$ кДж/моль в области низких температур и $E_{\rm a} = 20 - 28$ кДж/моль в области высоких температур. Для всех образцов наблюдается переходная область, обусловленная сменой механизма реакции обмена.

Главное, на что следует обратить внимание это проявление синергизма каталитического действия при формировании биметаллических частиц Cu_nAg_m.

при –196°С зависимость *К*_{ул} от состава представлена на рис. 10а. Частицы смешанного типа или частицы со структурой "ядро-оболочка" Cu@Ag катализируют реакцию на 1-1.5 порядка лучше, чем моночастицы серебра и меди, а образец состава Си50Аg50 имеет максимальное значение удельной каталитической активности $(\sim 10^{15}$ молекул см $^{-2}$ с $^{-1}$).

Для реакции орто-пара-конверсии протия

Для реакции дейтеро-водородного обмена при 196°С также наблюдается зависимость К_{ул} от состава наночастиц (рис. 10б). Все образцы с биметаллическими частицами Cu_nAg_m проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с таковой для монометаллических частиц серебра и меди, а система Си₅₀Аg₅₀ демонстрирует максимальную удельную каталитическую активность (~ 10^{13} молекул см $^{-2}$ с $^{-1}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитические свойства, которые проявляют биметаллические системы Cu_nAg_m, не являются суммой свойств отдельных частиц Си и Аg. Наблюдается взаимодействие металлических частиц между собой, что приводит к возникновению синергизма, который обусловлен появлением неоднородной электронной плотности [40]. Наносистемы, устроенные по принципу "ядро-оболочка", в которых внутреннее содержимое по составу отличается от того, что находится на поверхности, становятся многофункциональными, так как их ядро и оболочка обладают разными свойствами [41]. При образовании смешанных биметаллических частиц или частиц со структурой "ядро-оболочка" происходит взаимодействие между медью и серебром, которое приводит к изменению поверхностной электронной плотности частици, как следствие, к увеличению каталитической активности. Авторы публикации [42] подчеркивают, что перенос электронной плотности между нанокластерами может играть главную роль в повышении каталитической активности наносистем. Объяснить причину выявленного синергизма каталитического действия биметаллических частиц действительно трудно, данный фактор требует дополнительных знаний и исследований.

Сопоставление данных каталитических свойств наночастиц в реакциях орто-пара-конверсии протия и дейтеро-водородного обмена позволяет сделать вывод о наличии магнитных центров [43, 44] на поверхности образцов, со-



Рис. 8. Зависимости $\lg K_{yg}$ от 1000/T для образцов с наночастицами: а – Cu₇₅Ag₂₅, б – Cu₅₀Ag₅₀, в – Cu₂₅Ag₇₅: красные точки – дейтеро-водородный обмен; зеленые – магнитная конверсия протия.



Рис. 9. Каталитическая активность биметаллических наночастиц в реакции конверсии модификаций водорода.



Рис. 10. Зависимость удельной каталитической активности при –196°С от состава моно- и биметаллических наночастиц в реакциях: а – *орто-пара*-конверсии протия, б – дейтеро-водородного обмена.

держащих моно- и биметаллические частицы переменного состава Cu_nAg_m . Покрытие медью серебра приводит к протеканию реакции конверсии по магнитному механизму не только в области низких температур, но и в области высоких, вплоть до 150°С. Варьирование количества меди в биметаллической частице Cu_nAg_m мало сказывается на величине удельной каталитической активности.

Важно еще раз подчеркнуть, что биметаллические частицы состава Cu_nAg_m не только более активны в *орто-пара*-конверсии протия и изотопном обмене водорода, но и стабильны, в отличие от моночастиц меди и серебра.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Boeva O.A., Odintzov A.A., Solovov R.D., Abkhalimov E.V., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 36. P. 22897.
- Abkhalimov E., Boeva O., Odintzov A., Solovov R., Zhavoronkova K., Ershov B. // NANOCON2017 – Conference Proceedings, 9th International Conference on Nanomaterials – Research and Application: 9. 2018. V. 2017. P. 308.
- 3. *Boeva O.A.*, *Odintsov A.A.*, *Zhavoronkova K.N.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1099. № 012027.
- Abkhalimov E.V., Boeva O.A., Odintzov A.A., Solovov R.D., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G. // Catal. Commun. 2020. V. 133. P. 1058402021.
- Boeva O.A., Kudinova E.S., Panyukova N.S., Nesterova N.I., Zhavoronkova K.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1696. P. 012015.
- Boeva O.A., Antonov A.Y., Zhavoronkova K.N. // Catal. Commun. 2021. V. 148. P. 106173.
- Boeva O., Kudinova E., Vorakso I., Zhavoronkova K., Antonov A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 4. P. 4759.
- Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. // J. Catal. 1989. P. 175.
- 9. Hutchings G.J. // Gold Bull. 1996. № 29. P. 123.
- 10. Prati L., Martra G. // Gold Bull. 1999. № 32. P. 96.
- 11. *Fu Q., Weber A., Flytzani-Stephanopoulos M.* // Catal. Lett. 2001. V. 77. № 1. P. 87.
- 12. Wang D., Yang G., Ma Q., Wu M., Tan Y., Yoneyama Y., Tsubaki N. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 9. P. 1958.
- 13. Kaur R., Mehta S.K., Gradzielski M., Giordano C. // Chemistry – An Asian Journal. 2014. V. 9. № 1. P. 189.
- 14. Бухтияров А.В., Стахеев А.Ю., Мытарева А.И., Просвирин И.П., Бухтияров В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 12. С. 2780.
- 15. *Naseem K., Begum R., Farooqi Z.H., Wu W., Irfan A. //* Appl. Organomet. Chem. 2020. V. 34. № 9. P. 5742.
- Андерсен Дж. Р. Структура металлических катализаторов. Москва: Мир, 1978. 482 с. (Anderson J.R. Structure of metallic catalysts. Academic Press. 1975. 469 p.)
- 17. Sergeev M.O., Revina A.A., Busev S.A., Zolotarevskiy V.I., Zhavoronkova K.N., Boeva O.A. // Nanotechnol. Rev. 2014. V. 3. № 5. P. 515.
- 18. *Bystrova O.S., Boeva O.A.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. V. 42. № 5. P. 627.
- 19. Chen Y., Fan S., Chen J., Deng L., Xiao Z. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. № 7. P. 9106.
- 20. *Bond G.C., Namijo S.N., Wakeman J.S.* // J. Mol. Catal. 1991. V. 64. № 3. P. 305.
- 21. *Zhu B.O., Chen P., Luo M., Yuan X., Wu H., Lu G. //* Acta Chimica Sinica. 1997. V. 55. № 1. P. 42.
- 22. Lee J.H., Lee B.J., Lee D.W., Choung J.W., Kim C.H., Lee K.Y. // Fuel. 2020. V. 275. P. 117930.
- 23. *Czaplinska J., Sobczak I., Ziolek M.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 24. P. 12796.
- Aboukaïs A., Skaf M., Hany S., Cousin R., Aouad S., Labaki M., Abi-Aad E. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 177. P. 570.
- 25. *Zhang R., Kaliaguine S.* // Appl. Catal. B: Environ. 2008. V. 78. № 3–4. P. 275.
- 26. Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Четырин И.А., Сараев А.А., Каичев В.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 711.
- Eley D.D., Norton P.R. // Discus. Faraday Soc. 1966.
 V. 41. P. 135.

- Ридил Э. Развитие представлений в области катализа. Пер. с англ. Москва: Мир, 1971. 251 с. (*Eric K. Rideal*. Concepts in Catalysis. Academic P. 1968. 194 р.)
- Breakspere R.J., Eley D.D., Norton P.R. // J. Catal. 1972. V. 27. № 2. P. 215.
- 30. Жаворонкова К.Н. Низкотемпературный изотопный обмен в молекулярном водороде и ортоо-пара конверсия протия на пленках металлов и интерметаллидов. Дисс. ... д.х.н. Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2009.
- Rideal E.K. // Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University. 1968. V. 16. № 1. P. 45.
- Scholten J.J.F., Konvalinka J.A. // J. Catal. 1966. V. 5.
 № 1. P. 1.
- Рожков И.В., Алмазов О.А., Ильинский А.А. Получение жидкого водорода. Москва: Химия, 1967. 198 с.
- 34. *Жаворонкова К.Н., Боева О.А., Теракова А.С.* // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 66.
- 35. *Zhavoronkova K.N., Boeva O.A.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. № 2. P. 285.
- 36. *Cunningham C.M., Johnston H.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 10. P. 2377.
- 37. *Буянов Р.А., Пармон В.Н.* // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 390.
- 38. *Жаворонкова К.Н., Боева О.А., Теракова А.С.* // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 66.
- 39. *Zhavoronkova K.N. Boeva O.A.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. № 2. P. 285.
- Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
- Lukashin A., Eliseev A., Zhuravleva N., Vertegel A., Tretyakov Y., Lebedev O., Tendeloo G. // Mendeleev Commun. 2004. V. 14. № 4. P. 174.
- 42. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
- 43. Одинцов А.А., Боева О.А., Сергеев М.О., Ревина А.А. // Российские нанотехнологии. 2013.
 Т. 8. № 9–10. С. 38. (Odintsov А.А., Boeva О.А., Sergeev M.O., Revina А.А. // Nanotechnologies in Russia. 2013. V. 8. Р. 612.)
- 44. Сергеев М.О., Антонов А.Ю., Одинцов А.А., Жаворонкова К.Н., Ревина А.А., Боева О.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 7 (136). С. 28.

Catalysis on Mono- and Bimetallic Nanoparticles of the Silver–Copper System Cu_nag_m

M. B. Pshenitsyn^{1, *}, O. A. Boeva¹, A. S. Konopatsky², A. Y. Antonov¹, K. N. Zhavoronkova¹

¹Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya square, 9, Moscow, 125047 Russia ²National University of Science and Technology "MISiS", Leninskiy prosp., 4, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: pshenmichail@gmail.com

The purpose of this work is to study the catalytic properties of mono- and bimetallic nanoparticles of the copper-silver system of variable composition supported on aluminum oxide in the conversion reactions of protium modifications and deuterium-hydrogen exchange. From a comparison of the temperature dependences of the specific catalytic activity of the samples in the two reactions under study, a conclusion was drawn about different reaction mechanisms. It has been shown that, compared to bulk metals, nanoparticles of the Cu_nAg_m composition have catalytic properties in a wide temperature range, up to 77 K. In the chemical reaction of isotope exchange in molecular hydrogen, a synergistic effect is observed, which indicates the interaction of metals in biparticles.

Keywords: nanoparticles, copper, silver, hydrogen, adsorption, catalysis

УДК 544.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС РАЗЛИЧИЙ В СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСОВ [M(COD)CL]₂ (M = Ir, Rh), ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СИЛИКАГЕЛЕ В РЕАКЦИЯХ СПИН-СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПАРАВОДОРОДОМ

© 2024 г. А. В. Нартова^{*a*, *}, Р. И. Квон^{*a*}, Л. М. Ковтунова^{*a*}, А. М. Дмитрачков^{*a*},

И. В. Сковпин^{а, b}, В. И. Бухтияров^а

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

^b Международный томографический центр СО РАН, ул. Институтская, 3А, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: nartova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г. После доработки 04.12.2023 г. Принята к публикации 04.12.2023 г.

Методом РФЭС исследованы изменения состава закрепленных катализаторов $[M(COD)Cl]_2-NH_2-C_3H_6-SiO_2$ и $[M(COD)Cl]_2-P(Ph)_2-C_2H_4-SiO_2$ (где M = Ir, Rh) в реакциях газофазного селективного гидрирования пропилена, пропина и 1,3-бутадиена с параводородом (п-H₂). В качестве индикатора сохранности структуры закрепленного комплекса как на стадии приготовления образцов, так и в реакции предложено атомное отношение M/Cl. На основании сопоставления данных РФЭС и результатов каталитического тестирования с использованием индуцированной параводородом поляризации ядер показано, что стабильность закрепленного комплекса { $[M(COD)Cl]_2-Линкеp-SiO_2$ } в процессе активации водорода является ключевым фактором в каталитическом поведении систем. На стабильность комплекса оказывает влияние не только выбранные металл и линкер, но и природа гидрируемого субстрата.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, металлоорганический комплекс иридия, металлоорганический комплекс родия, одноцентровый катализатор, селективное гидрирование

DOI: 10.31857/S0453881124020096, EDN: DWMTEJ

введение

Одно из важнейших направлений современного катализа — создание и исследование так называемых одноцентровых катализаторов [1–13]. Интерес исследователей к соединениям [M(COD)Cl]₂, где М — переходный металл, связан с идеей их использования для приготовления таких одноцентровых иммобилизованных катализаторов, являющихся гетерогенными аналогами гомогенных систем [1–8]. Для закрепления этих комплексов на пористых оксидных носителях применяют модификацию последних прививанием специфических молекул — линкеров, содержащих функциональные группы как для связывания с поверхностью носителя, так и для координации с центральным ионом металлорганического комплекса [14—18], в частности, фосфиновые и амино-группы в терминальном положении [14].

При изучении реакций гидрирования на подобных системах очень информативно использование такого явления, как химическое обогащение спиновых изомеров непредельных углеводородов, лежащее в основе метода индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ) [19, 20]. Метод ИППЯ заключается в

Сокращения и обозначения: ИППЯ – индуцированная параводородом поляризации ядер; п-H₂ – параводород; ЯМР – ядерный магнитный резонанс; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; СВВ – сверхвысокий вакуум.

сохранении первоначальной спиновой корреляции между атомами водорода, пришедшими из одной молекулы параводорода (п-H₂), в интермедиатах и продуктах реакции гидрирования субстратов. При этом наблюдается существенное усиление сигналов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [21]. С применением ИППЯ показана зависимость каталитического поведения закрепленных систем от природы металла и линкера [3].

Однако для объяснения обнаруженных закономерностей информации, полученной только методом ЯМР, недостаточно. Так как в рассматриваемых системах предполагается формирование субмонослойного покрытия закрепленным комплексом на поверхности оксидного носителя, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) выглядит весьма подходящим методом. С другой стороны, поскольку в литературе приводятся данные, указывающие на разрушающее влияние рентгеновского излучения на структуру комплексов [1, 2, 22, 23], применение РФЭС требует дополнительных экспериментов и отработки методики проведения измерений.

Так, для понимания изменений в составе одноцентровых катализаторов гидрирования и их функционирования важной характеристикой является способ закрепления комплекса на гетероатоме линкера. Для этого необходимо оценить:

 – заполнение поверхности носителя молекулами линкеров (согласно паспортным данным производителя ("Sigma-Aldrich"), молекулы линкера закрепляются ортогонально поверхности с гетероатомом в терминальном положении);

 – покрытие поверхности модифицированного носителя иммобилизованными комплексами [M(COD)Cl]₂ в зависимости от используемого типа линкеров и металла.

Из соотношения металл/линкер можно будет сделать вывод о возможных и наиболее вероят-

ных способах иммобилизации комплекса на поверхности носителя. А именно: происходит ли разрушение димеров, существующих в растворе предшественника, и закрепление на поверхности в виде мономеров; если происходит закрепление димеров, координируется ли димерный комплекс с одним или двумя молекулами линкера.

В настоящей работке представлены результаты сопоставления данных РФЭС и ИППЯ ЯМР в реакциях селективного гидрирования пропилена, пропина и 1,3-бутадиена с параводородом (п-H₂) для катализаторов [M(COD)Cl]₂–NH₂– C_3H_6 –SiO₂ и [M(COD)Cl]₂–P(Ph)₂– C_2H_4 –SiO₂ (где M = Ir, Rh).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез одноцентровых катализаторов

В качестве носителей катализаторов использовали модифицированные диоксиды кремния $NH_2-C_3H_6-SiO_2$ ("Sigma-Aldrich", 364258) и $P(Ph)_2-C_2H_4-SiO_2$, ("Sigma-Aldrich", 538019). Исходя из технического описания продукта, производителем была оценена латеральная плотность молекул при равномерном распределении линкера по всей поверхности носителя (табл. 1).

Для синтеза $[M(COD)Cl]_2-NH_2-C_3H_6-SiO_2$ навески 2 г модифицированного носителя и 0.16 г $[Ir(COD)Cl]_2$ ("STREM Chemicals", 77-0400, 99%, COD – 1,5-циклооктадиен) (или 0.12 г $[Rh(COD)Cl]_2$, синтезированного по методике [24]) помещали в колбу шленка и сушили в вакууме в течение 30 мин, затем заполняли аргоном. Далее добавляли 5 мл бензола, предварительно перегнанного в атмосфере аргона. Реакционную смесь выдерживали 2 суток при перемешивании, после осадок отфильтровывали, промывали бензолом до бесцветных промывных вод и сушили в вакууме в течение 2 ч. Содержание Ir – 3.9 вес. %, Rh – 3.2 вес. % по данным элементного анализа. Образцы маркированы как Ir–N и Rh–N.

Носитель	<i>S</i> , м²/г	С линкера, мл М г−1	Х, молекула/см ²	X/Si*
SiOx–N	550	1.0	1.09×10^{14}	0.19
SiOx–P	500	0.7	8.40×10^{13}	0.15

Примечание. Х – количество молекул линкера на см² поверхности носителя; X/Si* – количество молекул линкера на один поверхностный атом кремния.

Для синтеза $[M(COD)Cl]_2 - P(Ph)_2 - C_2H_4 - SiO_2$ навески 0.4 г модифицированного носителя и 0.15 г $[Ir(COD)Cl]_2$ (или 0.13 г $[Rh(COD)Cl]_2)$ помещали в колбу шленка и сушили в вакууме в течение 30 мин, затем заполняли аргоном. Далее добавляли 5 мл бензола, предварительно перегнанного в атмосфере аргона. Реакционную смесь выдерживали 2 суток при перемешивании, после осадок отфильтровывали, промывали бензолом до бесцветных промывных вод и сушили в вакууме в течение 2 ч. Содержание Ir – 3.3 вес. %, Rh – 3.4 вес. % по данным элементного анализа. Образцы маркированы как Ir–P и Rh–P.

Каталитические тесты

В работе иммобилизованные катализаторы изучали в газофазном гидрировании пропилена, пропина и 1,3-бутадиена с параводородом (п-Н₂). Эксперименты выполняли согласно экспериментальному подходу PASADENA [5]. в соответствии с которым присоединение п-Н₂ происходит в сильном магнитном поле. По этой причине гидрирование осуществляли непосредственно в спектрометре ЯМР AV 300 ("Bruker", Германия, 7.1 Тл, 300 МГц). Эффект ИППЯ регистрировали в спектрах ¹Н ЯМР реакционной смеси путем приложения радиочастотного (RF) импульса 45° во время потока реагентов через слой катализатора в ампуле реактора. Определение усиления сигнала ЯМР продуктов гидрирования проводили путем сравнения сигнала ИППЯ с соответствующим сигналом, зарегистрированным в термическом равновесии. Спектр ¹Н ЯМР в термическом равновесии записывали в ампуле без катализатора после остановки в ней потока реакционной смеси с применением RF-импульса 90°.

При гидрировании 1,3-бутадиена во всех экспериментах использовали реакционную смесь 1,3-бутадиен/п-Н₂ в молярном соотношении 1: 4. Стандартную 10 мм ЯМР-ампулу с закручивающейся крышкой применяли в качестве реактора. Смесь реагентов подавали в ЯМР-ампулу реактора из баллона при помощи ротаметра фирмы "Aalborg Instruments & Controls, Inc." (США) по системе тефлоновых капилляров. Скорость потока реагентов во всех экспериментах с ИППЯ была 2 мл/с. Навеску катализатора (20 мг) помещали на дно ампулы реактора и опускали в спектрометр ЯМР. При помощи тефлонового капилляра, проходившего до дна ЯМР-ампулы, реагенты пропускали через катализатор. Гидрирование проводили при давлении

1 атм. Температуру реакции варьировали в диапазоне 25—120 С. После реакции смесь подавали в ампулу, которую применяли для регистрации спектров продуктов реакции в условиях термического равновесия. Конверсию 1,3-бутадиена вычисляли исходя из разницы интенсивностей сигнала ЯМР 1,3-бутадиена до и после пропускания смеси реагентов через катализатор.

Результаты каталитических тестов для пропилена и пропина подробно описаны в работе [3]. На рис. 1 приведены данные об усилении ЯМР-сигналов и о конверсии 1,3-бутадиена в присутствии исследуемых катализаторов.

РФЭС-исследование

Исследования образцов методом РФЭС осуществляли на фотоэлектронном спектрометре PHOIBOS-150/MCD-9 ("SPECS Surface Nano Analysis GmbH", Германия) с использованием немонохроматизированного излучения MgK_a мощностью до 150 Вт. Перед проведением измерений энергетическая шкала спектрометра была откалибрована по положениям линий Au4f7/2 (84.0 эВ) и Cu2p_{3/2} (932.7 эВ). Образцы закрепляли на штатном держателе образцов вдавливанием в проводящий медный скотч 3М[™] без дополнительного растирания. Давление остаточных газов в камере анализатора в ходе записи спектров не превышало 3×10^{-7} Па. Обработку спектров выполняли в программном пакете XPSPeak 4.1 с применением функции Гаусса-Лоренца и вычитанием фона по методу Ширли. Ошибка измерений интенсивности сигналов не превышала 10%, положения пиков на шкале энергий связи – 0.1 эВ. Для учета эффекта подзарядки в качестве внутреннего стандарта использовали линию Si2p с энергией связи 103.3 эВ [25]. Для количественного анализа применяли атомные отношения, рассчитываемые как отношения интенсивностей основных линий элементов, отнесенные к факторам элементной чувствительности с учетом функции пропускания анализатора [25]. Состав приповерхностных слоев оценивали с помощью программного пакета Tougaard QUASES-IMFP-TPP2M Ver 2.2 [26]. Эксперименты по восстановлению образцов осуществляли в ячейке высокого давления спектрометра при давлении Н₂ 1 атм при комнатной температуре и 100°С в течение 60 мин.

Степень покрытия SiO₂ линкерами оценивали согласно следующей процедуре. Поскольку измеряемым экспериментально параметром является



Рис. 1. Данные об усилении ЯМР-сигнала (а) и конверсии (б) в реакции гидрирования 1,3-бутадиена параводородом в присутствии исследуемых катализаторов.

соотношение сигналов N1s/Si2p или P2p/Si2p, где N1s – РФЭС-сигнал от гетероатома в составе линкера вида $NH_2-C_3H_6$, а P2p – сигнал от гетероатома в линкере $P(Ph)_2 - C_2H_4$), сначала из расчета степени экранировки сигнала для каждого из слоев SiO₂ в программе Quases IMFP определяли вклад верхнего слоя оксида кремния в общую интенсивность сигнала Si2p. Для аморфного SiO₂ эта величина составила 13.1%. Дополнительно была рассчитана степень ослабления сигнала Si2p монослоем молекул линкеров, которая составила 0.83 для азотного линкера и 0.77 для фосфинового. Расчет показывает, что соотношение N/Si* (т.е. количество молекул линкера на один поверхностный атом кремния) равно 0.79-0.85, а P/Si* - 0.68-0.73. Поскольку величины покрытия далеки от единицы, проведена дополнительная коррекция, учитывающая вклад поверхностных атомов кремния, не занятых линкером:

 $I(\mathrm{Si}^*2p) = I_L(\mathrm{Si}^2p) + I_V(\mathrm{Si}^2p),$

где $I_L(Si2p)$ – сигнал от поверхности SiO₂, покрытого линкером, а $I_V(Si2p)$ – сигнал от свободной поверхности SiO₂. С учетом такой коррекции соотношение X/Si* составляет 0.4–0.5 (приведено в табл. 2). Это означает, что при равномерном распределении молекул линкеров на поверхности гранул расстояние между молекулами линкера составит от 0.58 до 0.65 нм. Отметим, что исходя из паспортных данных производителя, при

равномерном распределении линкера по всей поверхности носителя латеральная плотность молекул в два-три раза ниже (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе описано воздействие рентгеновского излучения на комплексы состава $[M(COD)Cl]_2$ [1], поэтому для оценки влияния условий записи РФЭ-спектров были проведены эксперименты по продолжительной регистрации спектров кристаллических исходных биядерных комплексов [Ir(COD)Cl]₂. На рис. 2 приведено изменение спектров линии Cl2*p* под действием рентгеновского облучения в условиях сверхвысокого вакуума (CBB).

По данным РФЭС, продолжительное воздействие рентгеновским пучком приводит падению интенсивности сигнала Cl2p и уменьшению рассчитанного отношения Cl/Ir на 13.5%. С использованием описанного выше подхода в пакете программ QUASES-IMFP-TPP2M были выполнены расчеты вклада хлора из верхнего слоя кристаллического комплекса в общую интенсивность сигнала Cl2p. Оказалось, что зафиксированное в эксперименте снижение интенсивности сигнала Cl2p отвечает удалению ровно половины (50.2%) атомов хлора из верхнего слоя. Таким образом, по крайней мере в условиях CBB (парциальное давление водорода ~1 × 10⁻⁹ мбар, температура образца ~50°C), в устойчивой форме комплек-



Рис. 2. Изменение атомного соотношения Cl/Ir в ходе длительной записи РФЭ-спектров кристаллов комплекса [Ir(COD)Cl]₂ в условиях CBB.

са атомное соотношение Ir/Cl = 2. Поэтому в дальнейшем атомное отношение Ir/Cl (и Me/Cl в целом) определяли из спектров, записанных в режиме "быстрой регистрации" с энергией пропускания HV = 50 эВ в течение 5–10 мин после включения рентгеновского источника перед записью прецизионных линий (HV = 10 эВ, полная ширина на полувысоте пика Au4 $f_{7/2}$ – 0.93 эВ) продолжительностью 60–90 мин.

Закрепление биядерного комплекса [M(COD) Cl]₂ на поверхности модифицированного оксидного носителя через координацию атома М к линкеру подразумевает формирование субмонослойного покрытия. При этом можно ожидать иммобилизации комплекса как с сохранением димера и координацией либо через один, либо через оба атома металла, так и с разрушением димера и с независимой координацией моноядерных комплексов [M(COD)Cl]. При этом в обоих случаях стехиометрическое соотношение металла к хлору, выполняющему функцию противоиона для М+, должно быть как в исходном комплексе – 1:1. Тогда атомное отношение М/СІ прямо указывает на сохранность комплекса или его разрушение по сравнению с исходным образцом. На рис. 3 показаны в сравнении районы P2s + Cl2p спектров образца Rh–P в зависимости от условий реакции и после восстановления в ячейке, зарегистрированных в режиме быстрой записи для минимизации воздействия рентгена на образец.

В табл. 2 приведены оценки покрытия носителя SiO₂ линкерами, выполненные по методике, описанной в экспериментальной части. Из таблицы видно, что плотность линкеров на поверхности носителя (т.е. расстояние между соседними молекулами линкеров) является достаточной для того, чтобы допустить координацию комплекса через оба атома металла. Из данных табл. 2 следует, что линкеров на поверхности модифицированного носителя в два-три раза больше, чем металла. Следовательно, не все линкеры заняты комплексами.

В модели субмонослойного покрытия значения отношений Линкер/Si, M/Si и M/Cl (табл. 2), полученные на основе анализа спектров РФЭС, позволяют предположить структуру закрепленного комплекса в катализаторе. Важно отметить, что это возможно благодаря тому, что на SiO₂ хлор не удерживается, а, следовательно, весь регистрируемый в РФЭС хлор относится только к комплексу [4].



Рис. 3. Район Р2*s* + Сl2*p* спектра РФЭС для образца Rh–P в зависимости от условий реакции и после восстановления в ячейке.

Из табл. 2 видно, что образцы до реакции находятся в виде закрепленного комплекса с неизмененным отношением Ir/Cl. Исключение составляет образец Ir-P, для которого атомное отношение Ir/Cl = 1.4. Рост этого отношения может фиксироваться, если происходит полное разрушение части закрепленного комплекса уже на стадии приготовления. Лишь для этого образца из серии наблюдается конверсия в случае пропилена при 40°С и <u>пропина</u> – при 60°С [3], что можно рассматривать как косвенное указание на такое разложение комплекса с формированием металлического иридия, причем именно на стадии приготовления, так как температура реакции (40 и 60°С) недостаточно высока для разрушения комплекса в реакционных условиях.

С целью изучения влияния активации водорода на закрепленных катализаторах на структуру активного центра образцы Rh-P и Ir-N были прогреты в 1 атм H_2 , после чего были записаны спектры $P\Phi\ThetaC$. В табл. 2 приведены результаты количественного анализа спектров $P\Phi\ThetaC$ после прогрева в водороде при 100°C, из которых видно, что взаимодействие водорода с закрепленным комплексом, иными словами, активация водорода, может приводить к разрушению комплекса в условиях реакции. Комплекс в

Образец	Условия ^а	Линкер/Si	Линкер/Si*	M/Si	Линкер/М	M/Cl
Rh–P	Исходный	0.074	0.50	0.030	2.5	1.0
	Пропилен	0.072	0.49	0.025	2.9	1.7
	Пропин	0.076	0.51	0.031	2.5	1.0
	Бутадиен	0.076	0.51	0.023	3.3	2.1
	H ₂ , 100°C	0.067	0.46	0.029	2.3	9.2
Ir–P	Исходный	0.069	0.47	0.037	1.9	1.4
	Пропилен	0.066	0.45	0.034	1.9	1.4
	Пропин	0.066	0.45	0.033	2.0	1.5
	Бутадиен	0.061	0.42	0.032	1.9	2.5
Rh–N	Исходный	0.086	0.43	0.031	2.8	1.1
	Пропилен	0.080	0.41	0.020	4.0	1.3
	Бутадиен	0.080	0.41	0.020	4.0	0.9
Ir–N	Исходный	0.092	0.44	0.030	3.1	1.1
	Пропилен	0.080	0.41	0.027	3.0	1.2
	Пропин	0.078	0.40	0.025	3.1	1.1
	Бутадиен	0.079	0.40	0.025	3.2	1.0
	H ₂ , 100°C	0.084	0.42	0.026	3.2	2.2

Таблица 2. Атомные отношения элементов

^аДля образцов после реакции гидрирования указан субстрат. Температура реакции во всех случаях была 120°С.

Rh–P-катализаторе значительно менее стабилен в тех же условиях (Rh/Cl = 9.2), нежели Ir–N (Ir/Cl = 2.2). Сопоставление данных для катализатора Rh–P при прогреве в водороде при комнатной температуре, когда комплекс стабилен, и после прогрева в водороде при 100°С, когда наблюдается полное его разрушение, указывает именно на активацию водорода. А вот в образце Ir–N уход хлора схож с тем, что наблюдался при облучении рентгеном кристаллического предшественника.

Сопоставление данных РФЭС для свежеприготовленных образцов и образцов после реакции гидрирования при 120°С (табл. 2) показывает, что в ходе реакции некоторая часть линкеров удаляется (до 15% в бутадиене). После реакции типично падение отношения M/Si. формально не коррелирующее с уходом линкера. При этом из анализа данных видно, что в целом N-линкер менее устойчив на поверхности SiO_2 , чем Р-линкер, а в Ir-катализаторах отрыв и N-, и Р-линкера проходит легче, чем в Rh-системах. Сделанные наблюдения позволяют предполагать отрыв как свободных линкеров, так и линкеров, координированных к комплексу, причем для Ir отрыв протекает легче. Падение M/Si может быть объяснено как уходом комплекса,

так и агломерацией активного компонента при разрушении комплекса с восстановлением до металла и формированием наночастиц. Последнее наблюдалось в явном виде для катализатора Rh–N в гидрировании пропина при 120°C по изменениям в спектре Rh3d [3], где в дополнение к компоненте Rh3d_{5/2} с энергией связи 309.7 эB, относящейся к Rh¹⁺, появляется состояние с положением 307.5 эB, соответствующее металлу. Однако в целом можно предполагать, что и разрушение комплекса, и его отрыв вместе с линкером идут параллельно.

В реакции гидрирования пропина стабильность комплекса в катализаторах Rh-P и Ir-N несколько выше, чем в реакции гидрирования пропилена. Согласно результатам экспериментов в ячейке высокого давления, можно предполагать, что это связано с механизмом активации водорода, который приводит к разрушению комплекса. Если на начальном этапе происходит активация водорода с появлением активированного комплекса $\{M---H_2\}$, который взаимодействует с $C \equiv C$ -связью, а образующийся C = C-фрагмет блокирует активный центр для водорода, координируясь на нем и замедляя процесс разрушения комплекса. Кроме того, можно предполагать, что активированный водород от

соседнего М из димера способен гидрировать С=С-фрагмент до уже неудерживаемого, некоординирующегося С-С-фрагмента. В случае гидрирования пропилена и бутадиена освобождение центра происходит сразу при гидрировании субстрата. Наличие активности [3] в реакции гидрирования пропина можно рассматривать как доказательство идеи об активации водорода на обоих центрах М из димера и переносе водорода между центрами М из димера.

Важное отличие гидрирования бутадиена состоит в том, что в случае Р-лиганда наблюдается наиболее интенсивное разложение комплекса (M/Cl > 2) из всей серии рассмотренных экспериментов по каталитическому тестированию (табл. 2), что сочетается с высокой конверсией (рис. 1) как для Ir, так и Rh. Координированный к N-линкеру комплекс стабилен (M/Cl = 1) (конверсия очень низка, а усиление сигнала ЯМР выше, чем в случае Р-линкера (рис. 1)) для обоих металлов. Можно предположить, что стабильность этого комплекса в случае гидрирования бутадиена связана с особенностями активации водорода, описанными выше, в экспериментах по восстановлению катализаторов в ячейке высокого давления. Также видно, что сохранение отношения M/Cl = 1 при протекании реакции гидрирования бутадиена сочетается с уменьшением отношения M/Si, что указывает на уход комплекса с поверхности без агломерации в результате разложения. Выраженным отличием образца Rh–N в гидрировании бутадиена является наличие усиление при 120°С ЯМР-сигнала (рис. 1) при низкой конверсии при этой же температуре, не наблюдавшееся при гидрировании пропилена и пропина [3]. В случае Р-линкера комплекс, наоборот, сильнее разрушается в бутадиене (табл. 2), что коррелирует с высокой конверсией (рис. 1). Сопоставление усиления ЯМР-сигнала и значений конверсии в зависимости природы субстрата (пропилен/ бутадиен) для Rh–N-катализатора указывает на диаметрально противоположное его поведение в реакциях гидрирования этих углеводородов: наблюдается высокая конверсия при отсутствии усиления сигнала в случае пропилена [3] и низкая конверсия при наличии усиления в случае бутадиена (рис. 1). Таким образом, можно предполагать влияние субстрата на активацию водорода, например, подавление активации водорода на соседнем атоме димера.

Сопоставление данных о каталитическом поведении всех изученных систем для всех субстратов с атомным отношением M/Cl как индикатором сохранности структуры комплекса указывает на то, что сохранение комплекса (M/Cl = 1) коррелирует с высоким усилением ЯМР сигнала, а разрушение комплекса (M/Cl > 1) - c низким усилением и ростом конверсии. Формирование активированного комплекса {М----Н₂} подразумевает ослабление связи Cl с M, вплоть до удаления Cl и разрушения комплекса с восстановлением центрального иона до металла. Повышение эффективности процесса активации Н₂ приводит к росту активности (конверсии). В целом, стабильность закрепленного комплекса {[M(COD)Cl]₂-Линкер-SiO₂} в процессе активации водорода является ключевым фактором в каталитическом поведении систем. Это объясняет влияние на каталитическое поведение как природы пары металл-линкер, силы связывания комплекса $\{[M(COD)Cl]_2 - Линкер\}$ с поверхностью SiO₂, так и природы гидрируемого субстрата. Именно поэтому не удается найти универсальный закрепленный катализатор, демонстрирующий высокое усиление ЯМР-сигнала и высокую селективность пара-присоединения п-Н₂ в сочетании с высокой конверсией по всем субстратам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована серия закрепленных катализаторов $[M(COD)Cl]_2 - NH_2 - C_3H_6 - SiO_2$ и $[M(COD)Cl]_2 - P(Ph)_2 - C_2H_4 - SiO_2$ (где M = Ir, Rh) в реакциях газофазного селективного гидрирования пропилена, пропина и 1,3-бутадиена с параводородом (п-Н₂). Анализ данных об атомных отношениях M/Cl для образцов до и после реакции при 120°С указывает на то, что сохранение комплекса (M/Cl = 1) коррелирует с высоким усилением ЯМР-сигнала, а разрушение комплекса (M/Cl > 1) - c низким усилением и ростом конверсии. При этом процесс активации водорода протекает по-разному с точки зрения глубины разрушения комплекса в зависимости от состава закрепленного комплекса. На основе сопоставления данных РФЭС и результатов каталитического тестирования показано, что стабильность закрепленного комплекса {[M(COD)Cl]₂-Линкер-SiO₂} в процессе активации водорода является ключевым фактором в каталитическом поведении систем, на которую оказывает влияние не только выбранные металл и линкер, но и природа субстрата.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в Институте катализа СО РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 19-13-00172-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Fernando N.K., Cairns A.B., Murray C.A., Thompson A.L., Dickerson J.L, Garman E.F., Ahmed N., Ratclif L.E., Regoutz A. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 7473.

https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c05759

- 2. Квон Р.И., Нартова А.В., Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И. // ЖСХ. 2023. Т. 64. № 2. С. 106142. https://doi.org/10.26902/jsc_id106142
- Skovpin I.V., Kovtunova L.M., Nartova A.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I.V. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. № 10. P. 3247. https://doi.org/10.1039/d1cy02258j
- Nartova A.V., Kvon R.I., Kovtunov, L.M., Skovpin I.V., Koptyug I.V., Bukhtiyarov V.I. // Int. J. Mol. Sci. 2023.
 V. 24. № 21. P. 15643. https://doi.org/10.3390/ijms242115643
- Bowers C.R., Weitekamp D.P. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5541. https://doi.org/10.1021/ja00252a049
- Сковпин И.В., Свиязов С.В., Буруева Д.Б., Ковтунова Л.М., Нартова А.В., Квон Р.И., Бухтияров В.И., Коптюг И.В. // Докл. РАН. Химия, Науки о материалах. 2023. Т. 512. С. 120. https://doi.org/10.31857/S2686953522600933
- Immobilized Catalysts. Ed. Kirschning A. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2004. V. 242. 336 p.
- Can L., Yan L. Eds. Bridging Heterogeneous and Homogeneous Catalysis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2014.
- Рассолов А.В., Иванов Г.А., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Казаков А.В., Усачев Н.Я., Стахеев А.Ю.//Кинетикаикатализ.2021.Т.62.№ 5.С.591. https://doi.org/10.31857/S0453881121050075
- Рассолов А.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Машковский И.С., Смирнова Н.С., Герасимов Е.Ю., Бухтияров А.В., Зубавичус Я.В, Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 6. С. 798. https://doi.org/10.31857/S045388112005010X
- 11. Помогайло А.Д., Калинина К.С., Голубева Н.Д., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Кнерель-

ман С.И., Протасова С.Г., Ионов А.М. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 704. https://doi.org/10.7868/S0453881115050159

- Motokura K., Ding S., Usui K., Kong Y. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 11985. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03426
- Esfandiari M., Havaei G., Zahiri S., Mohammadnezhad G. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 472. P. 214778. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214778
- 14. *Quignard F., Choplin A.* Comprehensive Coordination Chemistry II, eBook, Elsevier. 2003. P. 445.
- Zhang J.F., Zhong R., Zhou Q., Hong X., Huang S., Cui H.Z., Hou X.F. // ChemCatChem. 2017.V. 9. P. 2496.
- Balcar H., Čejka J., Sedlaček J., Svoboda J., Zednik J., Bastl Z., Bosaček V., Vohlidal J. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 203. P. 287.
- 17. *Reinhard S., Šoba P., Rominger F., Blume J.* // Adv. Synth. Catal. 2003. V. 345. P. 589.
- Arshad M., Ghiac M. // Appl. Catal. A: Gen. 2011.
 V. 399. P. 75.
- Gutmann T., Ratajczyk T., Xu Y., Breitzke H., Grunberg A., Dillenberger S., Bommerich U., Trantzschel T., Bernarding J., Buntkowsky G. // Solid State NMR. 2010.
 V. 38. № 4. P. 90. https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2011.03.001
- Duckett S.B., Mewis R.E. // Acc. Chem. Res. 2012.
 V. 45. P. 1247. https://doi.org/10.1021/ar2003094
- Eills J., Budker D., Cavagnero S., Chekmenev E.Y., Elliot S.J., Jannin S., Lesage A., Matysik J., Meersmann T., Prisner T., Reimer J.A., Yang H., Koptyug I.V. // Chem. Rev. 2023. V. 123. P. 1417. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00534
- Freakley S.J., Ruiz-Esquius J., Morgan D.J. // Surface and Interface Analysis, 2017. V. 49. № 8. P. 794. https://doi.org/10.1002/sia.6225
- 23. Смирнов М.Ю., Ковтунова Л.М., Калинкин А.В., Сковпин И.В., Коптюг И.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 6. С. 1.
- 24. Giordano G., Crabtree R.H., Heintz R.M., Forster D., Morris D.E. / Inorganic syntheses. Ed. Shriver D.F. Wiley, 1979. V. XIX. P. 218.
- 25. *Moulder J.F., Stckle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. //* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Eden Prairie. MN: Perkin-Elmer, 1992, 261 p.
- 26. Tougaard QUASES-IMFP-TPP2M Ver 2.2 Calculation of inelastic electron mean free path. http://www. quases.com/products/quases-imfp-tpp2m/

Xps Study of the Stability Variations of $[M(COD)Cl]_2$ (M = Ir, Rh) Complexes Anchored on Modified Silica in Reactions of Spin-Selective Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons by Parahydrogen

A. V. Nartova^{1, *} R. I. Kvon¹, L. M. Kovtunova¹, A. M. Dmitrachkov¹, I. V. Skovpin^{1, 2}, V. I. Bukhtiyarov¹

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, ave. Acad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia ²International Tomography Center SB RAS, st. Institutskaya, 3A, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: nartova@catalysis.ru

Changes in the composition of anchored $[M(COD)Cl]_2-NH_2-C_3H_6-SiO_2$ and $[M(COD)Cl]_2-P(Ph)_2-C_2H_4-SiO_2$ (where M = Ir, Rh) catalysts in reactions of gas-phase selective hydrogenation of propene, propyne and 1,3-butadiene with parahydrogen (p-H₂) were studied using XPS. The atomic ratio M/Cl has been proposed as an indicator of the stability of the structure of the anchored complex, both at the stage of sample preparation and in the reaction. Based on a comparison of XPS data and the results of catalytic testing using parahydrogen-induced polarization, it is shown that the stability of the anchored $\{[M(COD)Cl]_2-Linker-SiO_2\}$ complex during hydrogen activation is a key factor in the catalytic behavior of systems. Such stability is influenced not only by the chosen metal and linker, but also by the nature of the hydrogenated substrate.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy, organometallic iridium complex, organometallic rhodium complex, single-site catalyst, selective hydrogenation

УДК 544.47:544.431.8

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

© 2024 г. Н. В. Песков^{а, *}, М. М. Слинько^b

а ФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет вычислительной математики и кибернетики, Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

> ^bФГБУН Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

> > *e-mail: peskovnick@gmail.com

Поступила в редакцию 24.10.2023 г. После доработки 20.11.2023 г. Принята к публикации 01.12.2023 г.

Настоящая работа посвящена анализу возможных пространственно-временных кинетических структур, которые могут возникать в ходе реакций каталитического окисления на металлических поверхностях при атмосферном давлении. Каталитическая колебательная реакция в проточном реакторе моделируется с помощью 1D системы уравнений типа реакция—диффузия—конвекция. В качестве кинетической модели используется модель колебательной реакции каталитического окисления типа Sales—Turner—Maple (STM). Полученные результаты математического моделирования показывают решающее влияние продольного перемешивания в реакторе на возникновение пространственно-временных структур. Показано также, что в зависимости от соотношения констант адсорбции реагирующих веществ могут возникать три различные изотермические пространственно-временные структуры, а именно неоднородное по пространству стационарное состояние, регулярные и апериодические "дышащие структуры".

Ключевые слова: каталитическое окисление, нелинейная динамика, пространственно-временные структуры, математическое моделирование, уравнения реакция—диффузия—конвекция

DOI: 10.31857/S0453881124020107, EDN: DWLCWO

1. ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные каталитические реакции являются нелинейными системами, которые могут протекать вдали от термодинамического равновесия. При их изучении возможно наблюдение сложного динамического поведения, которому соответствуют автоколебания, волновые процессы и детерминированный хаос [1–4]. Пространственно-временные структуры, включающие в себя различные виды волновых процессов, были зафиксированы при проведении каталитических реакций как в высоком вакууме на гранях монокристаллов [3], так и при атмосферном давлении на массивных и нанесенных катализаторах [5]. Для обнаружения пространственных

структур на поверхности катализатора при высоком вакууме были разработаны методы фотоэлектронной эмиссионной спектроскопии (РЕЕМ) и электронной микроскопии низких энергий (LEEM) [6, 7]. При атмосферном давлении до недавнего времени применялся только метод инфракрасной термографии (IRT), с помощью которого были зафиксированы тепловые структуры на поверхности катализатора в ходе протекания реакций окисления СО [8], Н₂ [9], NH₃ [10] и C₂H₄ [11]. Было показано, что в ходе колебательных режимов на поверхности катализатора возникают горячие "пятна", и разница температур между горячей и холодной зонами поверхности катализатора может достигать 190°С [12]. В связи с этим в первых работах по математическому моделированию пространственно-временных структур на поверхности катализатора при атмосферном давлении были использованы неизотермические модели, в которых скорость реакции аппроксимировалась либо уравнением первого порядка [12], либо

Сокращения и обозначения: STM — математическая модель Sales—Turner—Maple; PEEM — фотоэлектронная эмиссионная спектроскопия, LEEM — электронная микроскопия низких энергий, IRT — инфракрасная видео термография, XPS — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, CSTR — реактор идеального смешения.

имела вид полинома [13, 14]. М. Шейнтух с сотр. был первым, кто для математического моделирования пространственных неизотермических структур в ходе реакции окисления СО на поверхности Рd-стекловолоконного катализатора применил неизотермическую модель типа STM [15, 16]. Авторам удалось успешно описать наблюдавшиеся экспериментально в данной системе "дышащие" тепловые структуры и "горячие пятна".

В последнее время для изучения пространственных структур при атмосферном давлении был успешно использован метод визуального наблюдения за состоянием поверхности металлических катализаторов в ходе колебательных реакций [17-22]. Этот метод оказался наиболее информативен и полезен при наблюдении пространственных структур в реакциях окисления метана [17, 18], этана [19–20] и СО [21, 22] на поверхности никелевых и кобальтовых катализаторов, для которых существует значительное различие в цвете восстановленной и окисленной поверхности. Было показано, что во всех данных системах в ходе автоколебаний скорости реакции имеются кинетические пространственно-временные структуры, не обусловленные неизотермическим протеканием процесса. Природа автоколебаний и волновых явлений в данном случае определяется периодическими процессами окисления и восстановления поверхности катализатора, затрагивающими также объем катализатора. При этом наиболее активной в реакциях окисления была светлая (восстановленная) поверхность катализатора, а темная (окисленная) проявляла меньшую активность. Аналогичные закономерности были получены при изучении автоколебаний скорости реакции окисления пропана на никелевом катализаторе методом in situ XPS [23]. Одновременные видеонаблюдения за цветом его поверхности in situ XPS измерения подтвердили кинетическую природу волновых явлений на поверхности никелевой фольги в ходе реакции окисления пропана и их связь с процессами окисления и восстановления катализатора [24].

Несмотря на большое число реакций, в которых обнаружены кинетические волновые явления на поверхности катализатора, существует только одна работа, посвященная математическому моделированию изотермических волн окисления и восстановления, возникающих в ходе реакции окисления СО на никелевом катализаторе [25], в которой показано, что ки-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

нетические волновые явления на его поверхности могут возникать в реакторе идеального смешения (CSTR) при наличии влияния внешней диффузии на скорость реакции. Цель настояшей работы – анализ условий возникновения кинетических волновых явлений в проточном реакторе, где возникают градиенты концентраций реагирующих веществ как в объеме реактора, так и на поверхности катализатора. Для получения наиболее общих закономерностей, относяшихся сразу ко многим реакциям окисления, была выбрана абстрактная кинетическая STM-модель, в которой колебания обусловлены процессами окисления-восстановления поверхности катализатора [26]. В этой математической модели нетривиальное пространственно-однородное стационарное решение не существует, и традиционные методы теоретического анализа пространственных структур, описанные в работе [27], неприменимы. В связи с этим в настоящем исследовании будут представлены результаты численного изучения распределенной математической модели.

2. ТОЧЕЧНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Модель типа STM включает в себя стадии адсорбции, десорбции, реакции, окисления и восстановления поверхности, которые представлены в табл. 1, где в качестве X используется обозначение для окислителя-кислорода, а Y – для восстановителя в реакционной смеси. V_0 , W_0 – концентрации окислителя и восстановителя в газовой фазе, x, y – адсорбированные частицы окислителя и восстановителя, x, y – степени покрытия поверхности окислителем и восстановителя, z – степень покрытия поверхности оксидом металла, k_i – константа соответствующей стадии. Согласно механизму колебаний по типу STM, адсорбция окислителя происходит только на восстановленной поверхности.

Система кинетических уравнений, соответствующая механизму реакции, представленному в табл. 1, имеет следующий вид:

$$dx/dt = V_0 k_1 (1 - x - y)^2 (1 - z)^2 - k_4 x y - k_5 x (1 - z),$$

$$dy/dt = W_0 k_2 (1 - x - y) - k_3 y - k_4 x y - k_6 y z, \quad (1)$$

$$dz/dt = k_5 x (1 - z) - k_6 y z.$$

Стадия	Описание	Скорость стадии
Адсорбция Х	$X + 2M \rightarrow 2x$	$R_1 = V_0 k_1 (1 - x - y)^2 (1 - z)^2$
Адсорбция Ү	$Y + M \rightarrow y$	$R_2 = W_0 k_2 (1 - x - y)$
Десорбция Ү	$y \rightarrow Y + M$	$R_3 = k_3 y$
Реакция	$x + y \rightarrow XY + 2M$	$R_4 = k_4 x y$
Окисление катализатора	$M + x \rightarrow Mx$	$R_5 = k_5 x (1 - z)$
Восстановление катализатора	$M_X + y \rightarrow M + XY$	$R_6 = k_6 y_Z$

Таблица 1. Механизм реакции

Систему можно привести в безразмерный вид, введя безразмерное время $\tau = V_0 k_1 t$, как это было сделано в работе [26]:

$$dx/d\tau = (1 - x - y)^{2}(1 - z)^{2} - \kappa_{4}xy - \kappa_{5}x(1 - z),$$

$$dy/d\tau = p(1 - x - y) - \kappa_{3}y - \kappa_{4}xy - \kappa_{6}yz,$$
 (2)

$$dz/d\tau = \kappa_{5}x(1 - z) - \kappa_{6}yz,$$

где $p = (W_0 k_2)/(V_0 k_1)$ является параметром и $\kappa_i = k_i/(V_0 k_1).$

Константы адсорбции k_i (i = 1, 2) находили на основе кинетической теории идеального газа по формуле (3):

$$k_i = \frac{S_i}{N_i} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}},\tag{3}$$

где *R*, Дж К⁻¹моль⁻¹ — универсальная газовая постоянная, *T*, К — температура газовой смеси, M_i — масса одного моля газа, кг/моль, N_i — количество активных центров на поверхности катализатора, моль/м², и s_i — коэффициент прилипания. В настоящей работе константы адсорбции были рассчитаны для O₂ ($M_1 = 0.032$ кг/моль) и CO ($M_2 = 0.032$ кг/моль). Величина $N_c = 2.11 \times 10^{-5}$ моль/м² соответствует поверхности металлического Pd. Предполагается, что коэффициенты прилипания $s_1 = s_2 = 0.1$.

В качестве начальной аппроксимации величины констант других стадий механизма реакции были взяты из работы [26], при которых безразмерные параметры модели (2) принимают следующие значения: $\kappa_3 = 10^{-1}$, $\kappa_4 = 10^2$, $\kappa_5 = 10^{-6}$, $\kappa_6 = 2 \times 10^{-7}$.

Для проведения расчетов давление окислителя в исходной реакционной смеси было принято постоянным и равным 2 кПа ($V_0 = 2.83 \times 10^{-1}$ моль/м³) и температура газа *Т* принималась 850 K, что соответствует условиям работы [26]. В дальнейшем параметр *p* будет

использоваться в качестве управляющего параметра, определяемого внешними условиями. Продолжение нетривиального стационарного состояния по параметру *p* позволило определить интервал существования колебательного решения (предельного цикла), величина которого составляет 0.165 . При <math>p < 0.165 поверхность катализатора находится в окисленном состоянии, а при p > 0.525 в восстановленном состоянии.

На рис. 1 показано колебательное решение системы (2), полученное при p = 0.5, при использовании начальных условий x(0) = y(0) = z(0) = 0. Период колебаний равен 1.2×10^7 безразмерных единиц, что соответствует 50 с. Из рисунка видно, что колебания имеют релаксационный характер. Во время колебаний происходит как окисление поверхности $\frac{dz}{dt} > 0$, так и восстановление поверхности $\frac{dz}{dt} < 0$, причем во время окисления скорость реакции выше, чем во время восстановления. Период колебаний определяется величинами констант κ_5 , κ_6 , тогда как отношение данных констант κ_5/κ_6 обуславливает длительность стадий окисления и восстановления во время предельного цикла.

3. РАСПРЕДЕЛЕННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Моделью проточного реактора является прямоугольный канал шириной L (м) и высотой L/2. Плоский квадратный катализатор размером $L \times L$ (м²) расположен в нижней части канала. Газовая смесь, содержащая восстановитель Y и окислитель X, пропускается через канал с линейной скоростью u (м/с).

Пусть ξ обозначает координату вдоль реактора по направлению потока газа, а катализатор расположен на участке $0 < \xi < L$. Предположим,



Рис. 1. Колебательное решение системы (2) при p = 0.5 (а); колебания скорости реакции R при p = 0.5 и остальных параметрах, соответствующих величинам (3) (б).

что распределения концентраций реагентов $V(\xi, t)$ и $W(\xi, t)$ (моль/м³) по длине реактора газа описываются с помощью системы уравнений типа реакция—диффузия—конвекция. В безразмерных переменных эта система имеет следующий вид:

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} + \frac{1}{\tau_L} \frac{\partial v}{\partial \zeta} = = d_v \frac{\partial^2 v}{\partial \zeta^2} - a_v v(1 - x - y)^2 (1 - z)^2, \frac{\partial w}{\partial \tau} + \frac{1}{\tau_L} \frac{\partial w}{\partial \zeta} = = d_w \frac{\partial^2 w}{\partial \zeta^2} - a_w \left[pw(1 - x - y) - \kappa_3 y \right], \frac{\partial x}{\partial \tau} = j(x,s) + v(1 - x - y)^2 \times \times (1 - z)^2 - \kappa_4 xy - \kappa_5 x (1 - z), \frac{\partial y}{\partial \tau} = j(y,s) + pw(1 - x - y) - - \kappa_3 y - \kappa_4 xy - \kappa_6 yz, \frac{\partial z}{\partial \tau} = \kappa_5 x (1 - z) - \kappa_6 yz,$$

$$(4)$$

где $\zeta = \xi/L$ – безразмерная длина, а $v = V/V_0$ и $w = W/W_0$ – безразмерные концентрации реагирующих веществ в газовой фазе. Параметры системы (4) в безразмерной форме имеют следу-

ющий вид:
$$\tau_L = V_0 k_1 t_L$$
, $d_v = \frac{D_X}{V_0 k_1 L^2}$, $d_w = \frac{D_Y}{V_0 k_1 L^2}$
КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

 $a_{v} = \frac{2N_{c}}{V_{0}L}, \ a_{w} = \frac{2N_{c}}{W_{0}L}, \ rge \ t_{L} = L/v$ – время контакта; D_{X} и D_{Y} – коэффициенты диффузии реагентов X и Y в газовой фазе.

Модель (4) учитывает диффузию адсорбированных частиц х и у по поверхности катализатора, а поверхностный оксид Мх считается неподвижным. В настоящей работе рассматривается миграция прыжкового типа, т.е. частицы х или у могут перепрыгивать из занятого активного центра поверхности в другой свободный активный центр. Таким образом, интенсивность миграции определяется не только концентрацией поверхностных частиц, но и числом свободных центров на поверхности катализатора [28]. Уравнение такого типа миграции можно представить в следующем виде:

$$\partial x/\partial t = H_x \left(s \partial^2 x/\partial \zeta^2 - x \partial^2 s/\partial \zeta^2 \right) (\equiv J(x,s)),$$

где H_x , м²/с – коэффициент, аналогичный коэффициенту диффузии, а s = 1 - x - y обозначает долю свободных активных центров на поверхности катализатора. Аналогичное уравнение записывается также для миграции частиц у. Безразмерное выражение для J записывается как:

$$j(x,s) = \frac{H_x}{V_0 k_1 L^2} \left(s \partial^2 x / \partial \varsigma^2 - x \partial^2 s / \partial \varsigma^2 \right),$$

Для расчета изменения концентраций реагентов в газовой фазе модель (4) была дополнена следующими граничными условиями Данквертса на входе в реактор ($\xi = 0$):

$$\begin{aligned} & u(V - V_0) |_{\xi = 0} = D_X \partial \xi V |_{\xi = 0}, \\ & u(W - W_0) |_{\xi = 0} = D_Y \partial \xi W |_{\xi = 0}; \end{aligned}$$
 (5)

и граничными условиями Неймана на выходе из реактора ($\xi = L$):

$$\partial_{\xi} V \mid_{\xi=L} = 0, \ \partial_{x} W \mid_{\xi=L} = 0.$$
 (6)

Для степеней покрытий поверхности *x*, *y*, *z* на входе и выходе из реактора использовали граничные условия Неймана.

Коэффициенты диффузии реагирующих веществ в газовой фазе принимали равными $D_X = D_Y = D = 5 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Коэффициенты диффузии реагирующих веществ по поверхности принимали равными $H_x = D/10$, $H_y = 2H_x$. Время контакта t_L принимали равным 0.05 с, что соответствовало линейной скорости газа 0.2 м/с.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

4.1. Численный метод

Для численного решения уравнений (4) распределенной модели был применен метод конечных разностей. Производные по ζ в правой части системы были заменены конечными разностями наравномерной сетке из *N*узлов, $\zeta_k = h/2 + (k-1)h$, k = 1, 2, ..., N, где h = 1/N является шагом сетки. Производную первого порядка $\partial_{\zeta} f$ заменяли разностью $(f_k - f_{k-1})/h$ (1-й порядок точности). Производную второго порядка аппроксимировали центральной разностью $\partial_{\zeta\zeta} f \approx (f_{k-1} - 2f_k + f_{k+1})/h^2$ (2-й порядок точности), где $f_k = f(\zeta_k)$.

Члены f_0 и f_{N+1} определяли с использованием граничных условий (5), (6). Из условий Данквертса при $\zeta = 0$ получаем

$$u(f_0-1)=\frac{D}{Lh}(f_1-f_0).$$

Из условий Неймана при $\zeta = 0, 1$ следует, что

$$f_0 = f_1, f_{N+1} = f_N.$$

Таким образом, система (4) преобразовывалась в систему 5*N* обыкновенных дифференциальных уравнений для 5*N*-мерного вектора неизвестных $q = \{v_k, w_k, x_k, y_k, z_k, k = 1, 2, ..., N\}.$

$$\mathrm{d}q / \mathrm{d}\tau = F(q(\tau)). \tag{7}$$

Матрица Якоби системы (7) является 11-диагональной, поэтому разумно использовать метод разреженных матриц для численного решения системы. Для выбора числа N систему (7) решали с разными значениями N и сравнивали полученные решения. Оказалось, что до величины N = 1000 решения системы заметно различаются, хотя эти различия постепенное уменьшались. Начиная со значения N = 1000 и до значения N = 10000 решения системы были практически неразличимы. Следовательно, все численные решения системы (7), представленные ниже, были получены при N = 1000 (h = 0.001).

Для решения системы (7) использовали пакет программ Matlab "ode15s". Расчеты проводили с относительной точностью 10^{-6} , а в областях качественного изменения поведения системы при изменении параметра *р* точность решения составляла 10^{-9} .

4.2. Результаты численного моделирования

Динамическое поведение модели (7) изучали при варьировании параметра р с шагом 0.001, начиная со значения $p_1 = 0.162$ (точка зарождения колебаний в точечной модели). Колебания с заметной амплитудой возникали в распределенной системе при достижении параметром р величины равной 0.235. Увеличение параметра р приводило к возрастанию периода и амплитуды колебаний. Более того, колебания в распределенной системе (4) существуют и при значении параметра $p > p_2$, т.е. за пределами области колебаний в точечной системе. На рис. 2 и 3 представлены результаты численного решения системы (4) при p = 0.8. Из рис. 2 видно, что решение для z имеет вид "дышащей" пространственно-временной структуры. Сначала фронт окисления распространяется против потока газа от конца пластины катализатора ($\zeta = 1$) в ее начало ($\zeta = 0$). Однако он не доходит до начала пластины, постепенно замедляется и, наконец, останавливается. Далее фронт окисления начинает двигаться в направлении потока газа и возвращается к концу пластины ($\zeta = 1$). Линии уровня функции $z(\zeta, t)$, приведенные на рис. 2, показывают участки "наступления" фронта, где точка z = c движется справа налево, а также участки "отступления" фронта, где эта точка перемещается в противоположном направлении. Из рисунка видно, что чем меньше величина z, тем дальше по пластине происходит распространение волны окисления.

Соответствующие пространственно-временные диаграммы для концентраций $x(\zeta, t)$ и $y(\zeta, t)$

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ



Рис. 2. Пространственно-временная диаграмма степени окисления катализатора $z(\zeta, t)$ с представленными линиями $z = \text{const} \, \text{для} \, z = 0.3, \, 0.5, \, 0.7, \, 0.9 \, \text{при } p = 0.8.$



Рис. 3. Пространственно-временные диаграммы для концентраций $x(\zeta, t)$ (a) и $y(\zeta, t)$ (б). Черная линия — линия уровня $z(\zeta, t) = 0.7$.

вместе с линией уровня для z = 0.7 представлены на рис. 3. Линию уровня *z* можно разделить на две части, связанные с особенностями распространения фронта окисления. В нижней части линии уровня *z* фронт окисления распространяется с конца пластины катализатора в ее начало против потока газа, а в верхней части линии уровня *z* фронт окисления движется в противоположном направлении. На рис.3 также видно, что точка z = 0.7 перемещается против потока газа по поверхности, покрытой преимущественно окислителем (верхняя панель рис. 3), при этом степень покрытия поверхности окислителем *x* снижается с уменьшением ζ , что вызывает замедление скорости стадии окисления и продвижения волны окисления. С другой стороны,

уменьшение ζ приводит к росту концентрации восстановителя (нижняя панель рис. 3), и обратное движение точки z = 0.7 происходит уже по поверхности, покрытой восстановителем.

Временная зависимость безразмерных концентраций окислителя и восстановителя на выходе из реактора показана на рис. 4. Из рисунка следует, что в газовой фазе при p = 0.8 происходят регулярные периодические колебания, которые сохраняются при возрастании параметра p до 0.94. Последующее увеличение параметра p приводит к усложнению колебательного режима, и, как видно из рис. 5, возникают сложные периодические колебания, когда за один период колебаний наблюдаются три последовательных пика. Дальнейший рост параметра p вызывает нарушение регулярности колебаний. Динамическое поведение при p = 1.01, показанное на рис. 6, представляет собой нерегулярные колебания, которые обуславливаются тем, что фронт окисления в этом случае произвольным образом останавливается на разных участках пластины катализатора.



Рис. 4. Временная зависимость безразмерных концентраций окислителя (v) и восстановителя (w) на выходе из реактора.



Рис. 5. Сложные периодические колебания безразмерных концентраций окислителя (*v*) и восстановителя (*w*) при p = 0.97.



Рис. 6. Нерегулярные колебания безразмерных концентраций окислителя (v) и восстановителя (w) при p = 1.01.



Рис. 7. Распределение степени окисления по длине катализатора в стационарном состоянии при разных значениях величины *p*.

При p = 1.069 колебания исчезают, и в системе устанавливается стационарное состояние, которое является неоднородным по длине пластины катализатора и в котором левая часть пластины катализатора восстановлена ($z \approx 0$), а правая часть окислена ($z \approx 1$). Увеличение *р* приводит к стационарному состоянию, в котором вся пластина восстановлена. Детали этого перехода и распределение степени окисления по длине катализатора в стационарном состоянии при разных значениях р показаны на рис. 7. Из рисунка видно, что восстановление пластины катализатора начинается с ее залнего края. При возрастании параметра p функция $z(\zeta)$ становится унимодальной с максимумом в центральной части пластины. Рис. 7 также показывает, что при определенных значениях параметра р существует пространственно-неоднородное стационарное состояние, в котором центр пластины окислен, тогла как конны пластины полностью восстановлены.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые проведен анализ возникновения пространственно-временных структур в проточном реакторе в изотермических условиях с учетом диффузии реагирующих веществ как в газовой фазе, так и по поверхности катализатора. В качестве кинетической модели была выбрана STM-модель, которая является основой для описания колебательных режимов с учетом окисления и восстановления поверхности катализатора.

Представленные выше результаты показывают, что в данном случае могут возникать три типа пространственных кинетических структур. Это неоднородные по пространству: 1) стационарное

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2 2024

состояние, 2) периодическая по времени волновая структура, 3) апериодическая по времени "дышащая структура". Определяющими факторами в возникновении пространственных структур в рассматриваемой модели являются наличие автоколебаний в кинетической модели и неоднородное распределение реагентов в газовой фазе.

Показано, что природа возникновения волн окисления и восстановления поверхности катализатора связана с наличием градиента концентраций реагирующих веществ в проточном реакторе и на поверхности катализатора. Тип наблюдаемой пространственной структуры зависит от параметра *p*, который равен отношению скоростей стадий адсорбции реагирующих веществ. Наиболее сложная апериодическая "дышащая структура" возникает в области границы района колебаний при больших *p*. Показано, что нерегулярность колебаний скорости реакции обусловлена случайной позицией места остановки распространения волн окисления.

Одним из важных результатов исследования является установление большего района колебаний в распределенной системе по сравнению с кинетической моделью. Это связано с неоднородностью распределения концентрации реагирующих веществ по объему реактора и по поверхности катализатора.

В настоящей работе приведена зависимость решения модели только от параметра *p*. Более подробная информация о влиянии других параметров на динамическое поведение системы представлена в препринте [29].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122040500058-1.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schuth F., Henry B.E., Schmidt L.D. // Adv. Catal. 1995. V. 39. P. 51.
- Slinko M.M., Jaeger N.I. Oscillating heterogeneous catalytic systems, V. 86. Eds. B. Delmon and J.T. Yates, Elsevier, 1994.
- 3. Imbihl R., Ertl G. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 697.
- 4. *Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.* Chemical complexity via simple models. Berlin–Boston: Watler DeGryater GmbH, 2018.

- Luss D, Sheintuch M. // Catal. Today. 2005. V. 105. P. 254.
- Rotermund H.H. // J. Elec. Spectr. Rel. Phen. 1999. V. 98–99. P. 41.
- Wei H., Lilienkamp G., Imbihl R. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 389. P. 284.
- Marwaha B., Annamalai J., Luss D. // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. P. 89.
- Lobban L., Luss D. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 6530.
- 10. Lobban L., Philippou G., Luss D. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 733.
- Brown J.R., D'Netto G.A., Schmitz R.A. Temporal Order. Eds. L. Rensing and N. Jaeger. Berlin: Springer– Verlag, 1985. P. 86.
- Middya U., Graham M.D., Luss D., Sheintuch M. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 2823.
- Middya U., Luss D. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 5029.
- Sheintuch M., Nekhamkina O. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 8165.
- 15. Digilov R.M., Nekhamkina O., Sheintuch M. // A.I. Ch.E. Journal. 2004. V. 50. P. 163.
- 16. Nekhamkina O., Digilov R.M., Sheintuch M. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 2322.
- 17. Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Korchak V.N., Aptekar E.L. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 304. P. 21.
- 18. Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Korchak V.N. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 321. P. 180.

- 19. Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Korchak V.N.// Catal. Lett. 2007. V. 119. P. 339.
- 20. Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Korchak V.N.// Surf. Sci. 2009. V. 603. P. 1680.
- Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Lomonosov V.I., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2018. V. 148. P. 3646.
- 22. Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Gorenberg A. Ya., Shashkin D.P., Korchak V.N. // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. V. 128. P. 587.
- Kaichev V.V., Gladky A.Y., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I. // Surf. Sci. 2013. V. 609. P. 113.
- Kaichev V.V., Saraev A.A., Gladky A.Y., Prosvirin I.P., Blume R., Teschner D., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. P. 026001.
- 25. Слинько М.М., Макеев А.Г., Бычков В.Ю., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. С. 99.
- Sales B.C., Turner J.E., Maple M.B. // Surf. Sci. 1982.
 V. 114. P. 381.
- 27. *Cross M., Greenside H.* Pattern formation and dynamics in nonequilibrium systems, Cambridge University Press, 2009.
- 28. Yelenin G.G., Makeev A.G. // Математическое моделирование. 1992. Т. 4. С. 11.
- 29. *Peskov N.V., Slinko M.M.* Numerical simulation of self-oscillating catalytic reaction in plug-flow reactor. arXiv preprint arXiv:2303.12022. https://arxiv.org/ abs/2303.12022

Mathematical Modelling of a Self-Oscillating Catalytic Reaction in a Flow Reactor

N. V. Peskov^{1, *}, M. M. Slinko²

¹Faculty of Computational Mathematics and Cybernetics, Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia

²Semenov Institute of Chemical Physics, Kosygina Str., 4, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: peskov@cs.msu.ru

The article is devoted to the analysis of possible spatiotemporal kinetic structures that can arise during catalytic oxidation reactions on metal surfaces at atmospheric pressure. The catalytic oscillatory reaction in a flow reactor is modeled using a 1D system of equations of the reaction—diffusion—convection type. The STM type oscillatory reaction model of catalytic oxidation is used as a kinetic model. The obtained results of mathematical modelling show the decisive influence of an axial mixing in the reactor on the development of spatiotemporal structures. It is also shown that, depending on the ratio of adsorption constants of reacting species, three different isothermal spatiotemporal structures can arise, namely a spatially inhomogeneous stationary state, regular and aperiodic "breathing structures".

Keywords: catalytic oxidation, nonlinear dynamics, spatiotemporal structures, mathematical modeling, reaction–diffusion–convection equations

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 65 № 2

2024

232