



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения  
Российской академии наук

# КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ



ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

НОВОСИБИРСК 1998

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

# **КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ**

Фундаментальные исследования  
Института катализа им. Г.К. Борескова

Под редакцией члена-корреспондента РАН Р.А. Буянова

Новосибирск  
1998

**КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ:** Фундаментальные исследования Института катализа им. Г.К. Борескова. / Под редакцией чл.-корр. РАН Р.А. Буянова / Институт катализа им. Г.К. Борескова; Издательство СО РАН. - Новосибирск, 1998. - 304 с.

В монографии в краткой форме проанализированы некоторые результаты фундаментальных исследований, проводимых учеными Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН на протяжении ряда лет.

Предлагаемый материал не претендует на полноту охвата и изложения, однако он достаточно полно освещает весь спектр проблем этой области знаний и вклад ученых Института в их решение.

Монография посвящена 40-летию юбилею Института и может представлять интерес для широкого круга ученых, инженеров, аспирантов, студентов, интересующихся современным состоянием и проблемами катализа во всем их многообразии.

---

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН) создан в соответствии с Постановлением ЦК КПСС и СМ СССР в 1958 году. Его организатором и первым директором, вплоть до кончины в 1984 году, был выдающийся ученый в области физической химии и химической технологии академик Г.К. Боресков. С 1984 по 1995 годы Институт возглавлял крупный ученый, специалист в области химической кинетики, химической радиоспектроскопии и катализа академик К.И. Замараев.

Сегодня Институт – одно из самых крупных в мире научных учреждений в области химического катализа. В структуре его семи отделов и Омского филиала функционирует 39 лабораторий и 25 самостоятельных групп. Персонал Института насчитывает 840 человек, среди них 342 научных сотрудника, в том числе два члена РАН, 45 докторов наук и 182 кандидата наук. Возглавляет Институт видный ученый в области физической химии и катализа академик В.И. Пармон.

Сфера деятельности Института охватывает все аспекты науки о катализе, начиная от сугубо фундаментальных вопросов до создания промышленных катализаторов и технологий. Фундаментальные и прикладные работы проводятся по пяти основным направлениям:

- Создание единой теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; предвидение каталитического действия;
- Разработка теории и научных основ приготовления катализаторов;
- Исследования в области каталитических процессов;
- Разработка теоретических основ химической технологии;
- Разработка катализаторов для новых областей применения.

Уникальный коллектив высококвалифицированных ученых по всему спектру проблем катализа, богатый парк современных приборов и оборудования, опытная база с пилотными установками, развитая инфраструктура обеспечения и традиционные связи с промышленностью позволяют Институту быстро и комплексно решать практически любые вопросы катализа на высоком современном уровне.

За прошедшие годы в Институте разработаны и поставлены на коммерческую основу многие десятки промышленных катализаторов и носителей для них, промышленных каталитических реакторов и технологий. Институт плодотворно сотрудничает с рядом крупных российских и зарубежных фирм.

Институт ведет масштабную работу по координации приоритетных научно-исследовательских комплексных программ России. Регулярно проводятся российские и международные научные конференции, симпозиумы и выставки по важнейшим проблемам науки о катализе.

Ученые Института внесли значительный вклад в развитие фундаментальных научных исследований по всем проблемам науки о катализе, катализаторах и каталитических процессах. В предлагаемой монографии, посвященной 40-летию создания Института, в краткой, почти аннотационной форме изложены наиболее весомые результаты таких фундаментальных исследований. Для тех, кто заинтересуется этими работами, приведены ссылки на первоисточники. Сведения о прикладных работах в монографии не рассматриваются.

*Член-корреспондент РАН*

*Буянов Р.А.*

### НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО, ГОМОГЕННОГО И ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА

#### 1.1. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ГЕТЕРОГЕННО–КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ ПРЕДВИДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

*академик Боресков Г.К.*

Гетерогенный катализ реакций окисления лежит в основе ряда важнейших промышленных процессов, и поэтому реакции этого класса всегда служили объектом теоретических и экспериментальных исследований, в которых проблемы предвидения каталитического действия и подбора активных катализаторов стимулировали развитие представлений о сущности явлений катализа, поиск общих закономерностей и выяснение механизмов каталитических превращений.

Фундаментальными достижениями в решении этого комплекса проблем современная наука обязана прежде всего трудам академика Г.К. Борескова, 40 лет назад основавшего и более четверти века возглавлявшего Институт катализа.

Организации Института предшествовали два важных (практически неразделимых) этапа в научной деятельности Г.К. Борескова:

- 1) Разработан эффективный ванадиевый катализатор окисления диоксида серы, нашедший широкое промышленное применение в производстве серной кислоты [1].
- 2) Сформулирован и обоснован ряд новых принципиальных положений химической теории катализа: определяющая роль химического состава катализатора, приблизительное постоянство удельной каталитической активности, воздействие реакционной среды на катализатор [2].

Все последующие годы Г.К. Боресков посвятил дальнейшему развитию представлений химической теории катализа, которые обобщены в фундаментальных монографиях и сборниках [3-6]. Полная библиография трудов ученого содержится в книгах [6-8].

Фундаментальным исследованиям в области катализа Г.К. Боресков придавал исключительно важное значение, рассматривая их как основу для решения проблем предвидения каталитического действия веществ и подбора катализаторов, определяющих главные направления научных исследований Института катализа. Особую роль в разработке этих проблем сыграло исследование реакций гетерогенно-каталитического окисления [9-12], в ходе которых был разработан ряд оригинальных методов исследования [10,11], выдвинуты новые теоретические положения и концепции, значение которых выходит за рамки рассматриваемого класса реакций.

Наиболее важные результаты этих исследований позволили сформулировать выводы, имеющие общее значение:

- Сформулирован общий принцип энергетической компенсации, раскрывающий единство природы ускоряющего действия катализаторов в гетерогенном, гомогенном и ферментативном катализе. Катализатор, входя в состав активных комплексов основных стадий реакции, способствует сохранению химической связанности в ходе превращения. Мерой этой связанности может служить степень компенсации энергии разрывающихся связей энергией образующихся связей. Основные типы каталитического действия определяются характером такой компенсации, которая может проходить по двум принципиально различным механизмам промежуточного химического взаимодействия реагентов с катализатором: стадийному и слитному.
- Классификация типов механизмов каталитических реакций – стадийный и слитный – позволяет более сознательно подходить к поиску закономерностей каталитических реакций, и в настоящее время широко используется в практике изучения механизма катализа. Разработаны способы экспериментального определения типов механизмов и для ряда окислительных реакций установлены пути повышения степени компенсации энергии и их особенности для механизмов различного типа.
- Разработан метод определения энергии связи поверхностного кислорода, а также метод исследования механизма реакций, основанный на анализе изотопного обмена и переноса изотопов реакцией. Эти методы позволяют получить детальную информацию о реакционной способности поверхностного кислорода, его энергетической неравноценности, атомности поверхностных форм и их участии в реакциях окисления. Методы нашли эффективное применение при исследовании многих каталитических систем и реакций.
- Обоснована концепция, согласно которой в пределах ограниченных групп катализаторов и каталитических реакций энергию активированного комплекса можно оценить из величины энергии отдельных связей, разрывающихся или возникающих при превращении активированного комплекса. Эта концепция

оказалась весьма плодотворной и в настоящее время является главным путем для предвидения каталитического действия. В частности, применение этого подхода к реакциям полного окисления привело к установлению определяющей роли энергии связи кислорода с поверхностью катализатора, что позволяет на основании данных о состоянии поверхностного кислорода предсказать каталитическую активность оксидов в этих реакциях.

- Для реакций селективного окисления, помимо энергии связи кислорода, решающее значение приобретает специфическая активация окисляемого вещества, характер которой определяет состав, строение и энергию взаимодействия поверхностных комплексов. Выявлена многозначность требований к катализатору, предъявляемых на разных стадиях процесса, что приводит к сложной зависимости каталитических свойств от химического состава и структуры катализатора. Установление этой зависимости в ряде случаев позволяет предсказать каталитические системы селективного действия.
- В случае сложных оксидных катализаторов энергия связи кислорода и форма активации окисляемого вещества, помимо химической природы катиона, определяются структурой его ближайшего окружения. Это открывает путь направленного синтеза оксидных систем с заданными каталитическими свойствами иона определенной химической природы.
- Сформулирован подход, обосновавший необходимость рассмотрения катализатора и реакционной среды как единой системы, в которой под воздействием реагирующих молекул катализатор может изменять состав, структуру и каталитические свойства поверхности. Это приводит к двум важным следствиям, на которые должно опираться изучение каталитических систем – к правилу Борескова о приблизительном постоянстве удельной активности катализаторов одинакового химического состава, которое является одним из фундаментальных принципов катализа, и к необходимости учета в кинетических уравнениях изменения каталитических свойств под воздействием реакционной среды, без чего невозможно адекватное описание кинетики процесса. Кроме того, этот подход открывает возможность значительного повышения эффективности процессов путем направленного регулирования нестационарного состояния катализатора.

Теоретические положения, сформулированные в ходе исследований, открыли возможность для разработки и внедрения большого числа важных катализаторов и каталитических процессов, связанных с решением экологических проблем, производством удобрений, получением продуктов основного органического синтеза. В ряде случаев это позволило получить полные кинетические описания процессов, вошедшие в справочники и положенные в основу расчета контактных аппаратов.

### Литература:

1. Боресков Г.К. «Катализ в производстве серной кислоты», М-Л.: Госхимиздат, 1954, 348 с.
2. Боресков Г.К. Механизм действия твердых катализаторов. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», М.: Наука, 1955, с.5-28.
3. Боресков Г.К. «Гетерогенный катализ», М.: Наука, 1986, 1988 (исправленное издание), 304 с.
4. Боресков Г.К. «Катализ», ч. 1 и 2, Новосибирск: Наука, ИК СО АН СССР, 267 с.
5. Боресков Г.К. «Некоторые проблемы катализа», М.: Знание, 64 с.
6. Боресков Г.К. «Катализ. Вопросы теории и практики» (Избранные труды), Новосибирск: Наука, 1987, 536 с.
7. «Академик Георгий Константинович Боресков». Очерки, материалы, воспоминания. Новосибирск: ИК СО РАН, 1997, 459 с.
8. «Георгий Константинович Боресков». Материалы к биобиблиографии ученых СССР, серия хим. наук, вып. 70, М.: Наука, 1982, 119 с.
9. Boreskov G.K. Catalytic Activation of Dioxygen. Catalysis: Sci. Techn. Berlin etc., 1982, v.3, p.39-137.
10. Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А. Зависимость активности катализаторов окисления от энергии связи кислорода. Основы предвидения каталитического действия. т.1, М.: Наука, 1970, с.343-354.
11. Boreskov G.K., Muzykantov V.S. Investigation of Oxide-Type Catalysts by Reactions of Oxygen Isotopic Exchange. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1973, v.213, p.137-160.
12. Андрушкевич Т.В., Веняминон С.А., Иванов А.А., Поповский В.В., Соколовский В.Д., Хасин А.А., Юрьева Т.М. «Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления». Под ред. Музыкантова В.С., Новосибирск: ИК СО РАН, 1993, 187 с.

## 1.2. КАТАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛАМИ ПЛАТИНЫ: ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА И ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА

*д.х.н. Собянин В.А.*

Окисление водорода и изотопный обмен кислорода являются классическими каталитическими реакциями, которые обычно используются для развития и проверки положений теории и практики окислительного гетерогенного катализа. Исследования механизма этих реакций были выполнены на трех плотнейших гранях платины (111), (110) и (100) [1-5]. Полученные результаты позволили рассмотреть закономерности катализа платиной, в том числе такие фундаментальные вопросы, как: взаимосвязь между адсорбционными и каталитическими свойствами, химическая природа наблюдаемых адсорбированных частиц и их роль в протекании каталитических реакций; реконструкция поверхности и изменение ее химического состава под воздействием реакционной среды, влияние этих факторов на каталитические свойства; проблема «разрыва давления», т.е. проблема совместимости данных, полученных в области глубокого вакуума и в области реального катализа.

Было показано, что:

- окисление водорода является структурно-нечувствительной реакцией. Удельная каталитическая активность и кинетика реакции на изученных гранях платины практически одинаковы и совпадают с данными для поликристаллических образцов.

Скорость стационарной реакции определяется стадиями диссоциативной адсорбции водорода и кислорода и не зависит от их дальнейшего превращения вследствие больших констант взаимодействия в адсорбированном слое;

- изотопный обмен кислорода протекает по адсорбционно-десорбционному механизму и является структурно-чувствительной реакцией, кинетические параметры которой существенно различаются при переходе от одной грани к другой;
- в наибольшей мере воздействию реакционной среды подвержена грань Pt(100), проявляющая вследствие этого ряд особенностей в каталитических свойствах. Так, в условиях реакции окисления водорода протекание обратимой реконструкции поверхности Pt(100) вызывает гистерезис на зависимости скорости реакции от температуры и отношения давлений реагентов. В случае изотопного обмена O<sub>2</sub> наблюдаются две кинетические области, существование которых обусловлено фазовым переходом в поверхностном слое Pt(100);
- детальная информация, получаемая в области глубокого вакуума, позволяет прогнозировать каталитическую активность при повышенном давлении, а в ряде случаев выявить прямую взаимосвязь между скоростью реакции в этих областях. В частности, установлено, что механизм окисления водорода на платине сохраняется неизменным при увеличении давления стехиометрической смеси реагентов на 8 порядков. Найдено соответствие между адсорбционными характеристиками кислорода, измеренными в глубоковакуумных условиях, и кинетическими параметрами изотопного обмена O<sub>2</sub> на гранях платины при давлении ~1 торр.

#### Литература:

1. Собянин В.А., Боресков Г.К., Чолач А.Р. Докл. АН СССР, 1984, т.278, с.1422.
2. Собянин В.А., Боресков Г.К., Чолач А.Р. Докл. АН СССР, 1984, т.279, с.1410.
3. Собянин В.А., Боресков Г.К., Калинин А.В. Докл. АН СССР, 1985, т.283, с.922.
4. Sobyenin V.A., Boreskov G.K., Cholach A.R., Losev A.P. React. Kinet. Catal. Lett., 1985, v.27, p.299.
5. Собянин В.А. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. ИК СО РАН, Новосибирск, 1990, 37 с.

### 1.3. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ МОНООКСИГЕНАЗНОГО ТИПА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*д.х.н. Панов Г.И.*

Создание новых теоретических подходов к синтезу ценных кислородсодержащих органических продуктов является одной из самых трудных задач каталитической химии. Это особенно важно в отношении реакций окислительного гидроксирования углеводородов, которые в настоящее время обычно осуществляются путем сложных многостадийных процессов, нередко требующих применения агрессивных реагентов. В то же время природные ферменты – монооксигеназы (МО) легко проводят эти реакции в одну стадию.

Это замечательное свойство монооксигеназ обусловлено способностью их Fe-содержащих центров генерировать чрезвычайно активные частицы кислорода, способные селективно внедряться в неактивированные C-H связи органических молекул.

Попытки создать функциональные модели МО и применить биомиметические подходы в технологических целях наталкиваются на неспособность искусственных систем генерировать столь активные частицы кислорода. Это особенно относится к так называемым метан-монооксигеназам (ММО), уникальная активность которых позволяет гидроксिलировать даже метан.

В связи с этим большой интерес представляет открытая в нашей лаборатории способность комплексов Fe, введенных в матрицу цеолита ZSM-5, создавать новую форму поверхностного кислорода, названную  $\alpha$ -формой.  $\alpha$ -Кислород образуется при разложении  $N_2O$  и обладает исключительно высокой реакционной способностью. При комнатной температуре он реагирует с широким кругом углеводородных молекул, включая алканы, циклоалканы, алкены, арены. Во всех случаях эти реакции приводят к образованию монооксигенированных продуктов, типичных для биологического окисления. Более того, в этих условиях  $\alpha$ -кислород с высокой скоростью окисляет метан, давая метанол в качестве единственного продукта.

Для выявления более глубокой аналогии с действием МО были измерены кинетические изотопные эффекты (КИЭФ) при окислении метана и бензола  $\alpha$ -кислородом. Измерения показали, что, как и в случае монооксигеназ, окисление метана протекает с большими значениями КИЭФ (от 2 до 5 в зависимости от температуры), тогда как при окислении бензола КИЭФ отсутствует.

Таким образом,  $\alpha$ -кислород проявляет удивительное сходство с кислородом МО в отношении таких важнейших характеристик, как активность, селективность и механизм окисления. Это позволяет рассматривать систему «FeZSM-5 -  $N_2O$ » как новую модель, успешно имитирующую биологическое окисление. Недавние исследования, выполненные совместно с лабораторией А.Е. Шилова (ИХФ РАН в Черноголовке), показали, что Мессбауэровские параметры Fe в составе FeZSM-5 совпадают с параметрами Fe в составе ММО.

Высокая стабильность цеолитной матрицы, в которой инкапсулированы активные комплексы Fe, открывает благоприятные возможности для практического применения этой биомиметической системы. Примером этих возможностей является одностадийный процесс окисления бензола в фенол, разработанный нами совместно с фирмой Solutia (США). Как показали недавние испытания, проведенные на пилотном заводе фирмы, новый процесс обладает исключительно высокой эффективностью. Его коммерческое использование планируется начать в 2000 г.

Дальнейшее развитие биомиметической концепции может привести к созданию принципиально новых подходов для разработки усовершенствованных каталитических технологий.

**Литература:**

1. Харитонов А.С., Панов Г.И., Соболев В.И. Успехи химии, 1992, т.61, № 11, с.2062-2077.
2. Panov G.I., Sobolev V.I., Dubkov K.A., Kharitonov A.S. Proc. 11<sup>th</sup> Int. Congr. on Catalysis, Elsevier, 1996, p. 493-502.
3. Пирютко Л.В., Харитонов А.С., Бухтияров В.И., Панов Г.И. Кинетика и катализ, 1997, т.38, № 1, с.102-105.
4. Panov G.I., Sobolev V.I., Dubkov K.A., Parmon V.N., Ovanesyan N.S., Shilov A.E., Shteinman A.A. React. Kinet. Catal. Lett., 1997, v.61, № 2, p.251-258.
5. Panov G.I., Uriarte K.A., Rodkin M.A., Sobolev V.I. Catal. Today, 1998, to be published.

**1.4. ОБОСНОВАНИЕ СТАДИЙНЫХ  
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ МЕХАНИЗМОВ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА  
НА СЕРЕБРЕ И СИНТЕЗА АММИАКА НА ЖЕЛЕЗЕ**

*д.х.н. Хасин А.В.*

Разработаны методы отдельного изучения стадий с применением изотопных и адсорбционных методов и благодаря этому развиты подходы к количественному объяснению механизмов и кинетики каталитических реакций.

Общим для каталитических реакций окисления этилена и синтеза аммиака является вопрос о механизме поверхностного промежуточного взаимодействия  $O_2$  и  $N_2$  с катализатором, или механизме каталитической активации кислорода и азота. Вопросы о том, совершаются ли каталитические реакции окисления этилена на серебре и синтеза аммиака на железе по стадийному или ассоциативному механизму (то есть с участием атомарно или молекулярно адсорбированных форм кислорода и азота) принадлежали к наиболее дискуссионным в исследованиях по катализу. Обычные кинетические исследования не позволяли разделить эти две возможности. Решение этих задач было достигнуто путем отдельного изучения стадий изотопными и адсорбционными методами и соотнесения их скорости со скоростью каталитической реакции. Следующие результаты доказывают справедливость стадийного окислительно-восстановительного механизма реакций.

1. Найдено протекание по адсорбционно-десорбционному механизму реакций изотопного обмена кислорода на серебре [1] и азота на железе [2], отражающее осуществление обратимой диссоциативной адсорбции этих веществ на поверхности катализаторов. Таким образом, измеряемая скорость обмена есть скорость диссоциативной адсорбции кислорода или азота при данной степени покрытия поверхности.
2. Показано для каталитической реакции окисления этилена на серебре [1]: равенство скоростей расходования кислорода в реакции, изотопного обмена и адсорбции кислорода при одинаковых покрытиях поверхности кислородом; количественное

согласие между скоростями окисления этилена, вычисляемыми на основе результатов кинетических исследований адсорбции кислорода и взаимодействия предварительно адсорбированного кислорода с этиленом (то есть стадий каталитической реакции), и непосредственно измеряемыми скоростями каталитической реакции.

3. Найдено количественное соответствие скоростей изотопного обмена азота и синтеза аммиака на железе соотношению, основанному на представлении о диссоциативной адсорбции азота как лимитирующей стадии каталитической реакции [3]. Из найденного адсорбционно-десорбционного механизма изотопного обмена азота на железе следует соотношение, выполняющееся количественно, если лимитирующей стадией реакции является диссоциативная адсорбция азота на катализаторе:

$$W_c = W(P/P^* - 1).$$

Здесь  $W_c$  - скорость синтеза при парциальном давлении азота в реакционной смеси  $P$ ;  $W$  - скорость обмена при давлении азота  $P^*$ , равном летучести адсорбированного азота в условиях синтеза. Смысл этого соотношения заключается в сравнении скоростей обмена и синтеза при одной и той же летучести адсорбированного азота и, следовательно, при одинаковой степени покрытия поверхности азотом. Предложенное соотношение можно рассматривать как теоретическую модель обратимой реакции, выражающую связь между непосредственной характеристикой промежуточного поверхностного взаимодействия, какой является скорость изотопного обмена, и скоростью каталитической реакции.

Таким образом, дано количественное обоснование стадийных механизмов обратимой (синтез аммиака) и практически необратимой (окисление этилена) окислительно-восстановительных каталитических реакций.

#### Литература:

1. Хасин А.В. Кинетика и катализ, 1993, т.34, №1, с.42-53.
2. Рачковский Э.Э., Хасин А.В., Боресков Г.К., Колчанова В.М., Филимонова С.Н. Докл. АН СССР, 1972, т.206, № 6, с.1398-1401.
3. Боресков Г.К., Колчанова В.М., Рачковский Э.Э., Филимонова С.Н., Хасин А.В. Кинетика и катализ, 1975, т.16, № 5, с.1218-1223.

### 1.5. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ SO<sub>2</sub> НА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*д.х.н. Бальжинимиев Б.С., д.х.н. Лапина О.Б.,  
д.х.н. Мастихин В.М., к.х.н. Симонова Л.Г.*

Выполнен цикл исследований каталитического окисления диоксида серы в триоксид на ванадиевых катализаторах, включающий установление строения активного



Экспериментально определены константы скоростей стадий катализа, а также равновесные характеристики процессов комплексообразования ванадия, определяющие концентрации активных комплексов  $V(V)$  в расплаве. Сформулирована кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные в широком диапазоне условий проведения реакции. Модель отражает зависимость скорости реакции от стехиометрии активированного комплекса и концентрации активных частиц ванадия.

Разработаны физико-химические основы генезиса катализатора на различных стадиях приготовления. Установлено, что текстурные характеристики катализатора и свойства активных комплексов определяются особенностями взаимодействия легкоплавкого активного компонента с силикагелевым носителем. При термообработке активный компонент взаимодействует с силикагелем, образуя поверхностные соединения, в которых ванадий имеет несвойственную оксосульфатованадатам тетраэдрическую координацию. Эти поверхностные соединения неактивны в каталитической реакции, но они стабилизируют активные комплексы в объеме расплава, способствуя образованию ассоциированных форм ванадия. Распределение расплава активного компонента зависит от исходной текстуры носителя и характера адгезионно-капиллярных процессов на границе раздела жидкость/твердое. При переходе от однороднопористых носителей к неоднороднопористым распределение расплава может меняться от равномерного пленочного покрытия до объемного заполнения пористого пространства крупных агрегатов носителя с блокировкой части расплава в каталитически неактивные формы.

На основании полученных данных разработаны теоретические основы оптимизации химического состава катализатора и его пористой структуры, позволяющие для любых составов реакционных смесей и температур предсказать качественный и количественный состав промотирующих добавок и структуру носителя, обеспечивающих при заданных условиях максимальную скорость реакции.

#### Литература:

1. Mastikhin V.M., Lapina O.B., Bal'zhinimaev B.S., Simonova L.G., Karnatovskaya L.M., Ivanov A.A. *J. Catalysis*, 1987, v.103, № 1, p.160-167.
2. Bal'zhinimaev B.S., Ivanov A.A., Lapina O.B., Mastikhin V.M., Zamaraev K.I. *Farad. Discuss. Chem. Soc.*, 1989, v.87, № 8, p.227-232.
3. Lapina O.B., Mastikhin V.M., Shubin A.A., Krasilnikov V.N., Zamaraev K.I. *Progress in NMR Spectroscopy*, 1992, v.24, № 6, p.457-527.
4. Mastikhin V.M., Lapina O.B. *Vanadium Catalysts: Solid State NMR. Encyclopedia of NMR. Wiley & Sons.*, 1996, v.8, p.10771-10778.
5. Симонова Л.Г., Фенелонов В.Б., Дзисько В.А., Носкова С.П., Крюкова Г.Н., Литвак Г.С. *Кинетика и катализ*, 1982, т.23, № 2, с.462-468.

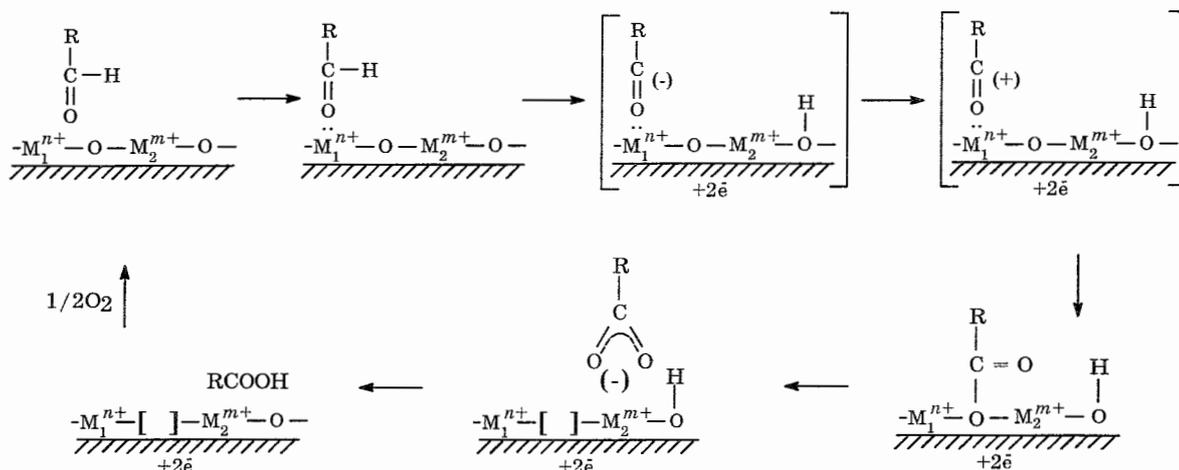
## 1.6. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ И ПРИНЦИПЫ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ В КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

*д.х.н. Андрушкевич Т.В., к.х.н. Попова Г.Я., к.х.н. Бондарева В.М.*

В окислительном катализе основным фактором, определяющим направление протекания реакции в сторону глубокого или селективного окисления, является прочность поверхностных соединений – продуктов взаимодействия с катализатором обоих участников реакции – и окисляемого вещества, и кислорода.

Роль этих факторов выявлена нами для большой группы гетерогенно-каталитических реакций – окисления альдегидов в карбоновые кислоты.

Все альдегиды являются органическими основаниями благодаря повышенной электронной плотности на карбонильном кислороде. Первичная активация альдегидов на оксидных катализаторах осуществляется по донорно-акцепторному механизму с переносом электронной плотности с карбонильного кислорода на ион металла (см. схему). Образование на этой стадии координационно-связанного альдегида (I) сопровождается протонизацией С-Н-связи. При наличии на поверхности нуклеофильного кислорода происходит гетеролитический разрыв С-Н-связи с образованием отрицательно заряженного фрагмента RCO<sup>-</sup> (II), который, являясь донором электронов, восстанавливает оксид и, приобретая положительный заряд (III), взаимодействует с кислородом катализатора превращаясь в окисленные поверхностные солеобразные соединения типа RCOO<sup>-</sup> Me<sup>n+</sup> (IV, V).



Описанный механизм, исходя из требования оптимальности прочности промежуточных соединений, позволяет сформулировать принципы конструирования активной поверхности для реакций типа «основание → кислота» по критерию кислотности центров стабилизации интермедиатов и энергии связи кислорода:

- образование координационно-связанных молекул альдегидов (I) требует наличия в составе катализаторов достаточно кислых центров. Такими центрами могут быть

высокоэлектроотрицательные переходные элементы в высшей степени окисления – молибден, вольфрам, теллур, ванадий, сурьма. Недостаточная электронно-акцепторная способность делает проблематичным образование таких интермедиатов, а слишком высокая – приводит к образованию прочно связанных комплексов, превращающихся в продукты деструкции и глубокого окисления.

- интермедиаты (IV, V), из которых непосредственно образуются кислоты, представляют собой поверхностные соли. Центры их стабилизации должны обладать слабо кислыми или амфотерными свойствами, такими как восстановленные ионы молибдена ( $Mo^{5+}$ ,  $Mo^{4+}$ ) и ванадия ( $V^{4+}$ ). Наличие в катализаторе элементов основного характера приводит к упрочнению поверхностных карбоксилатов. Прочно связанные карбоксилаты превращаются в продукты деструкции и глубокого окисления.
- участие кислорода в селективном окислении альдегидов также определяется прочностью связи. Не вызывает сомнения необходимость отсутствия в катализаторе слабо связанного кислорода (по-видимому,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^-$ ), который, являясь сильным электрофилом, атакует связи с повышенной электронной плотностью, вызывая расщепление поверхностных комплексов. Разнообразие реакций в этом классе не позволяет определить требуемую энергию связи кислорода в интервале теплот адсорбции кислорода, более узком, чем 220-280 кДж/моль. Эти величины близки к тепловому эффекту реакций окисления альдегидов в кислоты.

Таким образом, по причине многостадийности механизма, эффективные катализаторы окисления альдегидов в карбоновые кислоты должны иметь в своем составе набор центров с определенными кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами, обеспечивающими образование слабосвязанных поверхностных интермедиатов. Пользуясь критерием оптимальной прочности поверхностных промежуточных соединений, возможно регулировать каталитические свойства применительно к конкретной стадии реакции.

#### Литература:

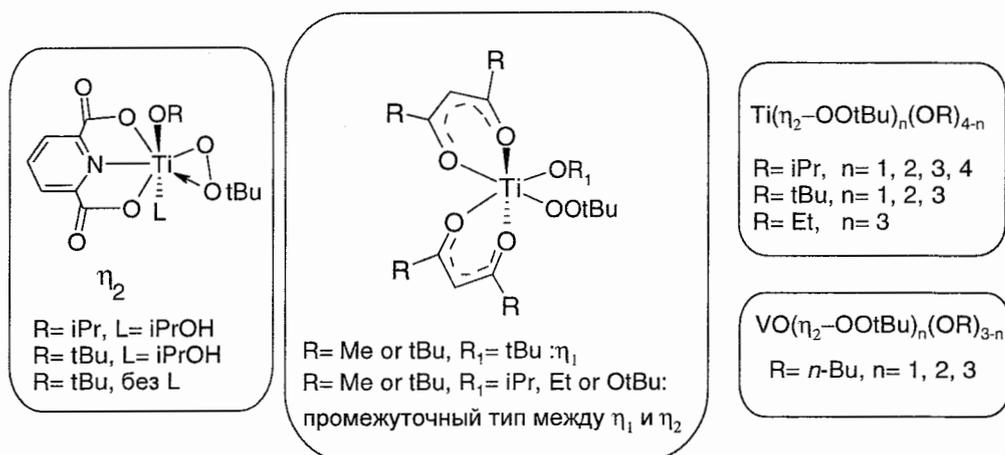
1. Andrushkevich T.V. Cat. Rev. Sci. Eng., 1993, v.35, № 2, p. 213-260.
2. Бондарева В.М., Андрушкевич Т.В. Кинетика и катализ, 1991, т.32, № 6, с.1385.
3. Попова Г.Я., Давыдов А.А., Андрушкевич Т.В., Захаров И.И. Кинетика и катализ, 1995, т.36, № 1, с.136.
4. Андрушкевич Т.В. Кинетика и катализ, 1997, т.38, № 2, с.289-300.

## 1.7. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КЛЮЧЕВЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

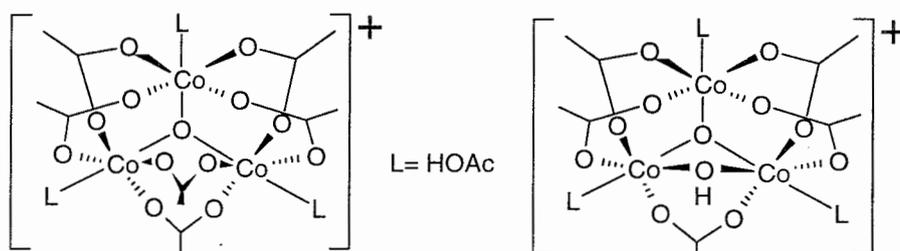
*акад. Замаев К.И., д.х.н. Талзи Е.П., к.х.н. Бабушкин Д.Э.*

Необходимый и трудный этап в выяснении механизма каталитических реакций состоит в определении строения и реакционной способности промежуточных активных частиц, ответственных за каталитические превращения. Адекватное применение современной ЯМР и ЭПР спектроскопии в сочетании с синтетическими и кинетическими методами позволяет в ряде случаев приблизиться к решению этой проблемы. С использованием данного подхода, получившего значительное развитие в работах школы академика К.И. Замаева, впервые обнаружены и охарактеризованы методами ЯМР и ЭПР-спектроскопии металл-кислородные частицы и другие интермедиаты ряда важных каталитических процессов, таких как эпоксирирование олефинов, окисление алканов и алкилбензолов, окислительное сочетание замещенных фенолов, полимеризация олефинов.

1. При взаимодействии ряда соединений палладия с пероксидом водорода и супероксидом калия методом ЭПР обнаружены новые для химии палладия соединения – сравнительно устойчивые парамагнитные комплексы, в состав которых входит супероксид-ион ( $O_2^{\cdot -}$ ) так называемые супероксокомплексы палладия. Обнаруженные супероксокомплексы можно подразделить на два типа (тип I и II). Супероксокомплексы I типа характерны для трехядерных, а II типа для моноядерных комплексов палладия. Супероксокомплексы I типа селективно окисляют этилен в окись этилена. Тем самым впервые продемонстрирована принципиальная возможность селективного эпоксирирования этилена супероксокомплексом металла. На основании данных ЭПР и квантово-механических расчетов  $\eta^1$ -координация  $O_2^{\cdot -}$  предпочтительна для супероксокомплексов I типа и  $\eta^2$ -координация – для супероксокомплексов II типа.
2. Сделан значительный вклад в развитие химии алкилпероксокомплексов ванадия и титана – важнейших интермедиатов селективного эпоксирирования олефинов и аллиловых спиртов органическими гидропероксидами. В литературе существовали единичные примеры надежно охарактеризованных алкилпероксокомплексов ванадия и титана. Разработанная методика приготовления и ЯМР-спектроскопического исследования алкилпероксокомплексов позволила надежно охарактеризовать *in situ* методами  $^{13}C$  и  $^1H$  ЯМР-спектроскопии более 40 новых алкилпероксокомплексов титана и ванадия, установить факторы, определяющие способ координации алкилпероксо группы ( $\eta^1$  или  $\eta^2$ ) к металлу. Ниже приведены примеры некоторых из охарактеризованных алкилпероксокомплексов.



3. Впервые, в условиях каталитического эпоксицирования циклогексена органическими гидропероксидами и пероксидом водорода методами многоядерной ЯМР-спектроскопии охарактеризованы основные типы существующих в растворе комплексов, в том числе активные интермедиаты окисления – алкилпероксо- и пероксокомплексы молибдена ( $MoO_2(O_2)_2H_2O$  и  $MoO_2(1,2\text{-циклогександиоло})(OOtBu)$ ).
4. Методом ЭПР обнаружены низкоспиновые гидропероксокомплексы железа(III):  $[Fe(bpy)_2(OOH)Py]^{2+}$  и  $[Fe(phen)_2(OOH)Py]^{2+}$ . Предполагается, что подобного типа частицы ответственны за нефтоновское окисление алканов пероксидом водорода, катализируемое комплексами железа.
5. С использованием  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{59}Co$  ЯМР-спектроскопии впервые определено строение ацетата кобальта(III) – ключевого интермедиата катализируемого кобальтом окисления алкилбензолов в уксусной кислоте молекулярным кислородом. Установлено, что кобальт(III) входит в состав оксоцентрированных трехядерных катионов  $[Co_3O(OAc)_6(HOAc)_3]^+$  и  $[Co_3O(OAc)_5(OH)(HOAc)_3]^+$ .



Показано, что эти комплексы Co(III) окисляют пара-ксилол в отсутствие молекулярного кислорода при комнатной температуре с образованием пара-(ацетоксиметил)толуола. Обнаружена также малоактивная по отношению к субстрату форма Co(III), предположительно биядерная. Ее доля зависит от условий каталитического окисления.

6. При помощи ЭПР и ЯМР-спектроскопии определено строение аминных комплексов меди, образующихся в ходе катализируемого солями меди окислительного сочетания 2,6-диметилфенола с образованием цепного полимера –

полифениленоксида. Установлено, что интермедиатом, который контролирует селективность реакции по отношению к целевому продукту, является смешанный комплекс меди(II), содержащий мономерный и олигомерный фенолят анионы в качестве лигандов.

7. Методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{27}\text{Al}$  ЯМР-спектроскопии получены новые данные о строении метилалюмоксана (MAO) – важнейшего активатора металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов, который представляет собой олигомерное соединение состава  $(\text{AlOMe})_n$ . Впервые удалось корректно зарегистрировать  $^{27}\text{Al}$  ЯМР-спектры MAO. На основании анализа спектров  $^{27}\text{Al}$  и  $^{17}\text{O}$  ЯМР высказано предположение о клеточной структуре олигомеров MAO и сделана оценка их размера. Методом  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР обнаружены катионные интермедиаты  $\text{Cr}_2\text{ZrMe}^+$ , возникающие при взаимодействии металлоценового катализатора ( $\text{Cr}_2\text{ZrMe}_2$ ) с активатором (MAO) в растворе. Предполагается, что именно такие интермедиаты являются активными частицами полимеризации олефинов.

#### Литература:

1. Talsi E.P., Babenko V.P., Shubin A.A., Chinakov V.D., Nekipelov V.M., Zamaraev K.I. Inorg. Chem., 1987, v.26, p.3878.
2. Talsi E.P. New J. Chem., 1997, v.21, p.709-725.
3. Sobolev A.P., Babushkin D.E., Talsi E.P. Mendeleev. Commun., 1996, p.33-34.
4. Babushkin D.E., Semikolenova N.V., Panchenko V.N., Sobolev A.P., Zakharov V.A., Talsi E.P. Macromol. Chem. Phys., 1997, v.198.

### 1.8. ДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ НА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ИРИДИИ

*к.х.н. Боронин А.И., к.х.н. Елохин В.И.*

В последнее время становится очевидной тенденция построения механизмов гетерогенно-каталитических реакций на атомно-молекулярном уровне с учетом динамического характера поведения поверхности. При классическом рассмотрении механизмов каталитических реакций используются представления о статическом, неизменном характере поверхности, а при их кинетическом описании учитывается лишь биографическая неоднородность или взаимодействие частиц на поверхности. Несмотря на серьезные достижения этого подхода, понять и описать обнаруженные кинетические эффекты, такие как автоколебания скорости и гистерезисные явления, либо не представляется возможным, либо требуются большие допущения.

Реакция окисления СО на металлах платиновой группы является модельной реакцией, с помощью которой проверяются основные фундаментальные понятия гетерогенного катализа.

Используя монокристаллы и поликристаллическую фольгу иридия в качестве образцов, были проведены тщательные исследования состояний кислорода и окиси углерода, а также их взаимодействия с помощью современных методов исследования поверхности: фотоэлектронной спектроскопии – РФЭС, УФФЭС, и масс-спектропии. На основании этого изучения была построена детальная схема каталитического цикла реакций окисления на платиновых металлах, изображенная на рисунке. Приведенная схема отражает как протекание собственно химических стадий - стадий адсорбции-десорбции и взаимодействия реагентов, так и стадий изменения структуры и химического состава поверхности металла. Экспериментально было определено, что за изменение свойств поверхностного слоя (ИСПС) ответственно состояние кислорода, внедряющегося в приповерхностный слой с образованием поверхностного оксида (ПО). По существу, происходит модификация адсорбционных центров, переводящая их в другое фазовое состояние. В кинетическом аспекте это означает сильное дискретное изменение констант химических стадий. Кроме того, образование ПО открывает новые каналы взаимодействия реагентов на поверхности, связанные с граничными взаимодействиями островков фаз металла и ПО. Из представленной модели также ясно следует, что фазовое состояние участков поверхности не может быть неизменным, а постоянно изменяется как во времени, так и по месту их локализации.

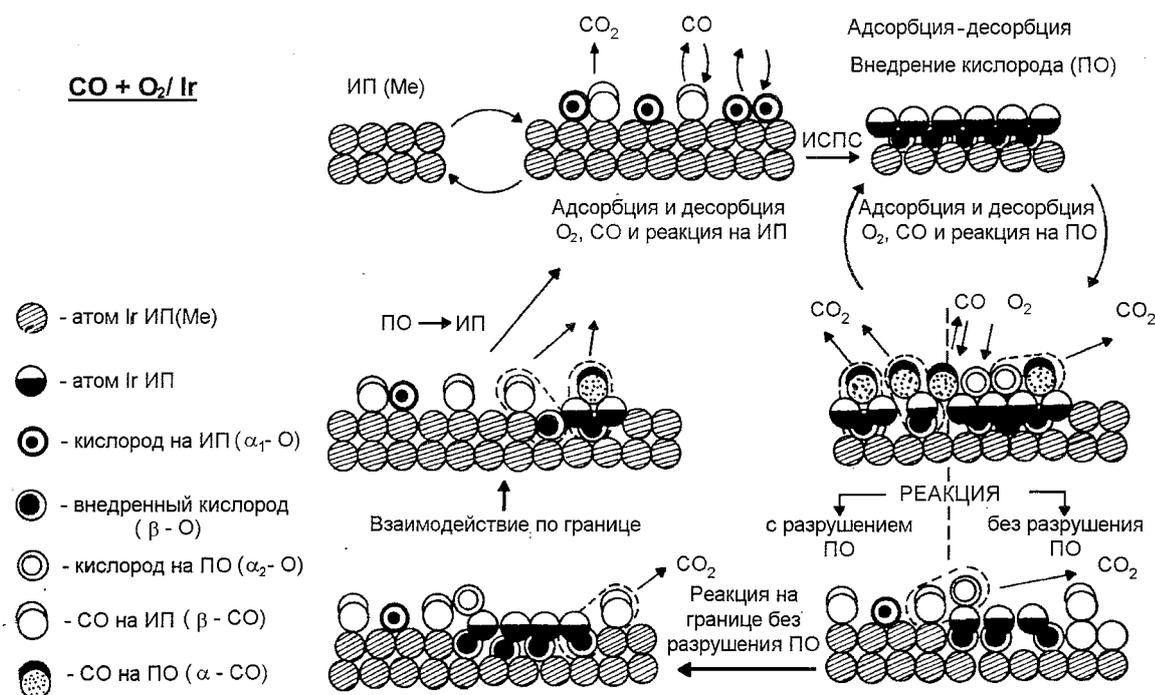


Рис. Схема каталитического цикла реакции окисления CO на иридии

Обнаруженная модификация поверхностных центров приводит к принципиально новым явлениям в кинетике реакции, а именно, гистерезисным явлениям сложной формы, метастабильным состояниям реакции, автоколебаниям и медленным

релаксациям скорости при резком изменении внешнего параметра реакции (давления или температуры). Предполагая, что стадии модификации поверхности подчиняются обычным законам кинетики, удалось создать полную кинетическую схему данного каталитического цикла и провести численное моделирование, которое позволило адекватно описать экспериментальные данные и объяснить указанные выше сложные кинетические эффекты.

Таким образом, созданная детальная модель каталитического цикла реакции окисления на платиновых металлах оказалась исключительно плодотворной, позволив существенно продвинуться в понимании механизмов каталитических реакций на металлах.

#### Литература:

1. Боронин А.И., Низовский А.И., Елохин В.И. Экспериментальное обоснование механизма реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$  на иридии и его численное моделирование. IV Всес. конф. по механизму каталитических реакций, Москва, Сб. трудов, 1986, ч.2, с.196-200.
2. Боронин А.И., Низовский А.И. Реакция окисления окиси углерода на иридии. В сб.: «Механизмы адсорбции и катализа на чистых поверхностях металлов», Новосибирск, ИК, 1989, с.39-61.
3. Елохин В.И., Боронин А.И. Моделирование реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$  на иридии. В сб.: «Механизмы адсорбции и катализа на чистых поверхностях металлов», Новосибирск, ИК, 1989, с.62-76.
4. Елохин В.И., Яблонский Г.С. Кинетические модели каталитических реакций, учитывающие воздействие реакционной среды. В сб.: «Взаимодействие катализатора и реакционной системы» под ред. К.И. Замаева, Новосибирск, ИК, 1988, с.86-108.
5. Boronin A.I., Elokhin V.I. Dynamics of Surface Processes over Iridium in Carbon Monoxide Oxidation Reaction. 1<sup>st</sup> Soviet-Chinese Seminar on Catalysis, Novosibirsk. Abstracts, 1990, p.5-20.

### 1.9. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛН В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ $\text{CO}$ И $\text{H}_2$ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ

д.х.н. Городецкий В.В.

С начала открытия в гетерогенном катализе автоколебаний скорости химических реакций прошло почти 30 лет, и к настоящему времени насчитывается несколько сот публикаций, описывающих это явление на различного типа катализаторах: от металлов платиновой группы до цеолитов. Наибольший прогресс в изучении природы автоколебаний на *макроскопическом* уровне был достигнут на монокристаллах Pt, Pd, Rh и др. в реакциях  $\text{CO} + \text{O}_2$ ,  $\text{NO} + \text{H}_2$ ,  $\text{NO} + \text{NH}_3$ . Были обнаружены явления гистерезиса, метастабильности, адсорбционных островков, подвижных волн, хаоса. С момента появления в 30-х годах представлений об «активных центрах» неоднократно предпринимались попытки исследования их структуры и свойств на *микроскопическом* уровне. Среди методов электронной, туннельной и полевой ионной микроскопий, по-видимому, только полевая ионная микроскопия (ПИМ) способна исследовать динамический характер поверхностных процессов в масштабе реального времени *in situ* с атомным разрешением.

Начиная с 70-х годов, *микроскопический* уровень исследования механизма автоколебаний был нами достигнут с применением полевого электронного микроскопа с разрешением  $\sim 20 \text{ \AA}$  (ПЭМ), в котором в качестве образца использовались тонкие монокристаллические острия каталитически активных металлов размером  $\sim 10^3 \text{ \AA}$ . Впервые было обнаружено и подробно исследовано образование химических волн с резкой подвижной границей в реакциях окисления  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  на Pt, Ir, Rh [1,2,3]. Методом ПИМ на Pt-острие радиусом  $\sim 700 \text{ \AA}$  была детально исследована природа кинетических автоколебаний *in situ* при изотермическом окислении  $\text{CO}$  на различных *наногранях* платины [4]. Анализ поверхности платины с *локальным атомным* разрешением  $4\text{-}6 \text{ \AA}$  показал наличие резкой границы между подвижными волнами  $\text{CO}_{\text{адс}}$  и  $\text{O}_{\text{адс}}$ . С помощью «*атомного зонда*» с масс-спектрометрическим анализом продуктов реакции было проведено измерение *профиля скорости* реакции над различными участками поверхности Pt с адсорбированными слоями  $\text{O}_{\text{адс}}$  и  $\text{CO}_{\text{адс}}$ . Между адсорбированными слоями  $\text{CO}_{\text{адс}}$  и  $\text{O}_{\text{адс}}$  была обнаружена *зона реакции* шириной до  $50 \text{ \AA}$ , максимально активная в образовании  $\text{CO}_2$ . Выявлена иницирующая роль обратимого *фазового перехода* грани Pt (100)  $\text{hex} \leftrightarrow 1 \times 1$  в генерировании регулярных волн по определенным кристаллографическим направлениям поверхности платинового микрокристаллита (острия): (i) – с медленным движением волны  $\text{CO}_{\text{адс}}$  в направлении от грани (111)  $\rightarrow$  (113)  $\rightarrow$  (100); (ii) – с быстрым движением волны  $\text{O}_{\text{адс}}$  в направлении от грани (100)  $\rightarrow$  (210)  $\rightarrow$  (110).

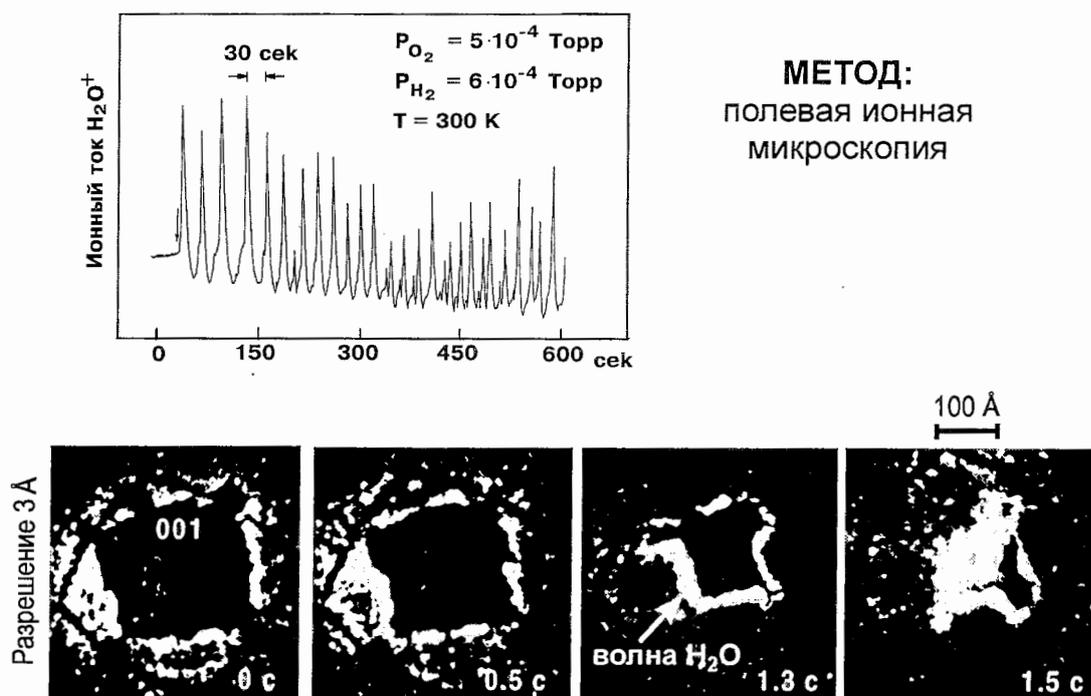


Рис. Кинетические осцилляции и распространение поверхностных волн в реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  на Pt.

Впервые в истории гетерогенного катализа нам удалось на атомном уровне получить картину распределения каталитически активных мест и зарегистрировать

периодические химические волны, распространяющиеся по поверхности платины в реакции каталитического окисления водорода [5]. Использование продукта реакции - молекул  $H_2O$  – в качестве изображающего газа позволило связать появление волн с возникновением автоколебаний, рис.1а. Перемещающийся по поверхности платины резкий реакционный фронт, изображаемый на серии фотографий в виде узкой полосы эмиссии ионов  $H_2O^+/H_3O^+$ , сопровождает периодические колебания скорости реакции окисления водорода, рис.1б.

Приведенные результаты показывают, что применение методов ПЭМ и ПИМ открывает новые реальные возможности изучения каталитических свойств граней микрокристаллитов *наноразмеров* на атомном уровне. Установлено, что самопроизвольный периодический переход платины из низкоактивного в высокоактивное каталитическое состояние связан с фазовым переходом  $hex \Leftrightarrow 1 \times 1$  грани Pt(100), индуцированным адсорбцией CO или  $H_2$ , что является движущей силой автоколебаний. Синхронизация автоколебаний достигается за счет быстрой диффузии молекул  $CO_{адс}$  или  $H_{адс}$  между различными гранями микрокристалла. В этом состоит принципиальное отличие механизма автоколебаний на *микрогранях* от механизма колебаний на гранях *макроскопических* размеров (монокристаллы, фольги), на которых синхронизация между различными участками поверхности осуществляется через газовую фазу.

Основной вывод из проведенных нами исследований состоит в том, что появление регулярных химических волн в условиях автоколебаний скорости реакции является удивительным примером *самоорганизации химической реакции* на каталитически активных поверхностях с пространственными размерами порядка *сотен ангстрем* и безусловно представляет собой новый этап в развитии фундаментальных представлений в теории гетерогенного катализа. Эти исследования на модельных системах (остриях) наиболее близко приближают нас к пониманию катализа на *атомарном уровне*, который необходим для описания механизма действия реальных нанесенных высокодисперсных металлических катализаторов, в которых *ограниченные микрокристаллиты металлов наноразмеров* являются активной частью катализаторов. Известно, что поверхность микрокристаллитов образована, как правило, плотнейшими гранями (111) и (100), соотношение которых на поверхности кристалла зависит от природы оксидной подложки. Установлено, что каталитические свойства грани Pt(100) определяются структурой поверхности. В реконструированной *hex* – структуре поверхность этой грани малоактивна для реакций, включающих диссоциацию адсорбированных молекул. Напротив, *1 × 1* – структура чрезвычайно благоприятна для диссоциации как простых ( $H_2$ , NO,  $O_2$ ), так и сложных молекул ( $C_2H_4$ ).

#### Литература:

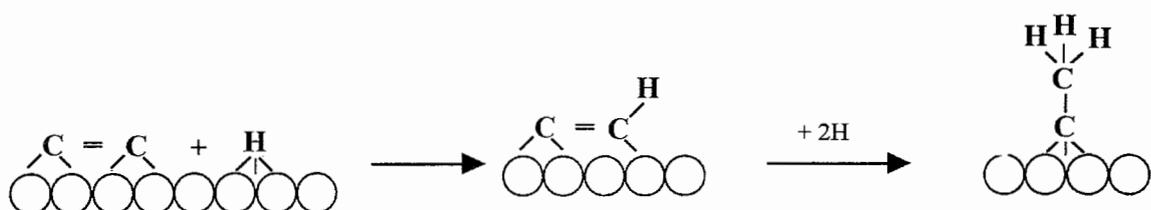
1. Gorodetskii V.V. I<sup>st</sup> Soviet-Japan Seminar on Catal., Univ. Tokio Press., 1973, p.227.
2. Gorodetskii V.V., Nieuwenhuys B.E., Sachtler W.M.H., Boreskov G.K. Appl. Surf. Sci., 1981, v.7, p.355-371.

3. Gorodetskii V.V., Block J.H., Drachsel W., Ehsasi M. Appl. Surf. Sci., 1993, v.67, p.198-205.
4. Gorodetskii V.V., Drachsel W., Ehsasi M., Block J.H. J. Chem. Phys. 1994, v.100, № 9, p.6915-6922.
5. Gorodetskii V.V., Lauterbach J., Rotermund H.-H., Block J.H., Ertl G. Nature, 1994, v.370, p.276-279.

## 1.10. НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ХИМИИ ИНТЕРМЕДИАТОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПЛАТИНЕ

д.х.н. Городецкий В.В, к.х.н. Смирнов М.Ю, к.ф.-м.н. Землянов Д.Ю.

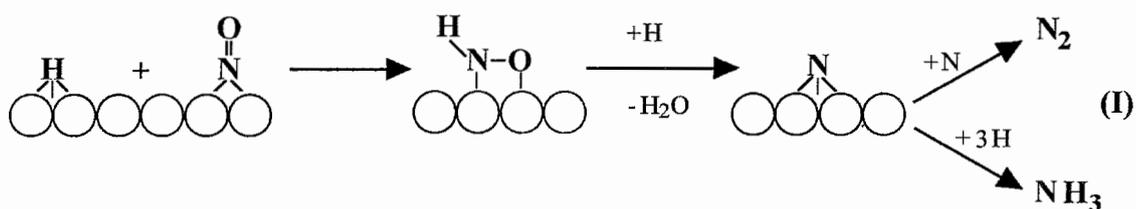
В настоящее время в теории гетерогенного катализа общепризнанными являются представления об образовании в ходе протекания реакций поверхностных промежуточных соединений – интермедиатов. Как правило, механизм реакции обычно представляется в виде последовательности элементарных стадий, каждая из которых заканчивается образованием интермедиата, а заключительная стадия – продуктом реакции. Ясно, что для установления в механизме катализа роли интермедиатов необходимо их детальное исследование в условиях протекания реакции *in situ*. Однако, число подобных исследований в гетерогенном катализе сравнительно невелико, и в целом проблема интермедиатов остается открытой. Так, при объяснении механизма реакции синтез-газа ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) в литературе обычно обсуждается два состояния углерода на металлах: активное – в виде «поверхностного карбида»; и неактивное – в виде «поверхностного графита». Для установления природы реакционноспособной формы углерода нами впервые был проведен прямой синтез сложных углеродсодержащих молекул методом *по-атомной сборки* из адсорбированных атомов С и Н на поверхности монокристалла Pt (111). Слой атомов  $\text{C}_{\text{адс}}$  или малых кластеров  $(\text{C}_2, \text{C}_3)_{\text{адс}}$  был приготовлен нанесением углерода из *уникального* специально сконструированного *атомного пучка углерода*. Комплексом физических методов (ДМЭ, ОЭС, СПЭЭВР, ТДС) была исследована структура, состав и природа поверхностных интермедиатов, образующихся в реакции *присоединения* атомов Н к слою  $\text{C}_{\text{адс}}$ . Было обнаружено, что нанесенный при 100 К на платину слой углерода ( $\theta < 0.2 \text{ ML}$ ) преимущественно состоит из *изолированных атомов*  $\text{C}_{\text{адс}}$  [1]. Оказалось, что одиночные атомы углерода обладают чрезвычайно высокой реакционной способностью и легко реагируют с  $\text{H}_2$  [2]. Образование метиновых  $\text{CH}_{\text{адс}}$  – частиц происходило при  $T \sim 170 \text{ K}$ , причем при нагревании этот интермедиат сохранял устойчивость к разложению до  $T \sim 500 \text{ K}$ . Нагревание платины с исходным слоем  $\text{C}_{\text{адс}}$  до  $T > 800 \text{ K}$  вызывало агломерацию атомов углерода в островки графито-подобной структуры («поверхностный графит»), практически не активных в реакции с  $\text{H}_2$ . Впервые в реакции водорода с малыми кластерами углерода ( $\text{C}_x_{\text{адс}}$ ) нами были синтезированы молекулы типа:  $\text{C}-\text{CH}$ ,  $\text{C}-\text{CH}_3$  [3]. Последовательность стадий *по-атомного* образования молекул этилидина  $\text{C}-\text{CH}_3$  можно представить в виде схемы:



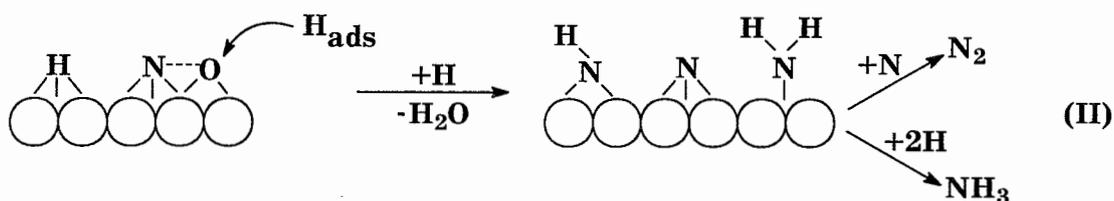
Таким образом, обнаруженная в наших работах высокая реакционная способность изолированных атомов и малых кластеров углерода позволяет считать эти частицы наиболее вероятными интермедиатами гетерогенно-каталитических реакций гидродегидрогенизации и синтеза Фишера-Тропша.

В реакции  $\text{NO} + \text{H}_2$  возможно образование азота, аммиака и закиси азота. Направление реакции определяется природой металла, условиями проведения реакции ( $P_i, T$ ), состоянием адсорбированных форм  $\text{NO}$  – молекулярной и диссоциативной. Например, при полной диссоциации молекул  $\text{NO}$  на  $\text{Ru}$  в реакции с  $\text{H}_2$  наблюдается выделение только азота, тогда как на  $\text{Pt}$  и  $\text{Pd}$  в дополнение к  $\text{N}_2$  идет образование  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Изучение механизма реакции  $\text{NO} + \text{H}_2$  нами проводилось для установления химической природы т. н. «поверхностных взрывов» на  $\text{Pt}(100)$ , происходящих в условиях автоколебаний скорости реакции. Найдено, что взаимодействие  $\text{NO}$  с водородом при 300 К на исходной (100)-hex поверхности имеет *автокаталитический характер*. Показано, что реакция протекает по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда с образованием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$  только при условии образования высокой концентрации *вакантных* адсорбционных мест, необходимых для диссоциативной адсорбции  $\text{NO}$  и  $\text{H}_2$ . Выявленный состав *интермедиатов* на разных гранях [3-5]:

$\text{HNO}_{\text{адс}}/\text{Pt}(111)$



$\text{NH}_{\text{адс}}/\text{Pt}(100)\text{-hex}$  и  $\text{NH}_{2\text{адс}}/\text{Pt}(100)\text{-}1 \times 1$



позволил установить природу молекулярного и диссоциативного механизмов катализа в реакции  $\text{NO} + \text{H}_2$  на платине, рис. 1.

**Молекулярный механизм, Pt(111)**

1.  $\text{NO}_{\text{газ}} \leftrightarrow \text{NO}_{\text{адс}}$
2.  $\text{H}_{2\text{газ}} \leftrightarrow 2 \text{H}_{\text{адс}}$
3.  $\text{H}_{\text{адс}} + \text{NO}_{\text{адс}} \rightarrow \text{HNO}_{\text{адс}}$
4.  $\text{HNO}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{N}_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$
5.  $\text{N}_{\text{адс}} + 3 \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{NH}_{3\text{адс}}$
6.  $\text{N}_{\text{адс}} + \text{N}_{\text{адс}} \rightarrow \text{N}_{2\text{газ}}$

**Диссоциативный механизм Pt(100)**

1.  $\text{NO}_{\text{газ}} \leftrightarrow \text{NO}_{\text{адс}}$
2.  $\text{H}_{2\text{газ}} \leftrightarrow 2 \text{H}_{\text{адс}}$
3.  $\text{NO}_{\text{адс}} \rightarrow \text{N}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$
4.  $\text{O}_{\text{адс}} + 2 \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$
5.  $\text{N}_{\text{адс}} + 3 \text{H}_{\text{адс}} \leftrightarrow [\text{NH}_{\text{адс}}]_x \rightarrow \text{NH}_{3\text{газ}}$
6.  $\text{N}_{\text{адс}} + \text{N}_{\text{адс}} \rightarrow \text{N}_{2\text{газ}}$

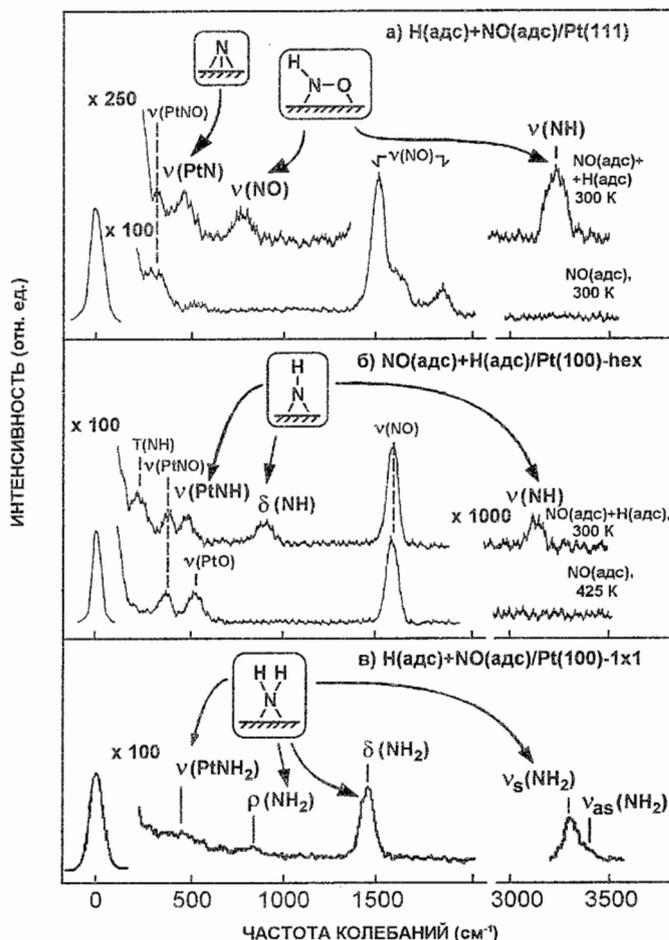


Рис. 1. Синтез  $\text{HNO}_{\text{адс}}$ ,  $\text{NH}_{2\text{адс}}$  и  $\text{NH}_{\text{адс}}$  на Pt.

На Pt(111) молекула NO вступает в прямую реакцию с водородом  $\text{H}_{\text{адс}}$  при  $T=300 \text{ K}$  с образованием интермедиата  $\text{HNO}_{\text{адс}}$  – «молекулярный катализ». На Pt(100) лимитирующей является стадия активированной диссоциации молекул NO при  $T>400 \text{ K}$ . Слой атомарного азота  $\text{N}_{\text{адс}}$  является высокореакционноспособным и, например, на Pt(111) в реакции с  $\text{H}_2$  легко превращается в  $\text{NH}_{3\text{адс}}$  при 300 K.

**Литература:**

1. Smirnov M.Yu., Cholach A.R., Gorodetskii V.V., Gall N.R., Tontegode A.Ya., Rut'kov E.V., Zemlyanov D.Yu. Catal. Lett., 1991, v.8, p.101-106.
2. Smirnov M.Yu., Gorodetskii V.V., Cholach A.R., Zemlyanov D.Yu. Surf. Sci., 1994, v.311, p.308-321.
3. Smirnov M.Yu., Gorodetskii V.V., Block J.H. J. Molec. Catal., 1996, v.107, № 1-3, p. 359-366.
4. Zemlyanov D.Yu., Smirnov M.Yu., Gorodetskii V.V., Block J.H. Surf. Sci., 1995, v.329, p.61-70.
5. Zemlyanov D.Yu., Smirnov M.Yu., Gorodetskii V.V. Surf. Sci., 1997, v.391, p.37-46.

### 1.11. МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*д.х.н. Исмагилов З.Р.*

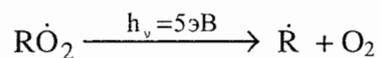
В ходе некоторых каталитических реакций на поверхности катализаторов образуются радикалы, которые могут инициировать поверхностные цепные реакции или могут десорбироваться в газовую фазу и далее участвовать в газофазных радикальных процессах. Реакции полного окисления органических соединений, в том числе каталитическое сжигание, могут протекать по гетерогенно-гомогенному механизму, т.е. десорбировавшиеся с поверхности кислородсодержащие радикалы участвуют в гомогенных цепных реакциях, идущих одновременно с обычными гетерогенными реакциями окисления на поверхности катализатора. Выявление механизма этих двух каналов окисления – гетерогенного и гомогенного, особенно их связи друг с другом, является весьма интересной задачей.

К началу наших исследований имелись разрозненные и противоречивые данные. Это обусловлено тем, что в классической теории цепных реакций поверхность твердых тел рассматривается лишь как место рождения и гибели радикалов, а среди катализаторов радикальные гетерогенно-гомогенные реакции не считались генеральным направлением каталитических процессов и ими зачастую пренебрегали.

Целью данного цикла работ было исследование детального механизма гетерогенно-гомогенных процессов окисления. В качестве объектов были выбраны гомологические ряды спиртов, аминов, катализаторы глубокого окисления – алюмоплатиновый и алюмомеднохромовый, и ряд оксидов переходных металлов.

Образование и гибель алкилпероксидных радикалов изучали кинетическим методом вымораживания при низком давлении  $P \leq 20$  Па в оригинальном реакторе.

Спектры ЭПР  $\dot{R}O_2$  радикалов представляют собой одиночные асимметричные линии, спектроскопические характеристики которых близки для различных алкильных фрагментов  $\dot{R}$ . Для понимания механизма реакции важна информация о структуре именно  $\dot{R}$ . Для достижения этой цели разработали методику фотолиза  $\dot{R}O_2$  радикалов в области длин волн  $240 \leq \lambda < 270$  Нм



Основные результаты:

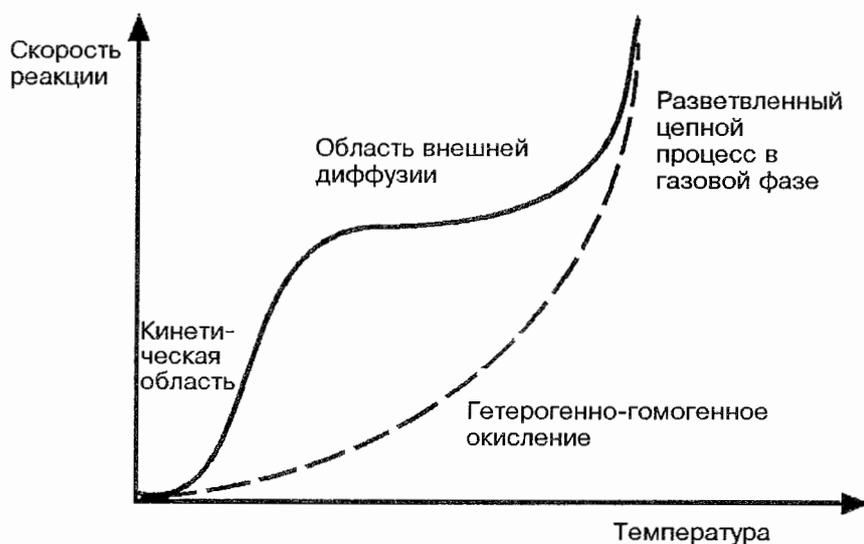
1. Обнаружено и исследовано образование алкилпероксидных радикалов при взаимодействии смесей аминов и спиртов с кислородом на типичных катализаторах глубокого окисления: CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 600–900 К.
2. Алкильный фрагмент радикала по строению соответствует исходной окисляемой молекуле, т.е. радикалы образуются путем разрыва связи функциональной группы в исходной молекуле амина или спирта. Для всего изученного гомологического ряда спиртов наблюдается близкая реакционная способность, только реакционная способность третбутанола выше более чем в 10 раз.
3. Зависимость скорости образования радикалов от концентрации спирта, амина и кислорода имеет сложный характер, имеется область первого порядка по окисляемому веществу и нулевого по кислороду. Энергия активации накопления радикалов в этой области для аминов 85-127 кДж/моль и для спиртов 110-120 кДж/моль.
4. Наибольшие скорости образования радикалов в реакции с третбутиламином и наименьшие с метиламином объясняются особенностями строения молекул и стабильностью образующихся радикалов.
5. Скорость накопления радикалов не зависит от удельной поверхности и пористой структуры, и, видимо, образование радикалов протекает на внешней поверхности гранул.
6. Эффективная энергия активации гибели радикалов на различных оксидах составляет 3-6 кДж/моль.
7. При окислении *n*-пропанола линейная зависимость накопления радикалов от продолжительности опыта наблюдается для оксидных катализаторов с высокой прочностью связи, и зависимость с индукционным периодом – для образцов с низкой прочностью связи.

Из всего многообразия данных необходимо обсудить два важных результата.

В литературе идет дискуссия о том, где же в основном протекают гетерогенно-гомогенные реакции: в мезопорах гранул катализатора, в диффузионном слое над поверхностью гранулы или в свободном пространстве над слоем засыпки катализатора. Наши исследования показали, что в условиях низких давлений при вариации пористой структуры от 40÷100 Å до 1000 Å, и, соответственно, удельной поверхности от 220 м<sup>2</sup>/г до 7 м<sup>2</sup>/г скорость образования радикалов для одинаковых навесок остается равной, т.е. процесс образования радикалов происходит на внешней поверхности гранул с продолжением гомогенных процессов в диффузионном слое. Это правило соблюдается и для смесей далеких от стехиометрии при атмосферном давлении, однако в этом

случае приближение смеси к стехиометрии приводит к бурному развитию цепных процессов в объеме над слоем катализатора, начинаются нестационарные колебательные изменения скорости окисления вплоть до образования вспышек над слоем катализатора.

Образование радикалов на катализаторах происходит при достаточно низких температурах (300-600 К) по сравнению с цепными разветвленными процессами. Радикалы образуются в ходе каталитической реакции при широкой вариации давления от 10 Па до атмосферного и катализатор постоянно подпитывает газовую фазу потоком радикалов. Наши оценки показывают, что скорость образования радикалов на катализаторе достигает  $10^{15}$  частиц/м<sup>2</sup>·сек, что, во-первых, сопоставимо с обычными скоростями каталитической реакции, и, во-вторых, достаточно для инициирования газофазных радикальных процессов окисления. Графически соотношение скоростей гетерогенных и гомогенных реакций окисления можно выразить следующим образом.



#### Литература:

1. Исмагилов З.Р., Пак С.Н., Ермолаев В.К., Замараев К.И. Докл. АН СССР, 1988, т.298, № 3, с.637-640.
2. Ермолаев В.К., Пак С.Н., Криштопа Л.Г., Исмагилов З.Р., Замараев К.И. Хим. физ., 1988, т.7, № 8, с.1141-1146.
3. Zamaraev K.I., Pak S.N., Yermolaev V.K. 9<sup>th</sup> Soviet-Japanese Sem. on Catalysis, Novosibirsk. Proceed., 1990, p.193.
4. Ismagilov Z.R., Pak S.N., Yermolaev V.K. J. Catalysis, 1992, v.136, p.197-201.
5. Ismagilov Z.R., Pak S.N. Catal. Lett., 1992, v.15, p.353-362.

## 1.12. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ГЛУБОКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

д.х.н. Исмагилов З.Р.

Исследование механизма реакции полного окисления спиртов представляло интерес с разных точек зрения. Спирты отличаются от углеводородов наличием высокореакционной гидроксильной группы, они хорошо адсорбируются на твердых катализаторах с образованием алкоксидных групп, можно ожидать образования ряда продуктов парциального окисления.

В качестве объекта исследования мы выбрали ряд нормальных алифатических спиртов  $C_1-C_6$ , с разной кратностью углерод-углеродной связи в ряду *n*-пропиловый, аллиловый, пропаргиловый; вторичные спирты втор- $C_3H_7OH$ , втор- $C_4H_9OH$ , втор- $C_6H_{13}OH$ , а также циклогексильный спирт и фенол. Измерения проводили на массивном  $CuO$  и нанесенном катализаторе  $CuO/\gamma-Al_2O_3$ , для выявления роли носителя, а также  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  (на том же носителе), для выявления роли природы активного компонента.

В гомологическом ряду нормальных спиртов метанол отличается высокой реакционной способностью, а спирты  $C_2-C_6$  близки по своей реакционной способности в реакции полного окисления. Реакционная способность в остальных рядах находится в соответствии с данными по структуре молекул спиртов и объясняется механизмом окисления.

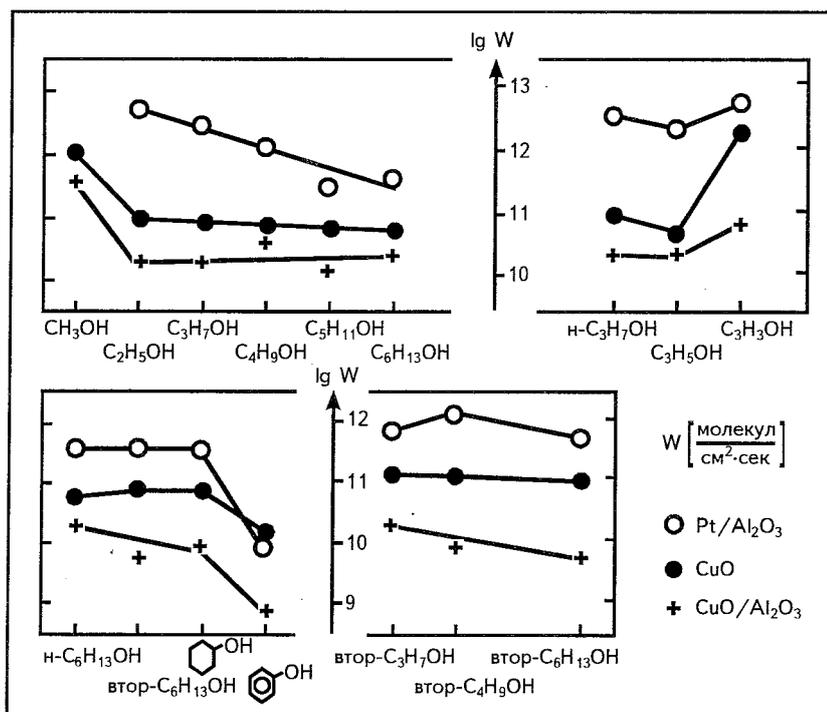


Рис. Изменение реакционной способности спиртов в отношении полного окисления до  $CO_2$  при 473 К и концентрациях спирта 0,07% об., кислорода 85% об. (для  $n-C_5H_{11}OH$  и  $n-C_6H_{13}OH$  концентрация кислорода 50% об.)

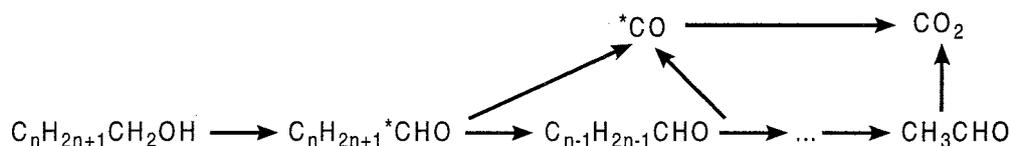
Установлено образование промежуточных продуктов. На оксидных катализаторах в основном это ряды альдегидов, а на Pt катализаторе как альдегиды, так и кислоты.

Для метанола исследования методом кинетического изотопного эффекта (КИЭФ)  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OD}$  ( $\alpha=1,02$ ) показали, что разрыв O-H (O-D) связей не входит в лимитирующую стадию, а данные для  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OD}$  ( $\alpha=2,78$ ) указывают на активацию метильной группы в скорость определяющей стадии.

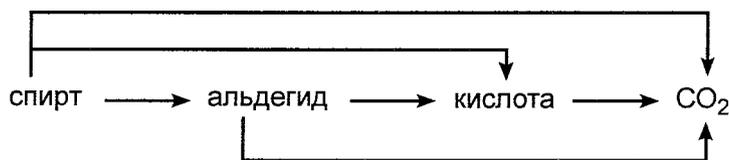
В случае этанола на стадии образования ацетальдегида происходит активация метиленовой C-H группы ( $\alpha = 1,35-1,47$ ), а на стадии окисления ацетальдегида необходима активация C-C связи.

Кинетические измерения, данные КИЭФ и исследования методом меченых молекул для ряда спиртов позволили предложить следующие схемы механизма реакции:

на оксидных катализаторах



на Pt катализаторе



#### Литература:

1. Ismagilov Z.R., Dobrynkin N.M., Popovskii V.V. React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v.11, № 2, p.125-128.
2. Ismagilov Z.R., Dobrynkin N.M., Popovskii V.V. React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v.10, № 1, p.55-59.
3. Добрынкин Н.М., Рогов В.А., Исмагилов З.Р., Поповский В.В., Сазонов В.А. Кинетика и катализ, 1985, v.26, № 3, p.643-650.
4. Добрынкин Н.М., Исмагилов З.Р., Поповский В.В. Кинетика и катализ, 1986, v.27, № 3, p.631-636.
5. Поповский В.В., Исмагилов З.Р., Добрынкин Н.М. Тр. Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева, 1978, вып. 147, с.18-26.

### 1.13. КОНЦЕПЦИЯ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ В ПРОБЛЕМЕ ПРЕДВИДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

*д.х.н. Поповский В.В.*

Концепция энергий связи, одна из важнейших в химической теории катализа, основана на рассмотрении промежуточных взаимодействий реагирующих веществ с катализатором, выявлении химических связей, разрыв или образование которых является существенным для химического превращения и энергия которых определяет

энергию активированного комплекса лимитирующей стадии реакции и, благодаря этому, скорость каталитической реакции в целом. Поскольку характер и формы промежуточного химического взаимодействия при катализе многообразны, данный подход является приближенным и справедливым лишь в рамках отдельных классов катализаторов и групп каталитических реакций. Наиболее последовательно этот подход был развит для реакций глубокого окисления веществ на твердых оксидных катализаторах.

***Каталитическая активность и энергия связи кислорода поверхности твердых оксидных катализаторов.*** Каталитическая активность в ряду простых и сложных оксидных катализаторов в отношении реакций глубокого окисления различных веществ, а также изотопного обмена кислорода изменяется сходным образом. Это позволило сделать предположение о наличии общей по природе стадии, определяющей скорость этих процессов. На основании многочисленных корреляций между каталитической активностью оксидов переходных металлов 4 периода и энергией связи кислорода поверхности, определенной методами изостерических теплот адсорбции или калориметрическим методом, был сделан вывод, что такой стадией является взаимодействие окисляемых веществ с поверхностным кислородом оксидов с образованием продуктов окисления, протекание которой сопряжено с разрывом связи кислород-катализатор. Таким образом, чем меньше прочность связи кислорода, тем выше каталитическая активность.

***Реакционная способность углеводородов в реакциях глубокого окисления на твердых оксидных катализаторах.*** Проблема предвидения каталитического действия может рассматриваться либо через установление общих свойств оксидных катализаторов, определяющих их каталитическое действие в отношении окисления данного вещества (о чем говорилось выше), либо через выявление факторов, определяющих реакционную способность веществ в отношении однотипного превращения, в частности, реакционную способность углеводородов в реакции глубокого окисления. В качестве меры реакционной способности использовали величину, пропорциональную доле превратившихся молекул от общего числа ударившихся о поверхность катализатора. Поскольку для углеводородов характерно существенное изменение молекулярного веса и, следовательно, частоты соударений с поверхностью катализатора, их реакционная способность характеризовалась скоростью реакции, измеренной в определенных условиях и умноженной на корень квадратный из молекулярного веса окисляемого вещества. Для оксидов металлов 4 периода, за исключением оксидов ванадия и титана, было показано, что с уменьшением средней энергии связи в углеводороде увеличивается его реакционная способность в реакции полного окисления. Таким образом, при описании процессов окисления сложных углеводородов можно оценивать их реакционную способность через усредненную величину энергии, характеризуемую теплотой атомизации, отнесенную к одной связи в молекуле углеводорода.

**Корреляция реакционной способности углеводородов и каталитической активности оксидов со свободной энергией процессов.** В наиболее общем виде концепция энергий связи базируется на принципе «линейности свободных энергий», основанном на предположении, что свободная энергия образования активированного комплекса включает некоторую долю свободной энергии реакции. При этом учитывается изменение и энергетического, и энтропийного факторов, определяющих скорость химического превращения. Наличие линейных корреляций между логарифмами скоростей каталитических реакций и логарифмами давления над соответствующими оксидами, а также линейной зависимости между логарифмом реакционной способности углеводородов и свободной энергией их атомизации подтверждает корректность концепции энергии связей для широкого круга реакций полного окисления.

Концепция энергий связи, базирующаяся на химическом подходе к проблеме каталитических свойств, сыграла выдающуюся роль в гетерогенном катализе на оксидах в противовес электронной теории, основанной на чисто физическом подходе к явлению катализа. Концепция стимулировала развитие тонких методов исследования форм кислорода на поверхности дисперсных оксидов переходных металлов, которые, наряду с ИК-спектроскопией адсорбированных молекул, способствовали развитию химии поверхности данных оксидов. Плодотворность концепции подтверждается вновь возросшим к ней интересом в начале 90-х годов в связи с развитием процессов высокотемпературного каталитического сжигания топлив на оксидных катализаторах.

#### Литература:

1. Поповский В.В. В кн.: «Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления», Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1993, с.37-45.
2. Поповский В.В., Сазонов В.А., Боброва И.И., Добрынкин Н.М. Кинетика и катализ, 1989, т.30, № 3, с.742-745.
3. Поповский В.В., Сазонов В.А., Александров В.Ю. Кинетика и катализ, 1976, т.17, № 6, с.1479-1482.
4. Боресков Г.К., Поповский В.В., Мамедов Э.А. Докл. АН СССР, 1971, т.197, № 2, с.373-376.
5. Музыкантов В.С., Поповский В.В., Боресков Г.К. Кинетика и катализ, 1964, т.5, № 4, с.624-630.

### 1.14. МЕХАНИЗМ ГЛУБОКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*д.х.н. Исмаилов З.Р., к.х.н. Керженцев М.А.*

Существенным дополнением и расширением представлений о реакционной способности органических соединений служит систематическое исследование кинетики и механизма каталитического окисления азотсодержащих соединений.

Азотсодержащие органические соединения отличаются от углеводородов наличием азота в составе функциональных групп, которые по-разному влияют на реакцию

способность молекул. Особый интерес представляют пути превращения самой функциональной группы, так как возможно образование как молекулярного азота, так и оксидов азота:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ .

Нами проведено систематическое исследование закономерностей реакции глубокого окисления ряда азотсодержащих органических соединений на катализаторах полного окисления и путей превращения азота в конечные продукты.

На ряде оксидных и нанесенных платиновых катализаторов выполнены кинетические измерения реакции глубокого окисления пиридина, ацетонитрила, диметилформамида и нитрометана с полным анализом состава реакционной смеси, в том числе и  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$  [1-5].

В соответствии с теоретическими представлениями о строении молекул и прочности связей, реакционная способность в отношении полного окисления снижается в ряду: нитрометан, диметилформамид > ацетонитрил > пиридин.

Измерения кинетических параметров и селективности катализаторов в отношении образования оксидов азота и молекулярного азота показали, что на оксидных катализаторах преимущественно осуществляется маршрут образования молекулярного азота (более 90%), в то время как на платиновых катализаторах – маршрут образования  $NO$  и  $NO_2$ .

Как известно, формы адсорбированных соединений азота на платине и на оксидных катализаторах отличаются, поэтому природа активного компонента играет решающую роль в превращениях азота, концентрация активного компонента также влияет на этот процесс: при увеличении концентрации активного компонента, скорость по маршруту образования оксидов азота возрастает.

На оксидных катализаторах при изменении условий реакции от избытка кислорода к стехиометрическим смесям происходит резкое подавление маршрута образования оксидов азота. Здесь проявляется решающая роль высокорекционноспособного кислорода, имеющегося на поверхности в окисленном состоянии (избыток кислорода), и преимущественное участие такого кислорода в окислении углеводородного фрагмента азотсодержащей молекулы в стехиометрических условиях.

Механизм реакции включает адсорбцию пиридина на катализаторе, ступенчатое окисление молекулы пиридина адсорбированным кислородом и быструю десорбцию продуктов реакции.

#### Литература:

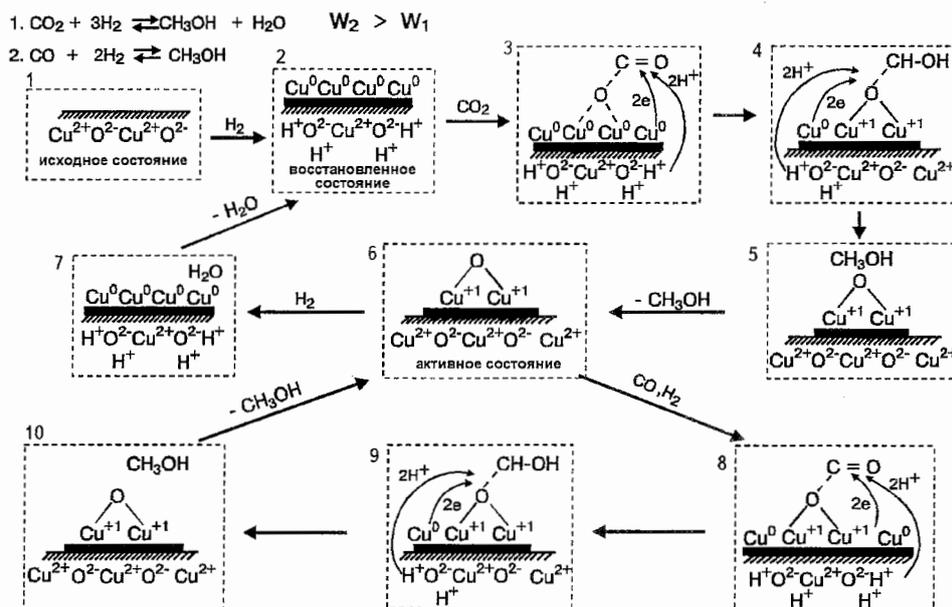
1. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Besedin V.I., Susharina T.L. React. Kinet. Catal. Lett., 1983, v.23, № 1-2, p.43-54.
2. Susharina T.L., Kerzhentsev M.A., Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R. React. Kinet. Catal. Lett., 1986, v.31, № 1, p.27-34.
3. Susharina T.L., Kerzhentsev M.A., Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R. React. Kinet. Catal. Lett., 1986, v.31, № 1, p.35-40.
4. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. Catal. Rev.- Sci. Eng., 1990, v.32, № 1-2, p.51-103.
5. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Сушарина Т.Л. Успехи химии, 1990, т.59, № 10, с.1676-1699.

### 1.15. МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА НА МЕДНОЦИНКОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

д.х.н. Юрьева Т.М., д.х.н. Плясова Л.М.

Катализаторы на основе медноцинковых оксидов высокоактивны и удивительно селективны в отношении синтеза метанола из синтез газа. В настоящее время это основные катализаторы синтеза метанола при низком давлении. Исследованию этих катализаторов посвящено исключительно много работ и получены противоречивые результаты. Обсуждаются два принципиальных вопроса: (1) происходит ли синтез из СО или в ходе реакции СО переходит в СО<sub>2</sub>, который гидрируется в спирт; (2) в каком состоянии находится медь в реальных условиях: работает ли металлическая медь, образующаяся при активации водородом на поверхности оксида цинка, или активны ионы меди твердого раствора ионов меди в оксиде цинка. Каждое из этих представлений имеет экспериментальное обоснование.

Нам удалось показать, что активны ионы меди в таких оксидных соединениях, в которых они способны под воздействием водорода восстанавливаться до металла с образованием протонов и окисляться при взаимодействии протонов с гидрируемыми молекулами. Синтез метанола может осуществляться как из СО<sub>2</sub>, так и из СО, но в последнем случае только в присутствии СО<sub>2</sub>. Механизм синтеза метанола описывается следующей схемой:



1,2 – обратимое взаимодействие твердого раствора с водородом с образованием «восстановленного состояния» катализатора, представляющего собой твердый раствор ионов меди в анионно-модифицированном оксиде цинка, в котором часть ионов меди замещена протонами и соответствующее количество меди распределено на поверхности в виде эпитаксиально связанной фазы.

3,4,5,6 – адсорбция  $\text{CO}_2$  на металлических частицах меди и взаимодействие с протонами поверхности твердого раствора с образованием метанола и кислородсодержащих центров типа  $\text{Cu}^{+1}\text{-O-Cu}^{+1}$  на поверхности металлических частиц.

Взаимодействие кислородсодержащих центров в реакционной среде идет по двум направлениям:

- 6,8,9,10,6 – происходит адсорбция  $\text{CO}$  на ионе кислорода в виде фрагмента, близкого по структуре к фрагменту, образуемому при адсорбции  $\text{CO}_2$  на атомах металла, в результате чего молекула  $\text{CO}$  быстро гидрируется в метанол, как описано выше. Кислородный центр при этом не изменяется и способен снова активировать молекулу  $\text{CO}$ .
- 6,7,2 – происходит взаимодействие иона кислорода и водорода с образованием воды и атомов  $\text{Cu}^0$ . Кислородсодержащий центр при этом исчезает.

Отношение скоростей взаимодействия по этим направлениям определяет отношение скоростей образования метанола из  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Очевидно, что общая скорость образования метанола в значительной степени определяется скоростью гидрирования  $\text{CO}$ , однако гидрирование  $\text{CO}$  возможно только в присутствии  $\text{CO}_2$ , обеспечивающего образование кислородсодержащих центров.

#### Литература:

1. Плясова Л.М., Юрьева Т.М., Кригер Т.А., Макарова О.В., Зайковский В.И., Соловьева Л.П., Шмаков А.Н. Кинетика и катализ, 1995, т.36, № 3, с.464-472.
2. Yurieva T.M., Plyasova L.M., Krieger T.A., Zaikovskii V.I., Makarova O.V., Minyukova T.P. React. Kinet. Catal. Lett. 1993, v.51, № 2, p.495-500.
3. Макарова О.В., Юрьева Т.М., Плясова Л.М., Кригер Т.А., Зайковский В.И. Кинетика и катализ, 1994, т.35, № 3, с.406-411.
4. Yurieva T.M., Plyasova L.M., Makarova O.V., Krieger T.A. J. Molec. Catal., 1996, v.113, p.455-468.

### 1.16. ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

*к.х.н. Молчанов В.В., чл.-корр. РАН Буянов Р.А.*

Каталитический акт с образованием промежуточного поверхностного соединения – есть акт химический. Каталитическая же активность есть ни что иное, как одно из многообразных проявлений реакционной способности, поэтому она определяется химической активностью поверхностных фрагментов.

Из этого вытекает логический вывод о единой природе чисто химических взаимодействий, хемосорбционных явлений и каталитической активности. Такая модель позволила нам считать, что повышение каким-либо методом химической активности веществ должно симбатно влиять на хемосорбционную и каталитическую

активности. Для подтверждения такой концепции нами был применен метод механохимической активации (МХА) твердых веществ, позволяющий существенно влиять на их химическую реакционную способность. Как известно, в этом случае в твердом веществе индуцируются дефекты определенной природы, в которых нарушается координация элементов, их электронное состояние, химические связи и некоторые другие характеристики. Неравновесное состояние твердого вещества, пересыщенного дефектами с избыточным запасом энергии, приводит к повышению реакционной способности.

В литературе существует мнение, что дефекты кристаллической структуры являются каталитически активными центрами. Однако, все имеющиеся в литературе выводы основаны на косвенных данных. Строгих доказательств этой гипотезы, таких как линейная зависимость корректно определенной удельной активности от концентрации дефектов определенной природы, нами в литературе не обнаружено. Вместе с тем само утверждение, ограничивающееся тем, что активными центрами являются дефекты, уводит нас от химической природы явления и ее более глубокого понимания в связи с представлениями о природе дефектов.

Изучение влияния различных дефектов на каталитические свойства простых и сложных оксидов в модельной реакции окисления СО позволило нам считать, что точечные дефекты на эти свойства влияния не оказывают.

Во всех изученных нами случаях каталитически активными центрами, ответственными за повышение удельной активности, являются места выхода сдвиговых дефектов. Для диоксида титана и феррита цинка получены линейные зависимости удельной скорости окисления СО от концентрации дефектов. Для оксидов цинка и железа, а также титана свинца имеются многочисленные косвенные данные, подтверждающие этот вывод.

Причинами повышения удельной каталитической активности является изменение термодинамического потенциала катализатора за счет локального накопления избыточной энергии в местах дефектов и увеличение их концентрации. В результате изменение каталитических свойств твердого вещества происходит не только за счет увеличения числа активных центров, но и за счет изменения суммы состояний (энтропии) образующихся в каталитическом акте промежуточных активированных комплексов. В известном уравнении скорости каталитических реакций изменяют свое значение величины энтропийного и энергетического множителей за счет изменения свободной энергии образования активированного комплекса. Такое изменение может вызывать и изменение соотношения скоростей целевой и побочной реакций, т.е. изменение селективности. Однако, естественно, изменение термодинамических характеристик имеет в своей основе химическую природу (изменение электронного состояния и длин некоторых связей, изменение координации элементов, появление слабо связанного кислорода и т.д.).

Полученные нами данные и их оценка вызывают необходимость внесения уточнений и понимание природы удельной каталитической активности. Правило о приблизительном постоянстве удельной каталитической активности поверхности с одинаковым химическим составом выполняется для катализаторов, находящихся в равновесном состоянии. Для метастабильных состояний, каковыми являются дефекты структуры, наблюдается кажущееся отклонение от этого правила. В этом случае наличие дефектов приводит к некоторому превышению над активностью, определяемой равновесным химическим составом. Величина такого превышения зависит от количества избыточной энергии, запасенной в дефектах, а ее максимально возможное значение обусловлено физикохимической природой структуры каталитически активных мест.

Изучение влияния описанных выше дефектов на другие химические свойства показало, что сдвиговые дефекты служат также центрами сорбции солей металлов из растворов. Кроме повышения сорбционной способности, МХА оксидов приводит к существенному снижению температуры восстановления нанесенных солей до металлов, а также придает новые, необычные каталитические свойства металлам, нанесенным на носители со сдвиговыми дефектами. Большей частью наблюдается повышение каталитической активности в реакциях гидрирования и окисления СО. Исключение составляет диоксид титана, для которого закрепление металлического никеля в местах выхода плоскостей кристаллографического сдвига приводит к дезактивации в реакциях гидрирования. На наш взгляд, в данном случае реализуется эффект сильного взаимодействия металл-носитель, широко обсуждаемого в литературе.

Повышенная реакционная способность активных систем, проявляющаяся в реакциях взаимодействия с различными газами (водород, кислород, сероводород, селеноводород), кислотами и другими реагентами, также обусловлена наличием сдвиговых дефектов. Причины изменения сорбционных свойств и реакционной способности те же самые, что и описанные выше для каталитических свойств.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о единой природе активных центров для трех химических процессов: простые химические реакции, сорбционные процессы и каталитические реакции. Если места выхода сдвиговых дефектов являются каталитически активными центрами, то одновременно они служат центрами сорбции и реакционноспособными центрами простых химических реакций.

#### **Литература:**

1. Аввакумов Е.Г., Молчанов В.В., Буянов Р.А., Болдырев В.В. Докл. СССР, 1989, т.306, № 2, с.367-370.
2. Buyanov R.A., Zolotovskii B.P., Molhcanov V.V., Klevtsov D.P. 1<sup>st</sup> Soviet-Chines Sem. on Catalysis, Novosibirsk. Proceed., 1991, p.226-240.
3. Буянов Р.А., Золотовский Б.П., Молчанов В.В. Сиб. хим. ж., № 2, с.5-17.
4. Буянов Р.А., Молчанов В.В. Хим. пром., 1996, № 3, с.152-159.

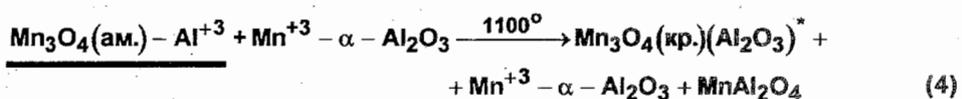
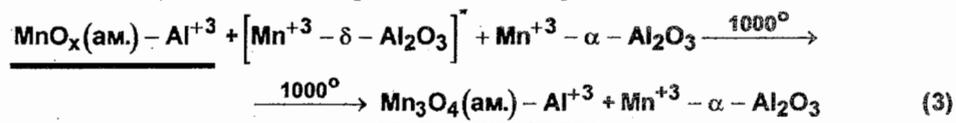
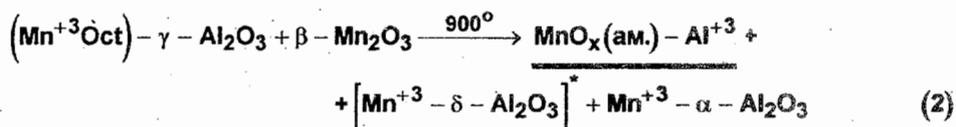
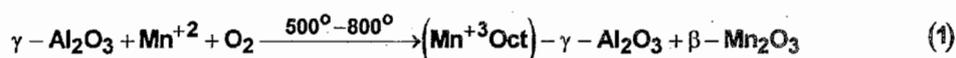
## 1.17. ЭФФЕКТ ТЕРМОАКТИВАЦИИ В ОКСИДНОЙ АЛЮМОМАРГАНЦЕВОЙ СИСТЕМЕ

д.х.н. Цырульников П.Г.

Было установлено [1], что в результате прокаливания нанесенного катализатора  $MnO_x/Al_2O_3$  на воздухе в интервале температур 900-1000°C наблюдается резкий рост активности (до 10 и более раз) в реакциях полного окисления углеводородов. Изучение генезиса катализатора показало [2,3], что при температурах 500-800°C формируются твердые растворы ионов марганца (+3) в структуре оксида алюминия. Прокаливание при более высоких температурах (900-1000°C) приводит к их разложению с образованием корунда и рентгеноаморфных кластеров оксида марганца со структурой дефектной шпинели типа  $\beta-Mn_3O_4$ . Именно на этом этапе активность катализаторов достигает максимума. Увеличение времени термообработки или повышение температуры до 1100°C приводит к снижению активности, но при температурах до ~800°C взаимодействие между компонентами системы тормозит рекристаллизацию активного компонента, что стабилизирует высокую активность катализатора.

Образование термодинамически более стабильных фаз – корунда и шпинели – является движущей силой процессов фазовых превращений в системе, причем наличие ионов марганца в структуре оксида алюминия ускоряет переход  $\gamma-Al_2O_3$  в корунд. Корунд фиксируется РФА начиная уже с 900°C, а оксид марганца рентгеноаморфен и только после длительного прокаливания при 950°C кристаллизуется в шпинель  $\beta-Mn_3O_4$ . Фазовые превращения в изученной системе в зависимости от температуры термообработки представлены на схеме. Удалось установить состав активных кластеров.

Фазовые превращения в системе  $MnO_x/Al_2O_3$



где  $Mn_3O_4(ам.) - Al^{+3} = \beta - Mn[Mn_{1.73}Al_{0.27}]O_4$

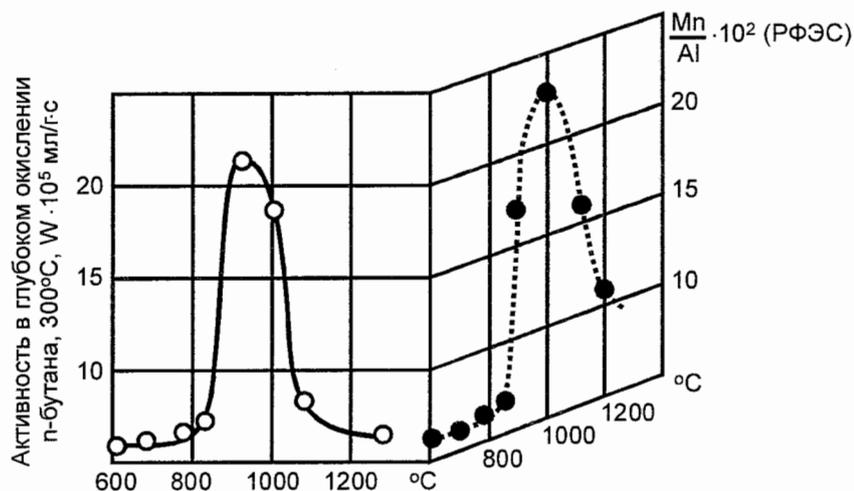


Рис. Эффект термоактивации в системе  $MnO_x/Al_2O_3$

Сопоставление каталитической активности в реакции глубокого окисления n-бутана с поверхностной концентрацией марганца (РФЭС) показывает, что эффект термоактивации связан с сегрегацией фаз корунда и оксида марганца при разложении твердого раствора (900-1000°C) и диспергированием оксида марганца на поверхности корунда.

Это явление имеет, по-видимому, достаточно общий характер. Так, для оксидной каталитической системы  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  было найдено, что твердый раствор  $CuO-\gamma-Al_2O_3$ , фиксируемый на микрофотографиях как уплотнения в структуре оксида алюминия, в интервале температур 300-400°C в реакционной среде при дожигании метанола распадается с образованием дисперсного оксида меди [4].

Еще одним примером высокотемпературного диспергирования после разложения смешанных соединений активного компонента и носителя является приготовление модифицированных оксидами редкоземельных элементов алюмоплатиновых катализаторов. Было доказано [5,6] образование смешанных оксидных соединений типа твердых растворов на основе алюминатов церия и лантана, включающих ионы платины (+4). Разложение этих соединений при температурах 650-720°C на воздухе или восстановление водородом при 500°C приводит к образованию дисперсной платины и увеличению активности катализаторов в реакции глубокого окисления парафинов.

Приведенные примеры позволяют заключить, что различие в типах кристаллических решеток активного компонента и носителя в сочетании с нестабильностью при повышенных температурах или под действием реакционной среды их смешанных соединений (твердых растворов) приводит к сегрегации фаз, причем сохраняющееся сильное взаимодействие активного компонента с носителем способствует диспергированию активного компонента по поверхности носителя.

Явление высокотемпературного диспергирования активного компонента при фазовых превращениях в бинарных и многокомпонентных оксидных системах

использовано как метод целенаправленного конструирования активных и термостабильных катализаторов полного окисления органических соединений.

#### Литература:

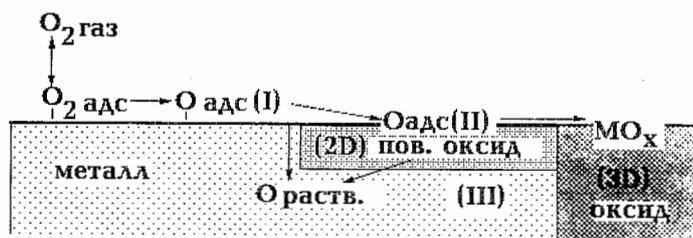
1. Цырульников П.Г., Сальников В.С., Дроздов В.А., Стукен С.А., Бубнов А.В., Григоров Е.И., Калинин А.В., Зайковский В.И. Кинетика и катализ, 1991, т.32, № 2, с.439-446
2. Кочубей Д.И., Кривенцов В.В., Кустова Г.Н., Одегова Г.В., Цырульников П.Г., Кудря Е.Н. Кинетика и катализ, в печати.
3. Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Boldyreva N.N., Kovalenko O.N., Tsyru'nikov P.G., Noskov A.S. React. Kinet. Catal. Lett., to be published.
4. Старостина Т.Г., Цырульников П.Г., Пивоварова И.В., Поповский В.В., Плясова Л.М., Кетчик С.В., Зайковский В.И., Носкова С.П. Ж. прикл. химии, 1981, № 11, с.2452-2458.
5. Дроздов В.А., Цырульников П.Г., Поповский В.В., Давыдов А.А., Пестряков А.Н. Кинетика и катализ, 1988, т.29, № 2, с.484-488.
6. Moroz E.M., Ushakov V.A., Dzhunusov A.K., Drozdov V.A., Tsyru'nikov P.G. React. Kinet. Catal. Lett., 1990, v.41, № 1, p.109-114

### 1.18. АДсорбция КИСЛОРОДА И РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ СО НА МОНОКРИСТАЛЛАХ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ

*д.х.н. Савченко В.И.*

Проведен цикл работ [1] по изучению адсорбции  $O_2$ ,  $CO$  и реакций окисления в ряду металлов: Ag, Pt, Ir [2], Rh [3], Ru [4], Ni [5] методами дифракции медленных электронов (ДМЭ), рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и оже-спектроскопии (ЭОС) и термодесорбции (ТД). Одновременно, в спектрометрах проводились измерения скорости реакции при давлениях реакционной смеси  $10^{-4}$ - $10^0$  Па. Выяснена связь между структурой поверхности, энергетикой и кинетикой адсорбции и катализа для ряда металлов; определены различные состояния адсорбированных атомов кислорода, их реакционная способность, механизмы реакций и на этой основе получено количественное описание кинетики реакции.

Исследования на монокристаллах металлов с помощью комплекса физических методов позволило установить общую схему адсорбции кислорода:



Наиболее важны в катализе нереконструктивная адсорбция на поверхности  $O_{адс}$  (I типа) и реконструктивная адсорбция (поверхностные окислы)  $O_{адс}$  (II типа). Вероятность перехода  $O_{адс}(I) \rightarrow O_{адс}(II)$  зависит от природы металла, ориентации грани,

температуры и степени заполнения поверхности кислородом. При реконструктивной адсорбции возможна «переориентация» грани.

Для платиновых металлов термодинамически выгоднее адсорбция на поверхности  $O_{\text{адс}}(\text{I})$ . Для металлов с большой  $E_{\text{M-O}}$ : Ru, Ni, Co, Cr и др. основным состоянием является адсорбция  $O_{\text{адс}}(\text{II})$ , т.е. поверхностные окислы, а  $O_{\text{адс}}(\text{I})$  существует только на плотноупакованных гранях при низких температурах и заполнениях.

Выяснена роль структуры поверхности в процессах адсорбции и катализа. Показано, что структурные нарушения «гладкой» поверхности (ступени, «вершины» и «долины» микрофасеток и др.) играют роль «активных» центров в адсорбции кислорода, причем они особенно важны для металлов, адсорбирующих кислород с относительно небольшой теплотой адсорбции (платина, серебро). Эти же структурные нарушения являются «активными» центрами в реакции титрования CO адсорбированного кислорода.

Исследование кинетики реакции окисления окиси углерода в стационарных условиях реакции показало, что активности граней практически одинаковы, несмотря на существенные различия этих же граней в адсорбции  $O_2$  и реакции CO с адсорбированным кислородом. Изучение состояния и структуры поверхности методами ДМЭ, ЭОС в стационарных условиях реакции привело к выводу, что явление выравнивания активности граней связано с внедрением адсорбированных атомов кислорода в поверхностные слои металла, сопровождающимся процессами перестройки поверхности. На основании полученных в работе результатов дано обоснование на атомном уровне правила постоянства удельной каталитической активности Г.К. Борескова и определены области его применения. «Активные» центры (ступени и др.) важны в катализе в нестационарных условиях реакции, при низких температурах – в этих условиях кислород существует на поверхности в состоянии  $O_{\text{адс}}(\text{I})$  и поверхность не изменяется в условиях реакции. В стационарных условиях реакции, особенно, в «избытке»  $O_2$  в реакционной смеси, специфика граней отсутствует, что связано с изменением химического состояния и структуры лабильных поверхностных слоев металла под действием реакционной среды.

Установлена зависимость скорости реакции окисления окиси углерода от энергии связи кислорода с металлами  $E_{\text{M-O}}$ . Зависимость имеет характер кривой с максимумом, приходящимся на металлы платиновой группы. Для металлов, адсорбирующих кислород с меньшей энергией связи (Ag), мал коэффициент прилипания  $O_2$  и лимитирующей стадией является стадия адсорбции кислорода. Для металлов с большей  $E_{\text{M-O}}$  (Ru, Ni) лимитирует стадия взаимодействия CO с адсорбированным кислородом.

Показано, что механизм влияния реакционной среды на каталитическую активность металлов прежде всего связан с реконструктивной адсорбцией  $O_{\text{адс}}(\text{II})$ .

На металлах с большой  $E_{\text{M-O}}$  – Ru(0001), Ni(111) в нестационарных условиях, при низких температурах обнаружена высокая, но неустойчивая активность. Падение

скорости реакции окисления CO на Ru(0001) удалось описать при учете стадии перехода реакционноспособного  $O_{адс}(I)$  в нереакционноспособный  $O_{адс}(II)$ .

На платиновых металлах реакционная способность  $O_{адс}(I)$  несколько выше, чем  $O_{адс}(II)$ . Основные кинетические зависимости реакции окисления CO на Pt, Ir в стационарных условиях реакции описываются 3-х стадийным механизмом. Эта схема, учитывающая только  $O_{адс}(I)$ , хорошо описывает экспериментальные данные, полученные при «избытке» CO в реакционной смеси, т.е. в условиях, в которых  $O_{адс}(II)$  не образуется и поверхность не изменяется под влиянием реакционной среды. В «избытке»  $O_2$  в реакционной смеси описание гистерезисных явлений и автоколебаний скорости возможно при учете перехода  $O_{адс}(I) \rightarrow O_{адс}(II)$  и реакции  $CO_{адс}$ , как с  $O_{адс}(I)$ , так и  $O_{адс}(II)$  (5-ти стадийная схема Сейлса и соавт. (STM)).

В [6] показано, что на Pt(110) после начального индукционного периода возникают автоколебания скорости реакции и далее во времени период колебаний возрастает. При этом структура поверхности изменяется от (1x1) к фасетированной и через 20 часов работы становится полностью разупорядоченной. Изменяется и состояние кислорода на поверхности: уменьшается количество  $O_{адс}(I)$ , возрастает количество внедренного в первый слой  $O_{адс}(II)$  и появляется новая высокотемпературная форма  $\beta$ - $O_{адс}(III)$ . По-видимому, в результате многократных циклов (реконструктивная адсорбция  $O_{адс}(II)$  – реакция CO с  $O_{адс}(II)$ ), глубокое «разрыхление» поверхности приводит к включению атомов кислорода  $O_{адс}(III)$  в подповерхностные слои металла. Вероятно, основная роль  $O_{адс}(III)$  состоит в «модифицировании» свойств поверхности, которое делает возможным переход  $O_{адс}(I)$  в  $O_{адс}(II)$ , невозможный для чистой поверхности Pt(110)-(1x2). Предложены модели, в которых предполагается, что поверхность неоднородна и состоит из двух типов участков, связанных между собой диффузией  $CO_{адс}$ . Моделирование позволило описать динамику развития автоколебаний – начальный индукционный период, возникновение и увеличение периода колебаний, а также наблюдаемое удвоение периода колебаний и переход к квази-хаотическим колебаниям.

#### Литература:

1. Савченко В.И. Успехи химии, 1986, т.55, № 3, с.462-476.
2. Ivanov V.P., Boreskov G.K., Savchenko V.I., Egelhoff W.F., Jr., Weinberg W.H. J.Catalysis, 1977, v.48, p.269-283.
3. Salanov A.N., Savchenko V.I. Surf. Sci., 1993, v.96, p.393-399.
4. Kalinkin A.V., Savchenko V.I., Boreskov G.K. React. Kinet. Catal. Lett., 1982, v.19, № 3, p.270.
5. Dadayan K.A., Boreskov G.K., Savchenko V.I., Kalinkin A.V. React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v.13, № 2, p.111-114.
6. Вишнеvский А.Л., Савченко В.И. Кинетика и катализ, 1989, т.30, № 6, с.1444-1450; 1989, т.30, № 6, с.1451-1454; 1990, т.31, № 1, с.119-126.

## 1.19. ОБ УНИВЕРСАЛЬНОСТИ ДЕЙСТВИЯ СТАДИЙНОГО МЕХАНИЗМА ГОМОЛИТИЧЕСКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

*чл.-корр. РАН Буянов Р.А., к.х.н. Молчанов В.В.*

Диалектика познания закономерностей природы всегда требовала ответа на вопрос о соотношении частного и общего. Основной задачей в оценке такого соотношения было определение того, насколько явление специфично и в какой мере оно отражает общую суть более широкой закономерности. В этом плане рассмотрена область действия механизма гомолитического гетероатомного каталитического замещения. Рассмотрена и обобщена информация о каталитическом действии для ряда случаев введения в структуру молекул углеводородов различных гетероатомов или групп: кислорода, азота, водорода, хлора, серы, аминогрупп, ацетатных групп. Показана общность и универсальность механизма этих специфических случаев. Это позволило выявить закономерности, объединяющие разрозненную информацию для упомянутых случаев.

Предпосылкой данной работы послужила известная теория гетерогенного стадийного окисления углеводородов на оксидных катализаторах. Используя ее представления, была проведена оценка возможности реализации стадийного механизма для ряда каталитических реакций, вводя соответствующие аналоги явлениям восстановления оксидов, диссоциации кислорода, энергии связи кислорода с каталитической решеткой оксидов и др. Показано, что общие закономерности во всех перечисленных случаях состоят в следующем:

1. Катализатор имеет в своем составе фрагмент одного из реагирующих веществ.
2. Одной из стадий реакций является присоединение этого фрагмента к другому реагирующему веществу, другая обязательная стадия – регенерация структуры активного компонента катализатора путем диссоциативной хемосорбции молекул (эта стадия является лимитирующей для всех реакций).
3. Реализация соотношения Бренстеда-Поляни, причем, теплота химического превращения соответствует теплоте диссоциативной хемосорбции.
4. Наличие корреляции между скоростью каталитических реакций и теплотой хемосорбции.

Рассмотренная совокупность особенностей протекания ряда каталитических реакций названа «Универсальным законом стадийности».

### **Литература:**

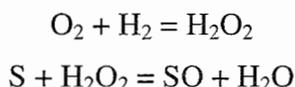
1. Буянов Р.А., Молчанов В.В. Докл. АН СССР, 1990, т.315, № 1, с.124-127.

## 1.20. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ РТ И РД ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ГАЗОВОЙ СМЕСЬЮ O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

*к.х.н. Кузнецова Н.И., к.х.н. Кузнецова Л.И., д.х.н. Лихолобов В.А.*

Процессы сопряженного окисления органических соединений протекают обычно в более мягких условиях и с большей избирательностью, чем окисление молекулярным кислородом. В недавнем прошлом наиболее часто в качестве со-восстановителей использовались такие реагенты как аскорбиновая кислота, альдегиды, NaBH<sub>4</sub>. Лишь в последние десять лет, благодаря открытию каталитических систем на основе платиновых металлов, появилась возможность заменить эти дорогостоящие соединения на водород.

В наших работах было обнаружено, что в среде O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> на поверхности катализаторов образуются пероксидные частицы, способные при низкой температуре окислять разнообразные органические соединения. Каталитические системы представляют собой суспензию катализатора, содержащего платиновые металлы, в органической или водно-органической смеси, контактирующей с O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> содержащим газом. Упрощенно процесс окисления органического субстрата S описывается уравнениями:



Например, в случае S-циклогексен на катализаторе Pt/SiO<sub>2</sub> в среде ацетонитрила с добавками LiCl или HCl протекала реакция эпоксидирования циклогексена [1-2]. Селективность образования окиси циклогексена достигала 30%. Другими продуктами были циклогексан, циклогексенол, циклогексенон, хлороциклогексанол.

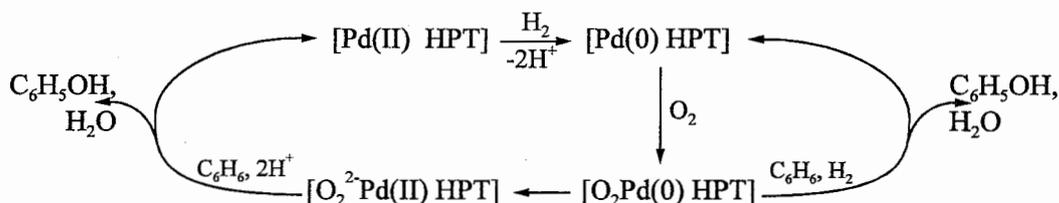
Детальное исследование данной системы показало, что окисление органического субстрата на чистой поверхности металлической платины не происходит. Для протекания реакции необходим промотор, которым в данном случае являются хлорид-ионы. Их промотирующее действие обусловлено способностью стабилизировать электроположительные частицы платины, которые совместно с Pt<sup>0</sup> принимают участие в катализе эпоксидирования.

Введение промотора может осуществляться уже в процессе синтеза катализатора. Этот прием был использован нами при конструировании не описанных ранее каталитических систем на основе водорастворимых комплексов Pd(II) с анионами PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub><sup>7-</sup>, предназначенных для окисления бензола газовой смесью O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> [3].

Так, при смешении водных растворов аква-комплексов палладия Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> и гетерополианионов PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub><sup>7-</sup> в отношении Pd(II)/PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub><sup>7-</sup> = 1-8, при pH 2-4 зафиксировано образование трех типов комплексов: [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>·Pd], [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>·Pd-O-Pd·O<sub>39</sub>W<sub>11</sub>P] и полиядерных гидроксокомплексов палладия, закрепленных на гетерополианионе, [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>·Pd<sub>n</sub>O<sub>x</sub>H<sub>y</sub>].

Эта система эффективно катализировала окисление бензола в фенол смесью  $O_2/H_2$  в двухфазной системе вода-бензол при температуре 10-40°C. Увеличение отношения  $[Pd(II)]/[PW_{11}O_{39}^{7-}]$  от 1 до 2 вызывало почти двукратное увеличение выхода фенола; дальнейшее увеличение количества палладия не меняло активности системы.

Было установлено, что каталитическое действие открытых систем обусловлено тем, что в условиях реакции комплексы  $Pd(II)$  с гетерополианионами подвергались восстановлению с образованием кластеров  $Pd(0)$ , обладающих способностью активировать молекулярный кислород. Ответственные за катализ процессы представлены на схеме:



Восстановленные частицы палладия, кластеры  $Pd^0$ , не подвергались агломерации благодаря связи с гетерополианионами, и система сохраняла активность в течение длительного времени.

С использованием комплексов  $Pd(II)$  с гетерополианионами  $PW_{11}O_{39}^{7-}$  были получены гетерогенные катализаторы селективного окисления бензола в фенол и циклогексана в циклогексанол и циклогексанон газовой смесью  $O_2/H_2$  [4]. Предварительное восстановление образцов водородом позволяло резко повысить активность систем. Как показали данные ИК спектроскопии и РФЭС, гетерополианион сохраняет свою структуру после нанесения на поверхность  $SiO_2$  и мягкого восстановления образцов водородом при 100°C, а повышение активности системы обусловлено частичным восстановлением ионов  $Pd(II)$  до  $Pd(0)$ . Разрушение структуры гетерополивольфрамата происходило только при температуре более 450°C, после чего образцы теряли активность в окислении обоих субстратов.

Образцы, приготовленные таким же образом из комплексов  $Pd(II)$  с «трилакунарным» гетерополивольфрагат-анионом  $PW_9O_{34}^{9-}$  проявляли низкую активность даже после предварительного восстановления, однако промотирование этих систем ионами  $Fe(III)$  приводило к возрастанию активности.

На рисунке представлено сопоставление активностей некоторых изученных нами каталитических композиций.

Полученные данные позволяют заключить, что промотирующий эффект как гетерополианионов, так и ионов  $Fe(III)$ , обусловлен двумя факторами: (1) стабилизацией определенного зарядового состояния кластеров палладия и/или (2) непосредственным участием в процессах переноса кислорода на субстрат.

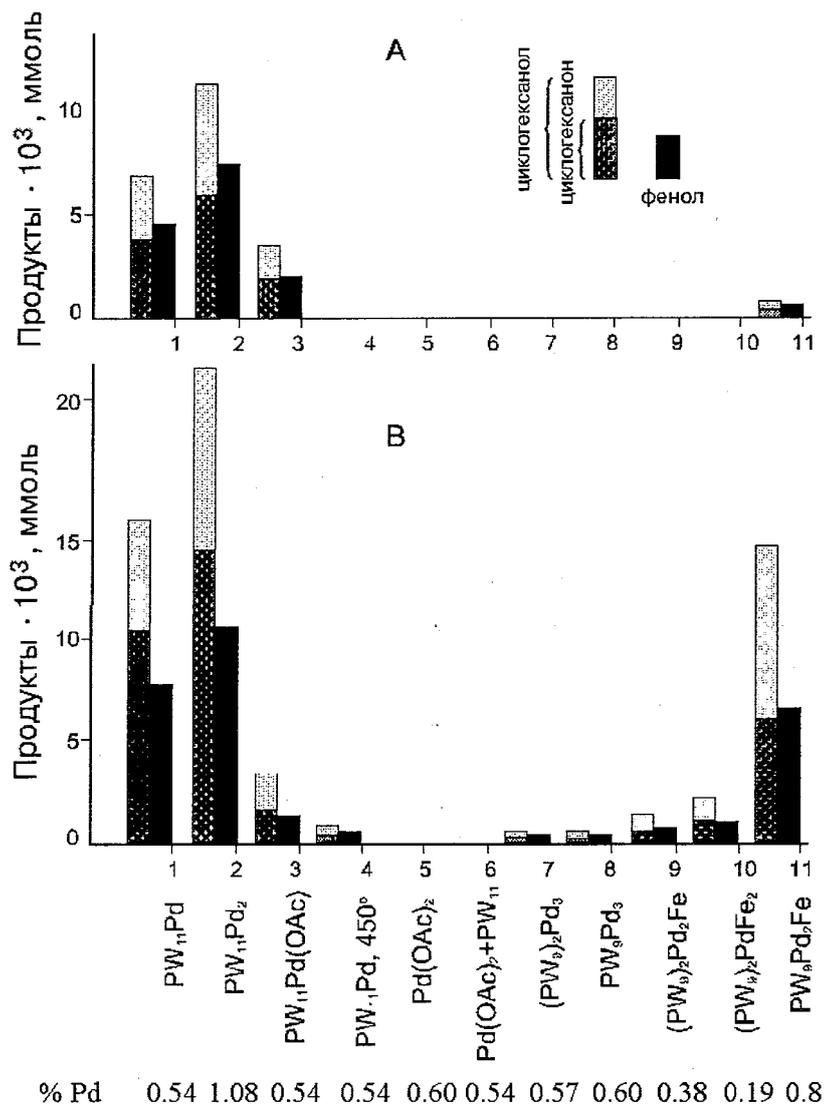


Рис. Выход продуктов окисления бензола (фенола) и циклогексана (циклогексанола и циклогексанона) в присутствии катализаторов, приготовленных из комплексов Pd(II): (А) невосстановленных и (В) восстановленных водородом при 100°C. Условия реакции: 0.03 г катализатора, 0.08 г субстрата, температура 30°C, время реакции 1 час.

#### Литература:

1. Kuznetsova N.I., Lisitsyn A.S., Likhobolov V.A. React. Kinet. Catal. Lett., 1989, v.38, p.205-208.
2. Kuznetsova N.I., Lisitsyn A.S., Boronin A.I., Likhobolov V.A. Stud. Surf. Sci. Catal., Ed. B.Delmon and J.T.Yates, 1990, v.55, p.89-96.
3. Kuznetsova N.I., Detusheva L.G., Kuznetsova L.I., Fedotov M.A., Likhobolov V.A. J. Molec. Catal., 1996, v.114, p.131-139.
4. Kuznetsova N.I., Detusheva L.G., Kuznetsova L.I., Likhobolov V.A., Fedotov M.A., Koscheev S.V., Burgina E.B. Stud. Surf. Sci. Catal., (R.K.Grasselli, S.T.Oyama, A.M.Gaffney, J.E.Lyons Ed.), 1997, v.110, p.1203-1211.

## 1.21. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИЗА ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

*д.х.н. Кундо Н.Н., к.х.н. Коваленко О.Н.*

Согласно представлениям Г.К. Борескова активность катализаторов глубокого окисления определяется наличием подвижного слабосвязанного кислорода на поверхности катализатора. Количество активных центров, ответственных за глубокое окисление, может сильно изменяться под воздействием реакционной среды. Соединения серы имеют большое сродство к взаимодействию с каталитически активными ионами переходных металлов. Это препятствует формированию поверхностных структур, обеспечивающих высокую активность в реакциях глубокого окисления [1].

Проведенные исследования показали существование двух типов поверхностных соединений, в которых сера присутствует в восстановленном (сульфиды), либо в окисленном виде (сульфаты, сульфиты, тиосульфаты). Сероводород, являясь наиболее распространенным компонентом окисляемых органических смесей, оказывает сильное ингибирующее действие практически на все типы катализаторов в реакциях глубокого окисления органических веществ и СО [2, 3]. В то же время было установлено, что сероводород легко окисляется на катализаторах различной природы при температурах 100-200°C, тогда как окисление органических веществ и СО, как правило, протекает при температурах 300-600°C.

Найденные закономерности реакции окисления сероводорода показали наличие двух маршрутов протекания реакции. Анализ полученных экспериментальных данных по окислению сероводорода позволил выявить ряд закономерностей [4].

- Наличие активного кислорода на поверхности оксидных катализаторов вызывает глубокое окисление сероводорода с образованием диоксида серы.
- Удаление активного кислорода вследствие уменьшения валентности активного металла, либо сульфидирования поверхности катализатора ведет к изменению механизма процесса, и окисление протекает до элементной серы.
- Промежуточными продуктами реакции селективного окисления сероводорода являются полисульфиды.
- При определенных условиях в процессе протекания реакции выявлены периодические, скачкообразные изменения скорости и селективности реакции. При этих колебаниях сера, адсорбированная на поверхности катализатора, окисляется с образованием диоксида серы, а катализатор возвращается в активное состояние.

Было установлено, что основной причиной торможения реакции окисления органических веществ и СО является образование поверхностных сульфатов, которое подтверждается химическим анализом, методами РФА и РФЭС [1, 5]. Образование

сульфатов происходит при взаимодействии продуктов глубокого окисления сероводорода и сульфидов металлов с ионами металлов. В то же время при достаточно высоких температурах процесс образования сульфатов носит обратимый характер. При наличии в реакционной среде восстановителя происходит их разложение с освобождением активных центров, ведущих процессы глубокого окисления. Таким образом, устанавливается динамическое равновесие образования и разложения сульфатов, которое определяет уровень активности катализатора.

Было найдено, что степень воздействия сернистых соединений на активность и стабильность неодинакова для различных катализаторов. Наибольшую стойкость проявляют катализаторы на основе смешанных оксидов шпинельной структуры. Наилучшие результаты по каталитическому окислению в присутствии сернистых соединений показали хромиты меди, нанесенные на различные носители [5]. Был разработан бихроматный способ получения медно-хромовых катализаторов, на основании которого была создана безотходная технология приготовления промышленных образцов. Высокая активность таких катализаторов подтверждена в реакциях глубокого окисления различных органических и сернистых соединений, включающих углеводороды, фенолы, меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, COS и CS<sub>2</sub>. При этом содержание сульфатов в катализаторах, взятых после реакции, не превышает 1-2 % масс., а активность сохраняется на высоком уровне [2].

#### Литература:

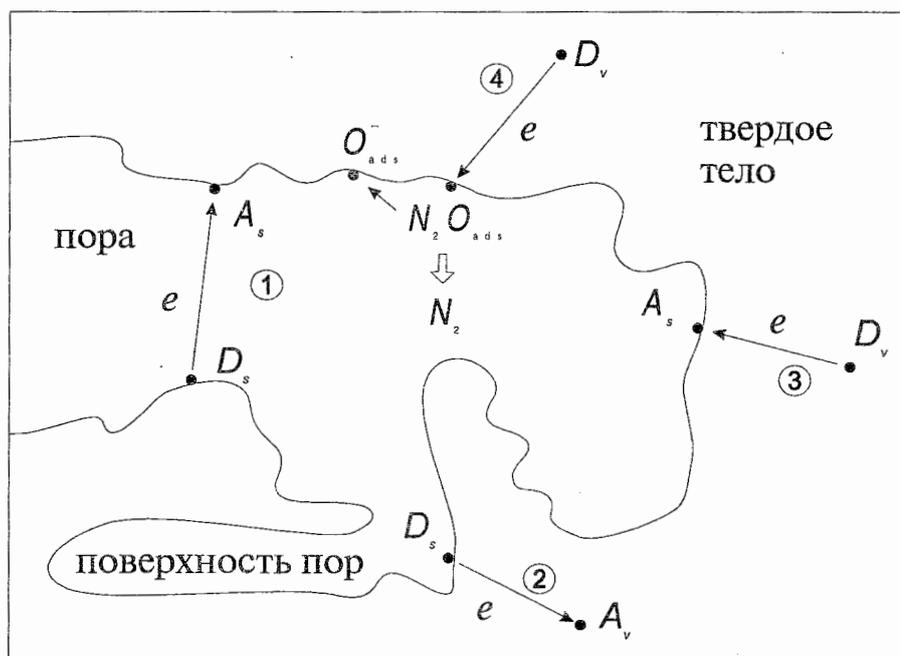
1. Khanmamedov T.K., Kalinkin A.V., Kundo N.N., Novopashina V.M. React. Kinet. Catal. Lett., 1988, v.37, № 1, p.83-88.
2. Кундо Н.Н. Российский химический журнал, 1993, т.37, № 4, с.97-99.
3. Симонов А.Д., Кундо Н.Н. Рукопись деп. ВИНТИ от 19.08.1977, N 3338-77.
4. Kovalenko O.N., Kundo N.N., Novopashina V.M., Khanaev V.M. React. Kinet. Catal. Lett., 1998 (to be published).
5. Kundo N.N., Bulusheva V.S., Plyasova L.M., Zaikovskii V.I., Kalinkin A.V. 8<sup>th</sup> Soviet-French Seminar on Catalysis, Novosibirsk. Abstracts, 1990, p.99.

## 1.22. ТУННЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ

*акад. Замараев К.И., акад. Пармон В.Н., к.х.н. Аристов Ю.И.*

Нами обнаружено и экспериментально исследовано ранее неизвестное явление прямого туннельного переноса электрона на поверхности высокодисперсных диэлектрических оксидов. В отличие от классических химических реакций, протекающих при непосредственном контакте реагентов, такое туннелирование открывает возможность для протекания поверхностных окислительно-восстановительных реакций между реагентами, находящимися на расстоянии в несколько десятков ангстрем друг от друга. Другой интересной особенностью

туннельных процессов является их почти безактивационный характер, так что перенос может эффективно протекать даже при температуре жидкого гелия (4 К).



Нами экспериментально изучен широкий класс туннельных процессов, включающий в себя перенос электрона между радиационными дефектами электронного и дырочного типа, стабилизированными как на поверхности (тип 1 на рисунке), так и в объеме или приповерхностном слое (типы 2 и 3) высокодисперсных оксидов алюминия, магния, кальция и кремния, а также туннелирование от объемных электронных центров к молекулам акцептора (закиси азота), адсорбированным на поверхности оксида (тип 4). Для всех этих реакций исследованы их кинетические закономерности в широком интервале времен ( $10^2$ - $10^6$  с) и температур, включая температуру жидкого гелия. Показана возможность их протекания как по *температурно-независимому*, так и по *температурно-зависимому* каналам превращения. Для последнего определена энергия активации переноса, составляющая 4-17 кДж/моль.

Обнаружено, что туннельная рекомбинация радиационных дефектов в геминальных парах, будучи бимолекулярной реакцией, формально описывается кинетическими уравнениями первого порядка, являя собой пример негомогенной кинетики. Наличие широкого разброса по расстояниям в парах приводит к тому, что число прореагировавших частиц растет со временем по логарифмическому закону, т.е. процесс протекает с «кинетической остановкой». Нами впервые получены аналитические уравнения, описывающие кинетику туннелирования для случая равного числа доноров  $N_d$  и акцепторов  $N_a$ , и избытка акцепторов ( $N_a \gg N_d$ ) в предположении фрактальной модели дисперсной среды. На основе этих уравнений определены значения параметров, определяющих скорость туннелирования, а также расстояния, на которые переносится электрон.

### Литература:

1. Аристов Ю.И., Пармон В.Н., Замираев К.И. В кн. «Радиационно-каталитические процессы в дисперсных средах», Новосибирск: Наука, 1992, с.59-77.
2. Аристов Ю.И., Пармон В.Н., Замираев К.И. Хим. физика, 1982, т.1, № 9, с.1233-1238.
3. Аристов Ю.И., Пармон В.Н., Замираев К.И. Хим. физика, 1983, т.2, № 12, с.1616-1623.
4. Aristov Yu.I., Volkov A.I., Parmon V.N., Zamaraev K.I. React. Kinet. Catal. Lett., 1984, v.25, № 2, p.240-246.
5. Аристов Ю.И., Пармон В.Н., Замираев К.И. Ж. физ. хим., 1991, т.65, № 6, с.1575-1591.

## 1.23. СТРУКТУРНО-ОРГАНИЗОВАННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

*к.х.н. Лымарь С.В., к.х.н. Храмов М.И., акад. Пармон В.Н.*

Создание высокоэффективных функциональных и структурных моделей природных фотосинтезирующих систем входит в число приоритетных проблем фундаментальной науки. В Институте создание таких моделей осуществляется путем «конструирования» методами молекулярной инженерии искусственных структурно-организованных систем на основе липидных везикул.

Липидные везикулы представляют собой сферические агрегаты диаметром 250-5000 Å с липидной мембраной моно- или бимолекулярной толщины, внутри и снаружи которой могут располагаться водные растворы разного состава. В случае успешной реализации фотопереноса электрона через мембрану в такой системе становятся возможными предотвращение рекомбинации разделенных светом зарядов и, таким образом, генерация светом и эффективное пространственное разделение частиц, обладающих сильными окислительными и восстановительными свойствами. Это, в свою очередь, позволяет осуществить далее «темновые» химические реакции получения конечных продуктов (в случае природного фотосинтеза – фиксация CO<sub>2</sub>, в случае функциональных моделей фотосинтеза – восстановление воды до молекулярного водорода). Успешное решение данной проблемы имеет существенное значение для последующей разработки фотокаталитических способов преобразования и аккумулялирования солнечной энергии.

В ранних работах нами был создан и испытан большой набор систем на основе липидных везикул и ярко окрашенных металлокомплексов типа порфиринов и триспиридильных комплексов Ru(II) в качестве фотокатализаторов [1,2]. В системах этого типа удалось наблюдать фотоперенос электрона от донора, находящегося в одной из водных фаз везикул, к акцептору, находящемуся в другой водной фазе. Удалось создать такие системы, в которых фотоперенос электрона через мембрану сопряжен с каталитическим восстановлением воды до водорода. Однако, было обнаружено, что по своей эффективности эти системы не могут конкурировать с природными аналогами – реакционными центрами фотосинтезирующих организмов, что связано, по-видимому, с

недостаточной структурной («надмолекулярной») организацией их электрон-транспортной цепи. Для решения этой проблемы было предложено использовать вместо молекулярных фотокатализаторов их надмолекулярные аналоги – наночастицы неорганических полупроводников (с размером частиц  $<5$  нм), внедренные или закрепленные на липидных мембранах (рис. 1).

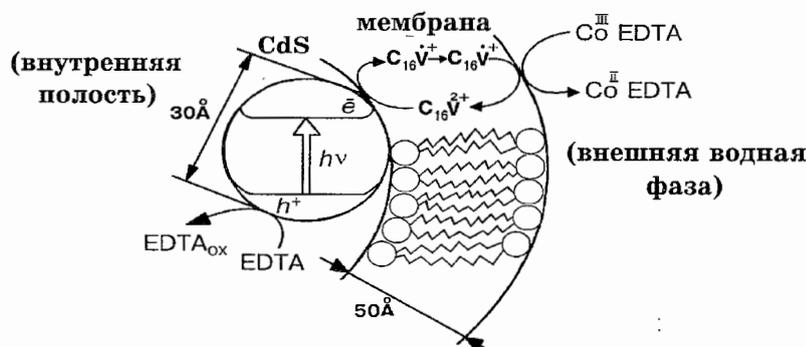


Рис. 1. Пример реализации процесса направленного фотоиндуцированного переноса электрона через мембрану везикулы с использованием полупроводниковой наночастицы CdS в качестве фотокатализатора [3].

Наночастицы полупроводников обеспечивают эффективное первичное фотокаталитическое разделение зарядов, и, таким образом, имитируют роль молекул хлорофилла. Процесс фоторазделения зарядов в этих системах удается сопрячь с молекулярными переносчиками электрона, внедренными в бислойную мембрану. Многие свойства полупроводниковых наночастиц – ширина спектра фотоактивного поглощения света, окислительно-восстановительные параметры и т.п. – позволяют рассматривать их как надмолекулярные структуры, обладающие целым рядом преимуществ даже перед природными фотокатализаторами типа хлорофиллов.

Отработаны методы выращивания высокодисперсных частиц труднорастворимых сульфидов металлов кадмия, меди, свинца и пр. как во внутренних полостях везикул, так и закрепленных на их внешней поверхности (рис. 2), т.е. в системах произвольной топологии. Установлено, что основным физико-химическим фактором, определяющим размер наночастиц сульфидов во внутренних полостях везикул, является соотношение между произведением растворимости сульфида и константами комплексообразования между ионами металла и потенциальными лигандами, присутствующими в системе. Показана фотохимическая и фотокаталитическая активность этих частиц в процессах фототранспорта электрона с участием переносчиков электрона, закрепленных за бислойные мембраны.

В результате получены фоточувствительные бислойные мембраны с асимметричными окислительно-восстановительными свойствами, что способствует направленному переносу электрона через мембраны. Особенно перспективными представляются асимметричные полупроводниковые структуры типа структур с

микроретеропереходами CdS/CuS<sub>x</sub>, обеспечивающие квантовый выход первичного пространственного разделения заряда, близкий к единице.

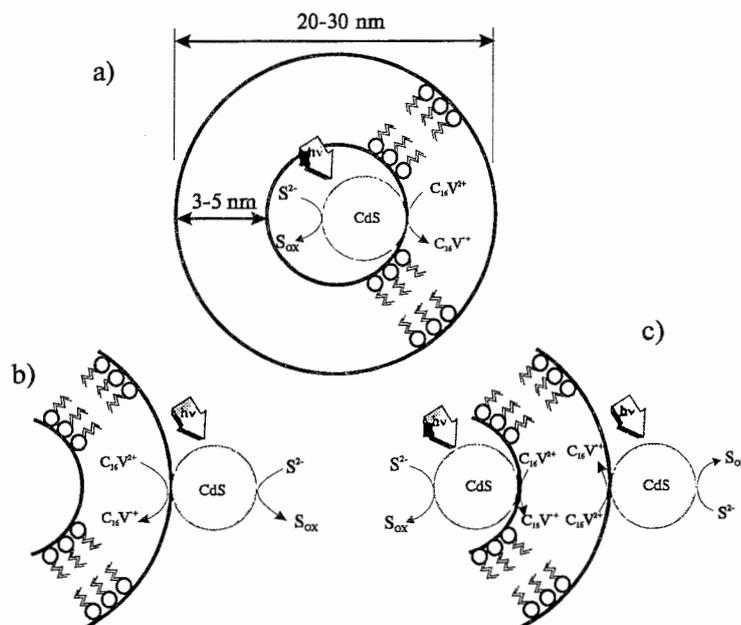


Рис. 2. Примеры реализации структурно-организованных фотокаталитических систем разной топологии при использовании наночастиц CdS в качестве фотокатализатора [3,5].

Создан и исследован большой набор систем для переноса электрона через бислоиные мембраны типа CdS (полость везикулы) – молекулярный переносчик электронов различной природы (цетилвиологен, менахинон, гетерополианионы). Показано, что важнейшей задачей для создания эффективной (с точки зрения квантового выхода фотопереноса электрона) системы обсуждаемого типа является внедрение наночастицы неорганического полупроводника непосредственно в объем гидрофобной липидной мембраны толщиной 3-5 нм. В качестве трансмембранного переносчика электрона впервые испытаны многоядерные неорганические гетерополианионы, легко вступающие в обратимые окислительно-восстановительные превращения и легко сопрягающиеся на поверхности мембраны с традиционными катализаторами восстановления воды до водорода типа коллоидов благородных металлов.

#### Литература:

1. Шафирович В.Я., Лымарь С.В., Пармон В.Н., Шилов А.Е., Замараев К.И. Молекулярная инженерия в моделировании процессов фотосинтеза. В сб. «Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы», Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1991, с.18-62.
2. Lymar S.V., Parmon V.N., Zamaraev K.I. Photoinduced Electron Transfer Across Membranes, Topics in Current Chemistry, 1991, v.159, № 3, p.1-64 (review).
3. Khramov M.I., Parmon V.N. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993, v.71, p.279-284.
4. Igumenova T.I., Parmon V.N. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1995, v.90, p.159-166.
5. Igumenova T.I., Vasil'tsova O.V., Parmon V.N. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1995, v.91, p.1-9.

## 1.24. КАТАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДЫ ДО ВОДОРОДА НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

*к.х.н. Савинова Е.Р., д.х.н. Савинов Е.Н., акад. Пармон В.Н.*

Настоящая работа посвящена исследованию каталитических свойств металлов в модельной окислительно-восстановительной реакции выделения водорода из воды:



Эта реакция представляет как фундаментальное значение, так и практический интерес в связи с работами в области электрохимического синтеза водорода. Значительное число исследований реакции (1) в 70-е и 80-е годы связано с разработкой фотокаталитических методов преобразования солнечной энергии в энергию топлива – водорода.

Согласно литературным данным, а также экспериментальным результатам авторов [1, 3], наночастицы металлов в реакции (1) функционируют подобно микроэлектродам. Механизм выделения водорода в присутствии окислительно-восстановительной пары Red/Ox можно представить следующей упрощенной схемой («микроэлектродная» модель):



(2) – стадия заряжения наночастицы  $\text{M}_x$ , (3) – стадия выделения водорода восстановленными наночастицами, работающими подобно микроэлектродам в процессе катодного выделения водорода. Следует отметить, что (3) не является элементарной стадией и может иметь весьма сложный механизм.

Авторы проанализировали возможные механизмы реакции (1) в рамках электрохимической модели, существенно развив имевшиеся ранее в литературе представления. Сформулированы критерии, позволяющие из экспериментальных данных по кинетике выделения водорода определять лимитирующую стадию реакции.

С использованием развитых теоретических представлений исследованы механизмы выделения водорода на наночастицах меди и палладия, стабилизированных водорастворимыми полимерами. Удалось экспериментально наблюдать наличие двух стадий процесса на частицах коллоидного палладия – быстрой стадии заряжения наночастиц с приобретением ими отрицательного потенциала и более медленной стадии их разряда с выделением молекулярного водорода. Детальное изучение кинетики выделения водорода было проведено для коллоидов меди различной дисперсности. В ходе специальных экспериментов были разработаны методики приготовления коллоидов меди с регулируемым средним размером частиц в диапазоне от 2,5 до 25 нм. [2]. Было обнаружено, что ультрадисперсным частицам меди с размером менее 3 нм присущи некоторые специфические свойства, не характерные для массивной меди, в частности, способность окисляться протонами с выделением

водорода. По нашим оценкам это соответствует сдвигу ред-окс потенциала перехода  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$  на  $\sim 0,1$  В в отрицательную область.

Кинетические исследования выделения водорода на коллоидах меди в присутствии таких восстановителей, как ион двухвалентного ванадия и катион-радикал метилвиологена, показали, что закономерности этой реакции могут быть описаны в рамках электрохимической «микроэлектродной модели». Исходя из найденных нами критериев можно сделать вывод о том, что стадия (2) происходит быстро и обратимо, а стадия выделения водорода лимитируется разрядом протонов (4):

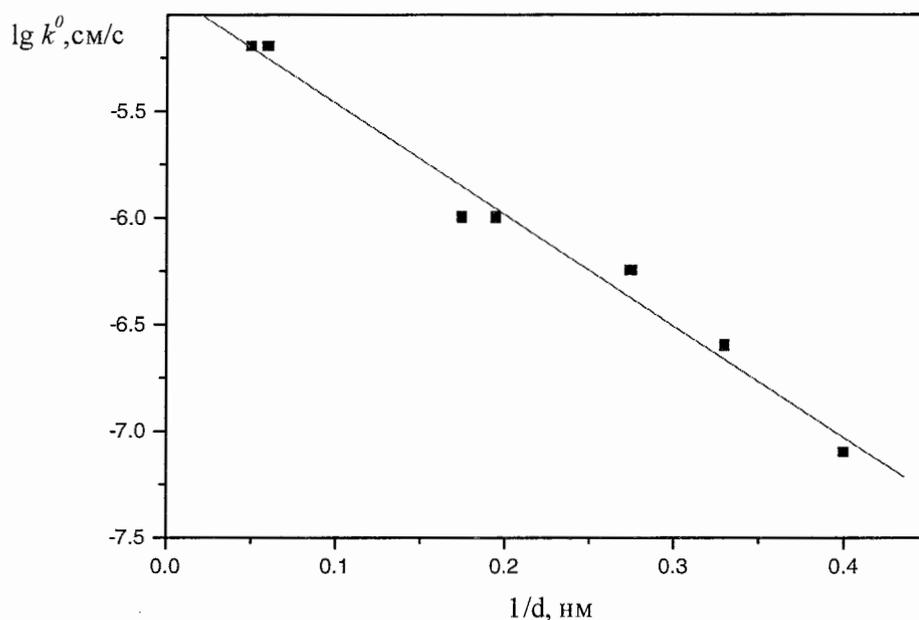


Рис. 1. Зависимость стандартной гетерогенной константы скорости реакции (4) от среднего размера частиц коллоидной меди.

Была определена константа скорости  $k^0$  лимитирующей стадии – реакции (4) – для наночастиц меди. Впервые обнаружено, что величина  $k^0$  является функцией размера наночастиц. Так,  $k^0$  падает почти на два порядка от  $6 \cdot 10^{-6}$  до  $8 \cdot 10^{-8}$  см/с при уменьшении размера частиц от 15,0 до 2,5 нм (рис. 1).

Интересно, что уменьшение  $k^0$  происходит симбатно с уменьшением интенсивности поглощения поверхностных плазмонов I (рис. 2). По данным электронографии уменьшение размера частиц вплоть до 2,5 нм не приводит к изменению параметров кристаллической решетки металлической меди. Наблюдаемое изменение  $k^0$ , вероятно, связано с изменением энергии Ферми в наночастицах, что подтверждается изменением окислительно-восстановительного потенциала меди с ростом ее дисперсности.

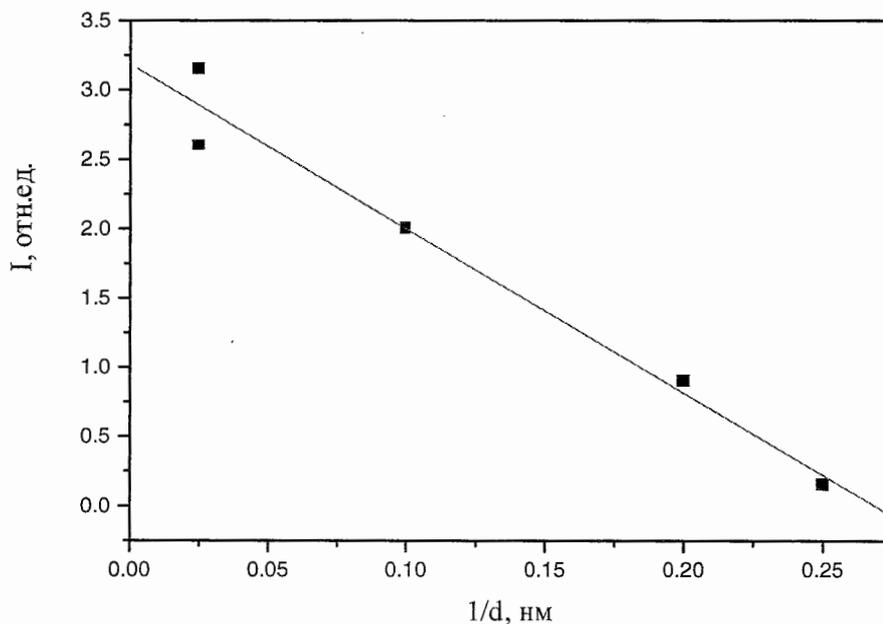


Рис. 2. Зависимость интенсивности поглощения в области 570-590 нм от среднего размера частиц коллоидной меди.

Получены экспериментальные данные по кинетике выделения водорода на высокодисперсных медных и молибденовых катализаторах, закрепленных на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Они свидетельствуют о том, что реакция на нанесенных катализаторах, как и на коллоидных, происходит по электрохимическому механизму [4].

#### Литература:

1. Savinova E.R., Savinov E.N., Parmon V.N. J. Molec. Catal., 1988, v.48, p.231-248.
2. Savinova E.R., Chuvilin A.L., Parmon V.N. J. Molec. Catal., 1988, v.48, p.217-229.
3. Савинов Е.Н., Савинова Е.Р., Пармон В.Н. В кн.: «Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии», Новосибирск: Наука, 1985, с.107-152.
4. Савинова Е.Р., Савинов Е.Н., Городова Л.В., Чигладзе Л.Г., Белый А.А., Кузнецов Е.И., Пармон В.Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1986, № 2, с.294-299.
5. Savinova E.R., Kochubey D.I., Kozlov M.A., Chernov V.A., Bogdanov S.V., Moros E.M., Zaikovskii V.I., Shepelin A.P., Parmon V.N. J. Molec. Catal., 1985, v.32, p.159-175.

### 1.25. СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

*д.х.н. Соколовский В.Д., к.х.н. Овсицер О.Ю.*

Селективное окисление легких алканов является одной из наиболее важных областей катализа и интенсивно развивается в последние годы. Большой интерес к этой проблеме обусловлен возможностью замены используемых в настоящее время в промышленности олефинов и ароматики на гораздо более дешевые и безопасные для окружающей среды алканы.

Вместе с тем, селективное окисление алканов является одной из самых трудных задач в селективном каталитическом окислении. Низкая полярность и прочность С-Н связей в молекулах легких алканов требует весьма жестких условий для их активации. С другой стороны, чтобы сохранить продукт селективного окислительного превращения и предотвратить его переход в термодинамически более выгодные продукты глубокого окисления, необходимы относительно мягкие условия процесса. Эти два взаимоисключающих обстоятельства требуют наличия на катализаторе центров, обеспечивающих весьма эффективные механизмы активации углеводорода.

Исследования активации легких алканов на поверхности оксидных катализаторов показали, что в зависимости от желаемого направления реакции необходимы различные типы активных центров. Было показано, что для протекания реакций окислительной димеризации метана желательна гетеролитическая диссоциация С-Н связи на сильных нуклеофильных центрах поверхности [1].

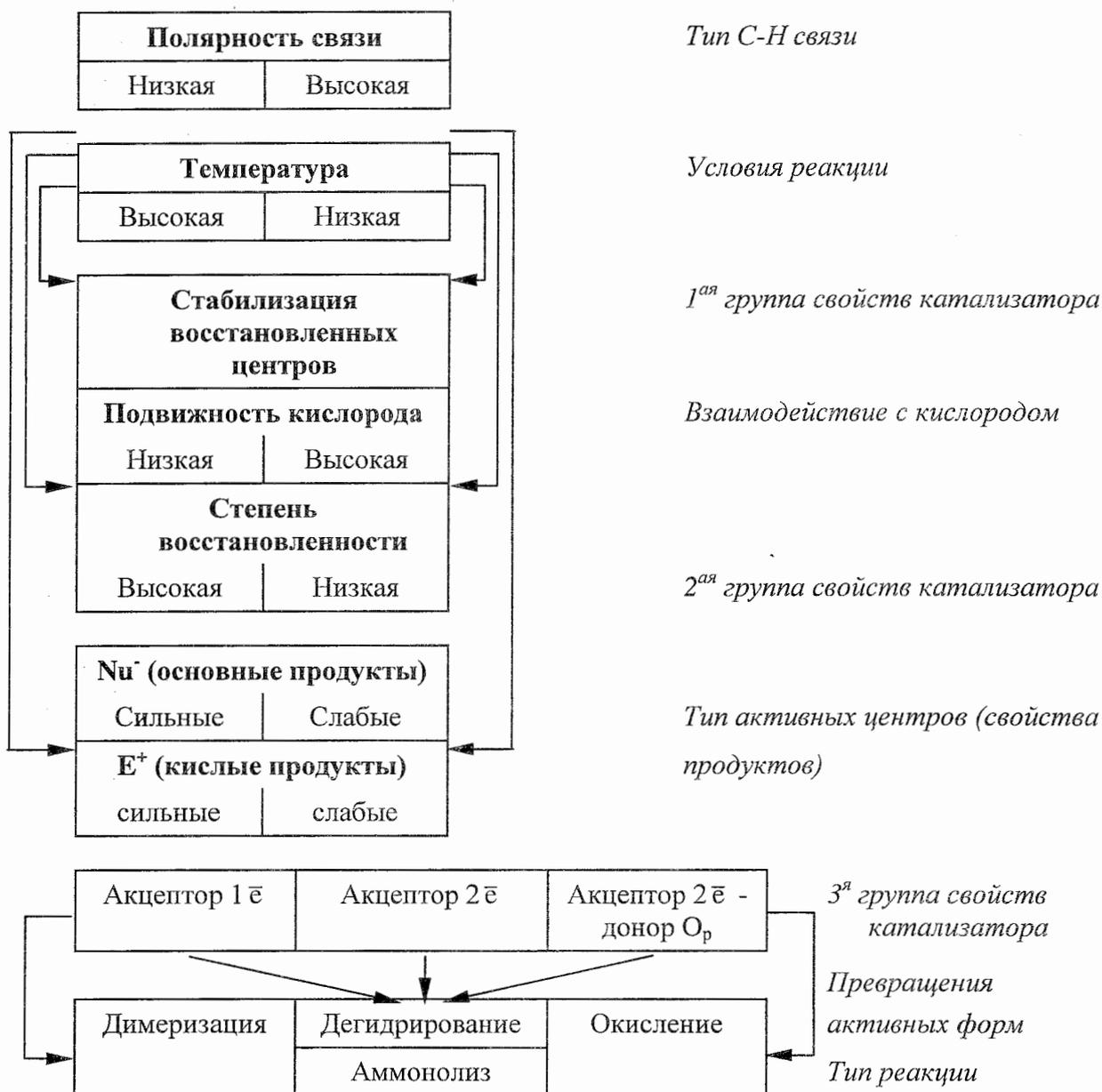
Для реакций окислительного аммонолиза низших парафинов в насыщенные и ненасыщенные нитрилы также реализуются различные типы активации углеводорода. Направлению реакции в сторону образования ненасыщенного нитрила благоприятствует гетеролитическая диссоциация С-Н связи с отщеплением протона. Этому типу диссоциации должно способствовать наличие на поверхности контакта достаточно сильных нуклеофильных центров. В качестве такого нуклеофила могут выступать основные поверхностные ионы кислорода, либо другие жесткие нуклеофилы, такие, как, например, амидная группа.

Для получения насыщенного нитрила (например, в реакции окислительного аммонолиза этана в ацетонитрил) более благоприятна активация С-Н связи с образованием катионного или радикального алкильного остатка. В этом случае активация углеводорода может происходить путем окислительного присоединения молекулы углеводорода к частично восстановленным центрам поверхности. Указанными центрами могут служить восстановленные высоковалентные ионы металлов последних периодов системы Д.И. Менделеева, имеющие достаточно высоко расположенные заполненные d-орбитали соответствующей симметрии. Наличие нуклеофильных центров на катализаторе в процессах этого типа нежелательно, так как может привести к дегидрированию [2].

Систематические исследования подвижности кислорода в оксидных катализаторах при восстановлении поверхности показали, что подвижность кислорода катализатора является одним из важнейших факторов, определяющих возможность использования оксидной системы в качестве катализатора для селективного окисления [3].

Проведенные исследования и анализ литературных данных позволили сформулировать принципы подбора катализаторов и разработать обобщенную схему (схема 1) протекания процессов селективного гетерогенного окисления по С-Н связи на оксидных катализаторах (из обзора [4]).

СХЕМА 1



Разработанные принципы позволили создать целый ряд катализаторов, эффективно работающих в селективном окислении легких алканов. Так, например, на многокомпонентном катализаторе на основе антимоноата галлия удалось осуществить окислительный аммонолиз пропана с выходом 55% [2]. Следует отметить, что разработанные в ИК оригинальные катализаторы окислительного аммонолиза пропана существенно отличаются от широко исследуемых в мире ванадий-сурьмяных. На галлий-сурьмяных катализаторах удается получить высокую селективность по акрилонитрилу (80-90% при низких конверсиях пропана), в то время как максимальная селективность на ванадий-сурьмяных катализаторах обычно не превышает 60%.

**Литература:**

1. Sokolovskii V.D., Mamedov E.A. Catal. Today, 1992, v.14, № 3-4, p.331-486.
2. Sokolovskii V.D., Davydov A.A., Ovsitser O.Yu., 1995, v.37, № 3, p.457-459.
3. Ovsitser O.Yu., Sokolovskii V.D. Catal. Lett., 1993, v.17, p.239-244.
4. Sokolovskii V.D. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1990, v.32, № 1-2, p.1-49.

**1.26. НОВЫЙ СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ АКТИВНОСТИ  
ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПРИРОДЫ**

*д.х.н. Савинов Е.Н., к.х.н. Груздков Ю.А., акад. Пармон В.Н.*

Нами предложен принципиально новый способ повышения квантового выхода окислительно-восстановительных реакций на фотокатализаторах полупроводниковой природы и сенсбилизации их к видимой части спектра.

Метод заключается в создании гетеропереходов между частицами широкозонного и узкозонного полупроводников, составляющих фотокатализатор. Так, целенаправленно приготовленный фотокатализатор из двух полупроводниковых фаз  $Zn_{0.17}Cd_{0.83}S$  и  $Cu_xS$  с нанесенной мелкодисперсной платиной характеризуется квантовым выходом водорода 0.5 и 0.1 в областях поглощения смешанного сульфида кадмия и цинка ( $\lambda < 480$  нм) и сульфида меди ( $\lambda > 500$  нм), соответственно. Важно отметить, что сульфид меди в отдельности не может фотокатализировать выделение водорода из растворов сероводорода в силу термодинамических ограничений, а именно, положительности окислительно-восстановительного потенциала неравновесного электрона на поверхности частицы относительно нормального водородного электрода.



от интенсивности света, температуры, уменьшение скорости реакции при дополнительном облучении в полосу поглощения  $Cu_xS$ , сама величина квантового выхода и широкий спектр действия фотокатализатора однозначно свидетельствуют об образовании между полупроводниковыми фазами гетероперехода.

Разработанный фотокатализатор проявляет рекордную активность выделения водорода из растворов  $H_2S$  и представляет интерес как фотокатализатор одного из процессов запасаения солнечной энергии.

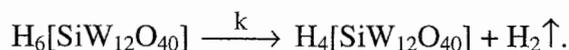
**Литература:**

1. Савинов Е.Н., Груздков Ю.А., Пармон В.Н. Хим. физика, 1988, т.7, № 8, с.1070-1081.

## 1.27. НОВАЯ РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ДВАЖДЫ ВОССТАНОВЛЕННОЙ ФОРМОЙ КРЕМНЕВОЛЬФРАМОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ $H_6[SiW_{12}O_{40}]$

*д.х.н. Савинов Е.Н., акад. Пармон В.Н., акад. Замаев К.И.*

Нами была обнаружена ранее неизвестная реакция выделения водорода из водных растворов дважды восстановленной кремневольфрамовой гетерополикислотой (ГПК)



Реакция имеет первый порядок по  $H_6[SiW_{12}O_{40}]$ , практически не зависит от pH в диапазоне 1÷5, ускоряется видимым светом с  $\lambda > 400$  нм, практически подавляется добавлением соли NaCl в раствор до концентраций, на порядок превышающих концентрацию кислоты, замедляется в 2 раза в 50% водно-этанольных растворах, имеет нормальный изотопный эффект  $k_H/k_D \sim 2$ . Константа скорости реакции  $k$  равна  $(3.5 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 295 К. Энергия активации и энтропия активации, измеренные в диапазоне 293-343 К соответственно равны  $(6 \pm 3) \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$  и  $-50 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ .

Перечисленные экспериментальные данные, а также литературные данные об окислительно-восстановительном потенциале гетерополикислоты, равном  $\cong -0.2$  В относительно Н.В.Э., ЭПР данных об электронном строении, изменении кислотности ГПК при восстановлении позволили утверждать, что выделение водорода происходит без образования свободных радикалов либо путем одновременного переноса двух электронов с аниона ГПК на два кислотных протона, либо последовательного переноса электронов к двум или чаще одному протону, причем в последнем случае возможно образование гидрида ГПК. Подобным образом выделяют водород объекты живой природы – гидрогеназы.

Обнаруженная реакция может найти свое применение в процессах запасаения солнечной энергии в виде энергии продуктов разложения воды – водорода и кислорода. Сами гетерополикислоты могут служить катализаторами выделения водорода из воды различными восстановителями, полученными фотохимическим или электрохимическим способом.

### Литература:

1. Savinov E.N., Saidkhanov S.S., Parmon V.N., Zamaraev K.I. React. Kinet. Catal. Lett., 1981, v.17, № 3-4, p.407-411.
2. Савинов Е.Н., Саидханов С.С., Пармон В.Н., Замаев К.И. Докл. АН СССР, 1983, т.272, № 3, с.641-644.

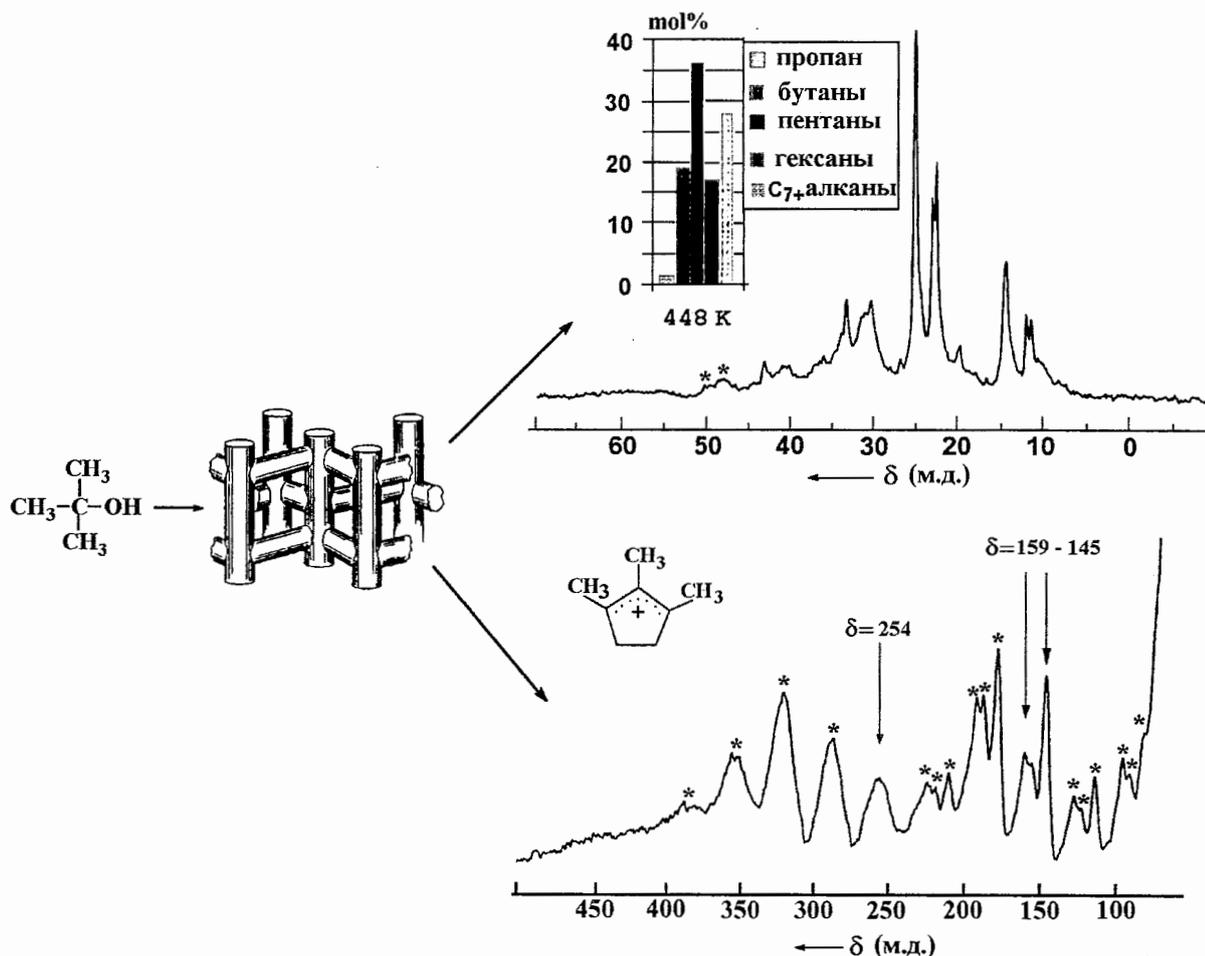
## 1.28. ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА В ИССЛЕДОВАНИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТАХ

*акад. Замираев К. И., к.х.н. Степанов А.Г., м.н.с. Лузгин М.В.*

ЯМР спектроскопия является в настоящее время одним из мощных физических методов исследования каталитических превращений на твердых гетерогенных катализаторах. В последние несколько лет с использованием ЯМР спектроскопии твердого тела в работах школы академика К.И. Замираева достигнут значительный прогресс в понимании механизма реакций с участием углеводородов на цеолитных катализаторах кислотной природы, а именно, в *in situ* характеристике десорбируемых продуктов и установлении природы недесорбируемых интермедиатов, отравляющих цеолитный катализатор; в обнаружении и установлении природы ряда интермедиатов в реакциях с участием олефинов и парафинов; в поиске новых возможных путей превращения углеводородов с участием окиси углерода.

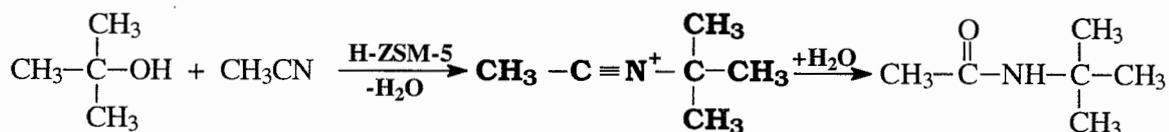
1. На примере реакции олигомеризации этилена на цеолите H-ZSM-5 определен состав и установлена природа недесорбирующихся продуктов низкотемпературной конверсии олефинов на цеолитных катализаторах кислотной природы. В случае этилена на цеолите H-ZSM-5 показано, что адсорбированные продукты представляют собой смесь олигомеров состава  $C_5-C_{14}$  преимущественно линейного строения. Адсорбированные олигомеры ковалентно связаны с атомами кислорода цеолитного каркаса с образованием алкоксидов. Алкоксиды представляют собой основное адсорбционное состояние олигомеров, но они находятся в равновесии с малыми количествами олигомерных карбениевых ионов и олефинов. Существование в небольших количествах не детектируемых в ЯМР спектрах карбениевых ионов определяет реакционную способность адсорбированных олигомеров, химические свойства которых аналогичны химическим свойствам олефинов в растворах кислот и суперкислот.
2. Для реакции превращения олефинов и спиртов в области температур 100-400°C установлен состав продуктов *in situ* и определена природа продукта, отравляющего цеолитный катализатор H-ZSM-5 в области температур 100-300°C. Сделан вывод о том, что при температуре 100-200°C образование в цеолите устойчивых и прочносвязанных с активными центрами цеолита циклопентаденильных катионов (схема 1), а при 250-300°C – образование из циклопентаденильных катионов конденсированной ароматики может быть ответственно за отравление и снижение активности катализатора.

СХЕМА 1



3. Показана возможность осуществления реакции получения N-алкиламидов из олефинов (спиртов) и нитрилов на твердом цеолитном катализаторе (реакция Риттера), а не только в растворах сильных кислот. Впервые в процессе протекания реакции Риттера обнаружен и охарактеризован устойчивый интермедиат, определена его природа на цеолите H-ZSM-5. Показано, что активным промежуточным интермедиатом в реакции Риттера является N-алкил-нитрильный катион, образующийся при взаимодействии неустойчивого алкильного катиона с ацетонитрилом (схема 2).

СХЕМА 2

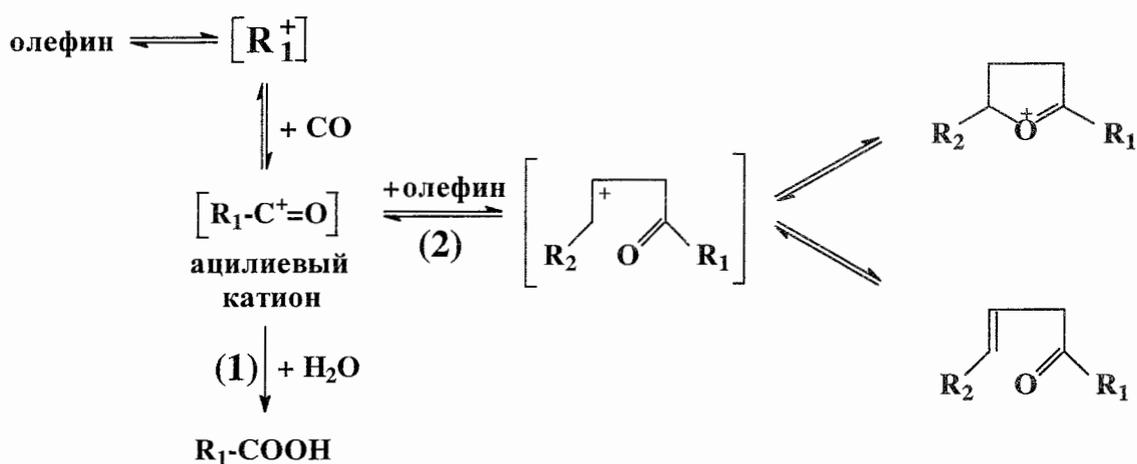


4. Осуществлена реакция карбонилирования олефинов (спиртов) с образованием карбоновых кислот (реакция Коха) на цеолитном катализаторе при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении окиси углерода (Схема 3,

направление (1)), что открывает новые возможности для использования цеолитов в качестве катализаторов карбонилирования олефинов в мягких условиях – при низких температурах и без применения избыточного давления CO.

5. Впервые показано, что взаимодействие олефинов с окисью углерода на цеолите H-ZSM-5 в отсутствие воды приводит к образованию ненасыщенных кетонов и устойчивых циклических карбоксоновых ионов (Схема 3, направление (2)). Таким образом, получено первое свидетельство возможности проведения реакции ацилирования олефинов по Фриделю-Крафтсу ацилиевым катионом, образованным *in situ* на цеолите при взаимодействии олефина и CO.

СХЕМА 3



#### Литература:

1. Stepanov A.G., Sidelnikov V.N., Zamaraev K.I. Chem. Eur. J., 1996, v.2, p.157-167.
2. Stepanov A.G., Luzgin M.V. Chem. Eur. J., 1997, v.3, p.47-56.
3. Stepanov A.G., Luzgin M.V., Romannikov V.N., Zamaraev K.I. J. Am. Chem. Soc., 1995, v.117, p.3615-3616.
4. Luzgin M.V., Romannikov V.N., Stepanov A.G., Zamaraev K.I. J. Am. Chem. Soc., 1996, v.118, p.10890-10891.

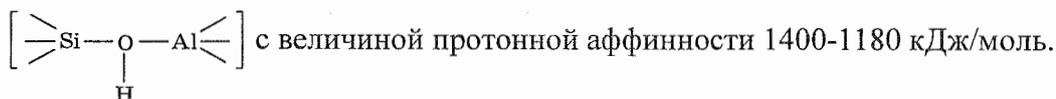
## 1.29. ЦЕОЛИТНЫЙ КАТАЛИЗ В ОСНОВНОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

*д.х.н. Ионе К.Г.*

Исследовано влияние силы, природы и концентрации центров кислотно-основного действия в твердых катализаторах с кристаллической пористой структурой (цеолитов) на маршруты химических превращений в реакциях органического синтеза различных классов.

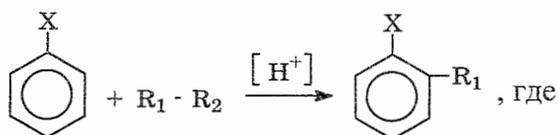
Установлено основное фундаментальное явление:

реакции замещения в ароматическом кольце по связи С-Н на электрофильные заместители, реакции аминирования по связи С-OR, изомеризации и ароматизации углеводородов ускоряются протонодонорными группами цеолитного каркаса



Такие закономерности установлены для следующих классов реакций:

**Электрофильные замещения в ароматическом ряду.**



X=Cl, H, CH<sub>3</sub>, OH, NH<sub>2</sub> и R1=C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>, NO<sub>2</sub>, Cl

Установлены:

- линейная зависимость между степенью превращения реагента  и концентрацией Н<sup>+</sup>-центров с силой кислотных центров, соответствующей протонной аффинности 1180 кДж/моль (рис. 1)
- пара-селективность в продуктах замещения зависит от соотношения в распределении активных центров на внешней поверхности кристаллов и внутри каналов, если размер последних обеспечивает молекулярно-ситовый эффект.

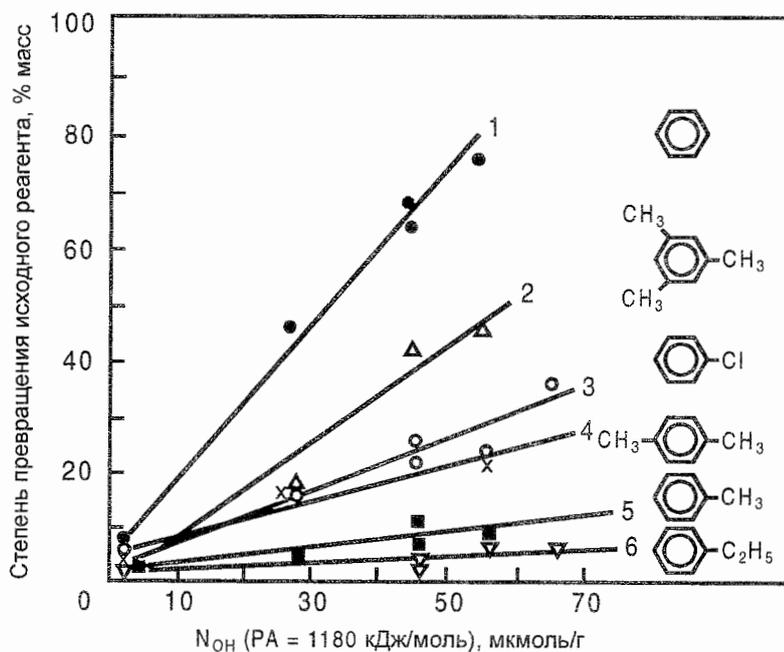


Рис. 1. Газофазное нитрование ароматических соединений на цеолитах ZSM-5 T<sub>p</sub> = 125°C, NO<sub>2</sub>/ArR = 2 (моль). Исходные реагенты: 1 - бензол, 2 - мезителен, 3 - хлорбензол, 4 - p-ксилол, 5 - толуол, 6 - этилбензол.

Показано, что распределение изомеров С-замещенных продуктов может быть объяснено с точки зрения теории электрофильных замещений в ароматическом кольце. В соответствии с этой теорией заместители NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OH являются орто-пара-ориентантами. Как следствие этого, первичными С-замещенными продуктами реакции являются пара- и орто-изомеры. При использовании цеолитных катализаторов, обладающих сильными кислотными свойствами, наблюдается также образование мета-изомеров, что может быть объяснено вторичными реакциями изомеризации первичных продуктов замещения.

**Синтез гетероциклических азотсодержащих соединений.**



На основании сопоставления каталитических данных с характеристиками кислотных свойств образцов, полученных методом ИК-спектроскопии с использованием адсорбированного СО в качестве зонда, установлено, что скорость превращения исходных реагентов в этих реакциях, например, аминирования спиртов различных типов, определяется концентрацией в цеолитах протонодонорных центров определенной силы (рис. 2).

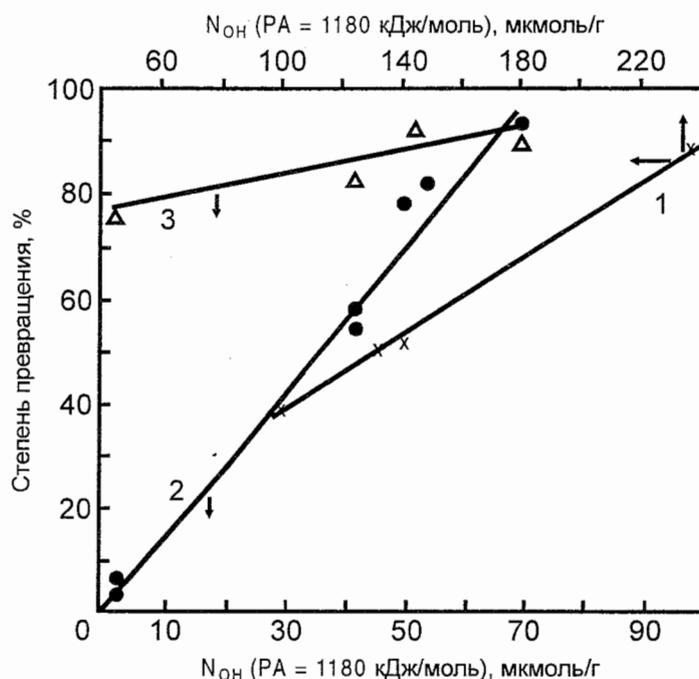


Рис. 2. Аминирование спиртов на цеолитах; T<sub>p</sub> = 400°C, NH<sub>3</sub>/ROH = 3 (моль);  
1 - MeOH, 2 - PhOH, 3 - BuOH.

**Исследование Бекмановской перегруппировки циклогексанон оксима в  $\epsilon$ -капролактам на цеолитах.**

Различные типы цеолитов (морденит, эрионит, ZSM-5, ZSM-11,  $\beta$ ,  $\Omega$ , Y) и Na- и F-модифицированные силикаты исследовались в качестве катализаторов в газофазной Бекмановской перегруппировке циклогексанон оксима в капролактаме. Обнаружено, что изменения силы и концентрации кислотных центров влияют на скорость и селективность реакции (рис. 3). Максимальная скорость реакции достигается за счет кислых мест с  $PA = 1410$  кДж/моль. С увеличением концентрации кислых OH-групп на внешней поверхности скорости реакций фрагментации и гидрогенолиза циклогексанон оксима возрастают. На основании данных ИК-спектроскопии сделан вывод, что превращение циклогексанон оксима начинается с взаимодействия протона активного центра с C=N-фрагментом реагента, и что природа образовавшегося интермедиата обуславливает дальнейшие маршруты реакции.

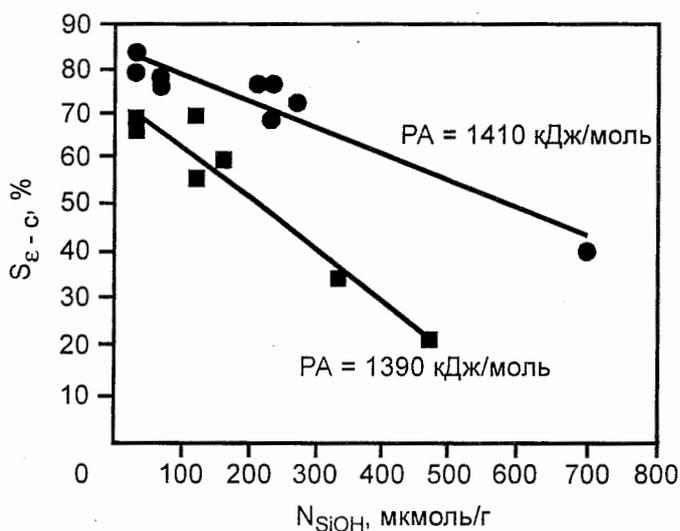
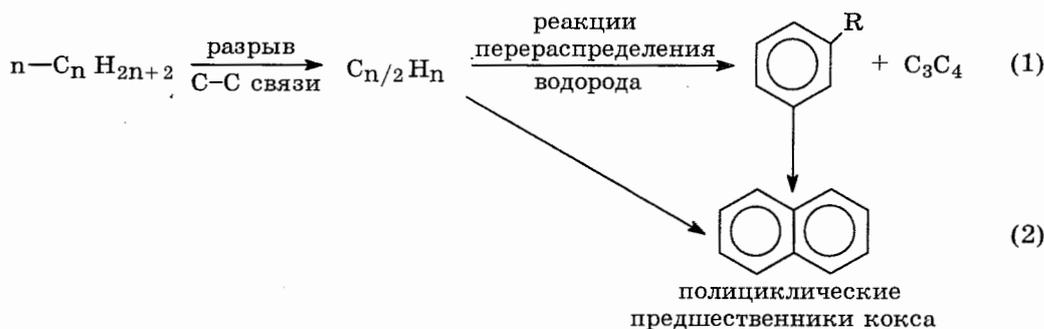


Рис. 3. Зависимость селективности образования  $\epsilon$ -капролактама от концентрации протонодонорных групп с величиной  $PA = 1410$  и  $1390$  кДж/моль.

**Изомеризация и ароматизация углеводородов по кислотно-основному механизму.**



Найдено, что соотношение маршрутов реакций (1) и (2) зависит от концентрации центров кислотно-основного действия на внешней и внутренней поверхности кристаллов цеолитов и определяет стабильность их каталитического действия.

### Литература:

1. Ионе К.Г. Известия Сибирского Отделения РАН, с.х.н., 1990, т.3, с.103-119.
2. Malysheva L.V., Paukshtis E.A., Ione K.G. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1995, v.37, № 2, p.179-226.
3. Ione K.G. React. Kinet. Catal. Lett., 1996, v.57, № 2, p.275-290.
4. Степанов В.Г., Снытникова Г.П., Ионе К.Г. Химия и технология топлив и масел, 1992, № 3, с.27-29.
5. Salakhutdinov N.F., Testova N.V., Paukshtis E.A., Ione K.G. Chemistry Ecology, Health. Zeolite Catalyst for the Solution of Environmental Problems, 1995, p.155-161.

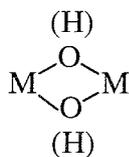
### 1.30. КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ ДО КИСЛОРОДА

*к.х.н. Елизарова Г.Л., к.х.н. Матвиенко Л.Г.,  
д.х.н. Жидомиров Г.М., акад. Пармон В.Н.*

Окисление воды до  $O_2$  чрезвычайно эффективно осуществляется «Фотосистемой II» зеленых растений на многоядерных комплексах марганца. Однако, механизм действия кислород-выделяющего центра этой системы до сих пор остается одной из главных нерешенных загадок природного фотосинтеза. Поэтому создание функциональных моделей такого центра и исследование механизма каталитического окисления воды является актуальной задачей как для биохимического, так и для традиционного катализа [1].

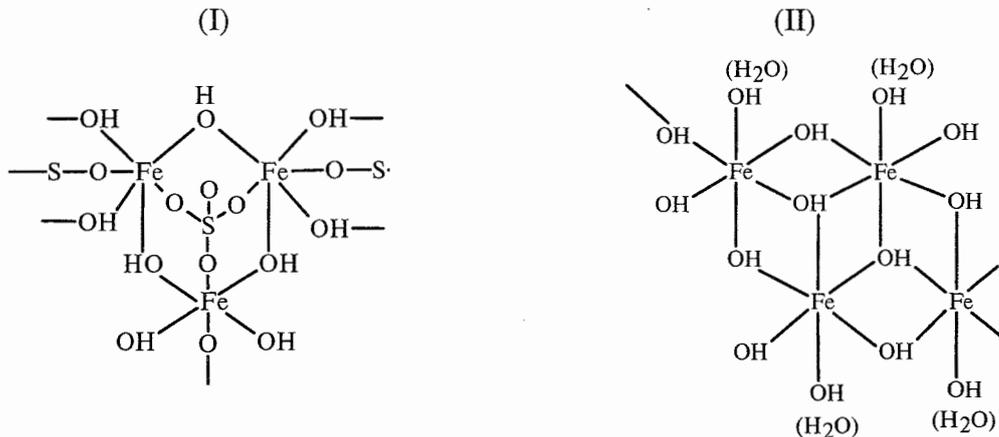
Исследование реакции окисления воды до  $O_2$  под действием одноэлектронных окислителей типа триспиридилных комплексов  $Ru(III)$  показало, что наиболее эффективными катализаторами этой реакции являются нанесенные (иммобилизованные) гидроксосоединения  $Co(III)$ ,  $Mn(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Ru(IV)$ . Разработаны оригинальные методики иммобилизации гидроксидов на обычные оксидные носители, а также способ получения коллоидных гидроксидных катализаторов, для стабилизации которых впервые предложен водорастворимый крахмал [2]. Обнаружено, что в реакции окисления воды наибольшей активностью и селективностью обладают первичные продукты гидролиза, имеющие невысокую степень полимеризации. Роль носителя и крахмала состоит в стабилизации этих низкомолекулярных соединений к дальнейшей полимеризации.

На примере различных гидроксосоединений  $Fe(III)$  (аморфного,  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $FeOOH$ , гидролизованных сульфатов  $Fe(III)$ ) впервые экспериментально показана определяющая роль структурных факторов в проявлении каталитического действия в реакции окисления воды. Этими факторами являются прежде всего необходимость наличия как минимум биядерного строения каталитически активного центра с группировкой типа



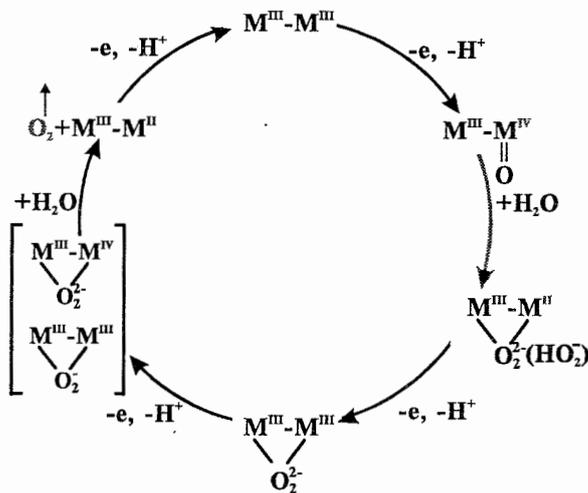
и оптимальным расстоянием между каталитически активными ионами металла  $M$  в активном центре [3]. Так, например, трехядерный гидроксидный комплекс со

структурой (I) является каталитически неактивным в окислении воды, в то время как тетраядерный комплекс со структурой (II) обнаруживает максимальную активность.



Изучение кинетики реакции окисления воды в присутствии исследуемых катализаторов позволило предложить непротиворечивый механизм их действия. Впервые показано, что все гидроксидные катализаторы вне зависимости от природы каталитически активных ионов металла действуют по единому механизму [4]. Несмотря на использование одноэлектронного окислителя в качестве исходного реагента окисления воды, гидроксиды каталитически активных металлов исключают образование энергоемких промежуточных продуктов одноэлектронного окисления воды (свободных радикалов) и ведут реакцию через образование координированного пероксида. Обоснована гипотеза, согласно которой для осуществления каталитического процесса активный центр должен содержать по меньшей мере два каталитически активных иона металла, которые выполняют разные функции: один из них участвует в переносе электронов, а другой координирует интермедиат реакции – пероксид водорода.

Впервые проведены квантово-химические расчеты для полного каталитического цикла окисления воды [5]. Результаты этих расчетов достаточно хорошо согласуются с предложенным механизмом и описываются схемой:



Эти результаты могут быть использованы для интерпретации некоторых свойств кислород-выделяющего центра «Фотосистемы II».

Поскольку в каталитическом цикле окисления воды катализаторы гидроксидной природы образуют пероксосоединения, можно было предположить, что эти же гидроксиды возможно использовать в качестве катализаторов и в других окислительных реакциях с участием  $H_2O_2$  и  $O_2$  в водных растворах. Действительно, установлено, что гидроксиды перечисленных выше металлов активны в реакциях окисления  $H_2O_2$  и воздухом водных растворов гидразина и некоторых его органических производных. При этом, если в окислении воды до  $O_2$  металлы располагаются в ряд активности  $Co > Mn > Fe > Cu$ , то в окислении кислородом или  $H_2O_2$  наиболее активными оказываются медь-содержащие гидроксиды. Кроме того, найдено, что коллоидные и нанесенные на оксидные носители гидроксосоединения  $Cu$  и  $Fe$  обладают высокой каталитической активностью и в реакции разложения  $H_2O_2$  в широкой области pH. На основе подробного изучения кинетики этой реакции обнаружен ранее неизвестный механизм разложения  $H_2O_2$ , в отличие от каталитического действия многочисленных комплексов меди или реактива Фентона, исключая образование свободных радикалов. Обнаружены и экспериментально зафиксированы пероксокомплексы гидроксида меди, а в случае Fe-катализаторов – образование  $Fe(IV)$ .

#### Литература:

1. Gerasimov O.V., Elizarova G.L., Parmon V.N. J. Photochem. Photobiol. B., 1992, v.13, p.335.
2. Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., Пармон В.Н. Кинетика и катализ, 1994, т.35, с.362-367.
3. Elizarova G.L., Matvienko L.G., Kuznetsov V.L., Parmon V.N. J. Molec. Cat., 1995, v.103, p.43-50.
4. Елизарова Г.Л., Герасимов О.В., Матвиенко Л.Г., Пармон В.Н. Известия СО АН СССР, сер. хим. наук, 1990, № 3, с.94-102.
5. Filatov M.Yu., Elizarova G.L., Gerasimov O.V., Zhidomirov G.M., Parmon V.N. J. Molec. Catal., 1994, v.91, p.71-82.

### 1.31. ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПОВ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА В ИССЛЕДОВАНИЯХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

*д.х.н. Лихолобов В.А., д.х.н. Ермаков Ю.И.*

В 70-х годах нашего столетия специалистов, занимающихся приготовлением и исследованием сложных гетерогенных каталитических композиций, «взбудоражила» идея использования для этих целей подхода, основанного на применении принципов гомогенного металлокомплексного катализа. В то время суть этих принципов формулировалась следующим образом: активным центром металлокомплексного катализатора является координационное соединение металла определенной геометрии и состава; активный центр металлокомплексного катализатора может быть

синтезирован путем проведения последовательности определенных химических реакций, связанных с перегруппировкой лигандной сферы центрального иона или кластера металла; каталитический процесс на активном центре металлокомплексного катализатора протекает как последовательность лигандных перегруппировок его координационной сферы, в которых принимают участие как молекулы субстрата, так и продукты каталитического процесса.

Эти работы проводились в Институте катализа с момента возникновения идеи «гетерогенизации гомогенных металлокомплексных катализаторов». Результаты этих работ более чем за 20-летний период их проведения создали для Института заслуженный имидж мировой школы в этой области катализа.

Среди многочисленных идей и подходов, которые были развиты в ходе выполнения исследований по «гетерогенизации», можно выделить три крупных, имеющих особое значение для развития фундаментального и прикладного катализа:

1. «Точный» синтез систем, исследование которых позволяет более однозначно выявлять причины проявления тех или иных каталитических эффектов.
2. Использование «гетерогенизации» для выяснения природы активных центров и механизма действия известных гетерогенных каталитических композиций.
3. Использование «гетерогенизации» для усовершенствования известных гетерогенных катализаторов и синтеза новых, ранее неизвестных каталитических композиций для осуществления необходимых каталитических процессов.

Ниже на схеме 1 в очень упрощенном виде представлен спектр каталитических композиций, впервые синтезированных методом «поверхностной сборки» через стадию «гетерогенизации» металлокомплексов. С их помощью впервые были получены данные, позволившие существенно продвинуть понимание ряда фундаментальных аспектов катализа:

а) При синтезе и исследовании систем 1.1 (см. схему) впервые были разграничены (т.е. изучены отдельно) эффекты электронного влияния на активацию субстрата как собственно металл-ионного  $M_i$ , так и его лигандного окружения  $L_k$ . Это позволило для ряда каталитических процессов выявить механизм возникновения синергических или антагонистических эффектов в катализе биметаллическими центрами (системы 2.1). Например, при катализе реакции карбонилирования олефинов синергический эффект в действии палладий-кобальтового биметаллического центра связан с возможностью возникновения нового, не реализующегося на монометаллических центрах, «челночного» механизма протекания процесса.

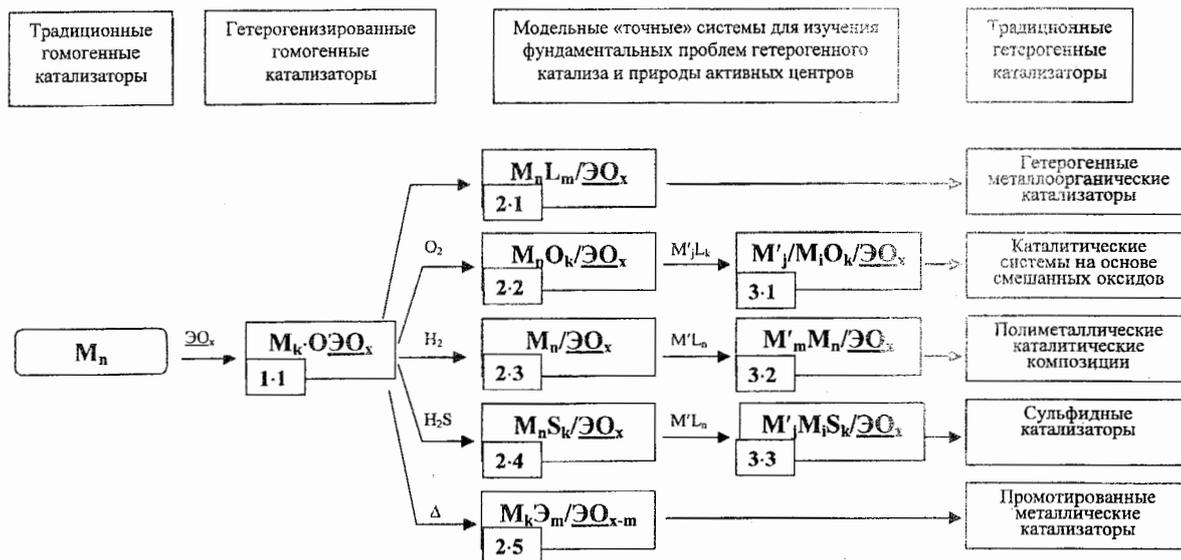


Схема 1. Спектр каталитических композиций, впервые синтезированных методом «поверхностной сборки».

$M_iL_n, M'_jL_n$  – моноядерные или кластерные соединения известного состава и строения;

$M, M' = Ni, Co, Pd, Pt, Rh, Mo, W, Cr, Ti, Zr, Hf, Re, Sn$

$\text{Ox}$  – окисный носитель  $\text{O} = Si, Al, Ti, Zr, Mg, La$

б) Исследуя закономерности превращения систем 1.1 в системы 2.2-2.5, были получены новые данные:

- изучена природа активных центров катализаторов полимеризации и метатезиса олефинов, гидрообессеривания, риформинга. Например, для процессов метатезиса олефинов впервые было установлено, что оптимальным активным центром является моноядерное координационно ненасыщенное соединение молибдена (IV);
- изучены размерные эффекты в катализе дисперсными металлическими частицами процессов гидрирования и гидрогенолиза. Так, например, в области размеров частиц активного компонента менее  $25 \text{ \AA}$  как природа взаимодействия частиц активного компонента с носителем, так и природа реагентов, участвующих в каталитическом превращении, уже существенным образом сказываются на виде зависимости удельной каталитической активности от дисперсности. При проведении этих исследований были впервые обнаружены эффекты промотирования ультрадисперсных частиц металла элементами, входящими в состав носителя. Эти эффекты были впоследствии названы в мировой литературе как «SMSI-effects», т.е. явления сильного взаимодействия металл-носитель;

в) Исследуя строение и свойства систем 3.1-3.3, было впервые обнаружено, что низковалентные ионы трудновосстанавливаемых элементов III-VII групп являются центрами стабилизации нанокластеров металлов VIII группы. Этот стабилизирующий эффект позволяет получать как каталитические композиции, обладающие повышенной устойчивостью к спеканию активного компонента, так и существенно изменять их

каталитические свойства за счет наличия у этих систем би- или полифункциональных свойств.

Совокупность полученных по этим направлениям данных, сделанных выводов и знаний оказала непосредственное влияние на успешное развитие в ИК СО РАН работ по созданию практически важных каталитических композиций для полимеризации олефинов, процессов нефтепереработки (риформинг, гидроочистка), а также создала необходимую идейную платформу для исследований каталитических композиций, базирующихся на других носителях, например, углероде.

Работы, проведенные по этим направлениям, оказали также большое влияние на формирование идейно-методологической основы новой области катализа, возникшей на стыке традиционных гомогенного и гетерогенного катализа, области, вовлекающей все большее число исследователей и исследовательских школ.

#### Литература:

1. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. «Закрепленные комплексы на оксидных носителях в катализе». Новосибирск: Наука, 1980, 248 с.
2. Yermakov Yu.I., Zakharov V.A., Kuznetsov B.N. «Catalysis by Supported Metal Complexes», Amsterdam, Elsevier, 1981.
3. Лихолобов В.А., Лисицын А.С. Ж. Всес. хим. общ. им. Д.И. Менделеева, 1989, т.34, с.340-348.

### 1.32. КОМПОЗИЦИИ «ГИДРИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА – СОЕДИНЕНИЕ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА»; СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*к.х.н. Симагина В.И., д.х.н. Мاستихин В.М., д.х.н. Лихолобов В.А.*

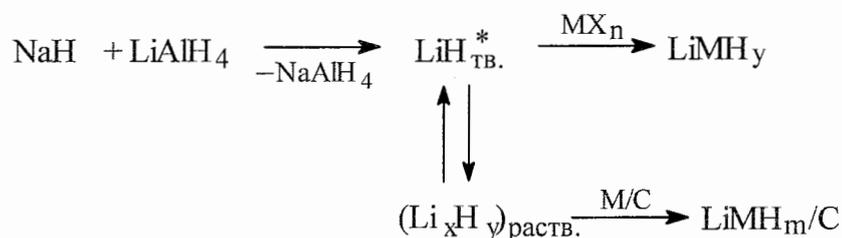
Активация гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, таких как NaH, MgH<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> различными методами, в том числе добавлением каталитических количеств солей переходных металлов, привлекает большое внимание в последнее десятилетие, поскольку позволяет значительно расширить область применения этих реагентов. Одной из многообещающих областей применения таких «активированных» гидридов является гидродехлорирование экологически опасных хлорароматических соединений. Анализ различных методов детоксикации хлорорганических соединений приводит к заключению, что восстановительные методы более экологически безопасны, чем окислительные, поскольку в последнем случае может иметь место образование высокотоксичных полихлорированных дибензо-п-диоксинов и фуранов.

В наших работах было показано [1, 2], что сами по себе такие гидриды как NaH, MgH<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> в реакции гидродехлорирования хлорбензола малоактивны. Однако, если эту реакцию осуществлять с использованием смеси NaH и LiAlH<sub>4</sub>, то в тех же условиях наблюдается значительная степень превращения хлорбензола в бензол.

Для понимания причин возникновения этого неаддитивного синергического эффекта была исследована природа продукта взаимодействия NaH с LiAlH<sub>4</sub> при различных соотношениях реагентов (1:1; 2:1; 4:1; 1:2) [3]. Результаты показали, что взаимодействие NaH с LiAlH<sub>4</sub> в среде диэтилового эфира приводит к образованию не предполагаемого гексагидроалюмината натрия-лития, а алюмогидрида натрия и высокодисперсного дефектного гидрида лития, который и является ответственным за высокую реакционную способность смеси NaH + LiAlH<sub>4</sub>.

Другим предложенным в наших работах методом активации гидридов является введение в систему соединений переходных металлов как в виде растворенных солей, так и в виде высокодисперсных металлических частиц.

Это не известное ранее явление требует специального исследования, но имеются основания допустить, что его причиной является генерируемый в этой смеси высокодисперсный LiH, из которого формируются высокоактивные в процессах гидрогенолиза гидриды переходных металлов.



где LiH\*<sub>тв.</sub> - высокодисперсная фаза LiH;

(Li<sub>x</sub>H<sub>y</sub>)<sub>раств.</sub> - растворенная кластерная форма LiH.

Образование на поверхности композиции Pd/Сибунит комплексных гидридов при обработке Pd/Сибунит эфирным раствором алюмогидрида лития было зафиксировано методом ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>27</sup>Al [4].

Было также показано, что комплексные гидриды – LiAlH<sub>4</sub> и NaBH<sub>4</sub> – активируются при нанесении их на углеродные носители С (где С – Сибунит, каталитический волокнистый углерод) [5]. Обнаружены нанесенные на углерод формы LiAlH<sub>4</sub> и NaBH<sub>4</sub>, которые, по-видимому, и ответственны за высокую активность в реакциях дехлорирования полихлорароматических соединений.

Найденные каталитические композиции позволили эффективно дехлорировать 1,2,4,5-тетрахлорбензол, гексахлорбензол, полихлорированные бифенилы и 2,3-дихлордibenzo-п-диоксин в мягких условиях.

#### Литература:

1. Симагина В.И., Литвак В.В., Стоянова И.В., Мاستихин В.М., Яковлев В.А., Афанасенкова И.В., Лихолобов В.А. Известия Академии Наук, Серия химическая, 1996, № 6, с.1391-1393.
2. Симагина В.И., Стоянова И.В., Яковлев В.А., Лихолобов В.А. Патент РФ № 2038835, 1995.
3. Симагина В.И., Стоянова И.В., Мастихин В.М., Лихолобов В.А. Координационная химия, 1992, т.18, № 2, с.120-124.

4. Simagina V.I., Mastikhin V.M., Yakovlev V.A., Stoyanova I.V., Likhobobov V.A. J. Molec. Catal., 1995, № 101, с.237-241.
5. Симагина В.И., Яковлев В.А., Стоянова И.В., Лихолобов В.А. Патент РФ № 2088560 от 27.08.97.

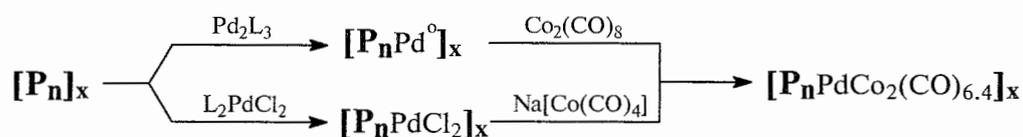
### 1.33. ДИЗАЙН ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ: ПАЛЛАДИЙ-КОБАЛЬТОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ, ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ФОСФИНИРОВАННОМ СИЛИКАГЕЛЕ, КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

*Мороз Б.Л., д.х.н. Лихолобов В.А.*

Закрепление гомогенных металлокомплексных катализаторов на твердых носителях первоначально рассматривалось лишь как остроумный технологический прием, позволяющий решить задачу отделения металлокомплексной каталитической системы от продуктов реакции. Закрепленные комплексы могут служить также и удобными объектами при исследовании фундаментальных проблем катализа, в том числе и при дизайне каталитически активных закрепленных комплексов заранее намеченного состава, не имеющих аналогов среди растворимых соединений.

Известно, что реакция гидроформилирования в присутствии комплексов  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  с *трет*-фосфинами протекает с заметной скоростью лишь в достаточно жестких условиях – при температурах  $>100^\circ\text{C}$  и повышенных (0.5-15 МПа) давлениях смеси реагентов. Наиболее трудными стадиями реакции считаются те, которые связаны с необходимостью активировать молекулярный водород, а именно – стадия присоединения  $\text{H}_2$  к исходной форме катализатора и стадия гидрогенолиза связи  $\text{Co-C(O)R}$  в ацильном комплексе с образованием  $\text{RCHO}$ . В то же время некоторые соединения палладия способны достаточно легко расщеплять связь в молекуле  $\text{H}_2$  и являются эффективными катализаторами гидрирования как органических ненасыщенных групп, так и связей металл-углерод. Исходя из этого, мы предположили, что введение палладия в состав кобальткарбонильных катализаторов облегчит протекание трудных стадий гидроформилирования и тем самым увеличит скорость процесса в целом. Таким образом, было решено провести «дизайн» фосфинпалладийкобальтовых активных центров.

«Сборка» закрепленных биметаллических центров выбранного состава на поверхности силикагеля проводилась путем осуществления следующих стадий:



где  $\text{P}_n$  – полидентатный фосфиновый лиганд, закрепленный на силикагеле ( $\text{P}_n = \text{Si-OSi-(OEt)}_{3-n}[(\text{CH}_2)_3\text{PCy}_2]_n$ ;  $\text{Si}$  – атом кремния на поверхности  $\text{SiO}_2$ ;  $n=2$  или  $3$ ;

Су – циклогексил;  $\chi=5-10$ ;  $L=(\text{PhCH}=\text{CH})_2$ ;  $L'=\text{MeCN}$ . На первой стадии комплексы Pd(0) или Pd(II) реагируют с закрепленными фосфиновыми группами с образованием «островков» (полиядерных ассоциатов) закрепленных комплексов Pd. Затем карбонильный комплекс кобальта координируется к палладиевому «островку» с помощью одной из двух или трех фосфиновых групп, исходно связанных с атомом Pd.

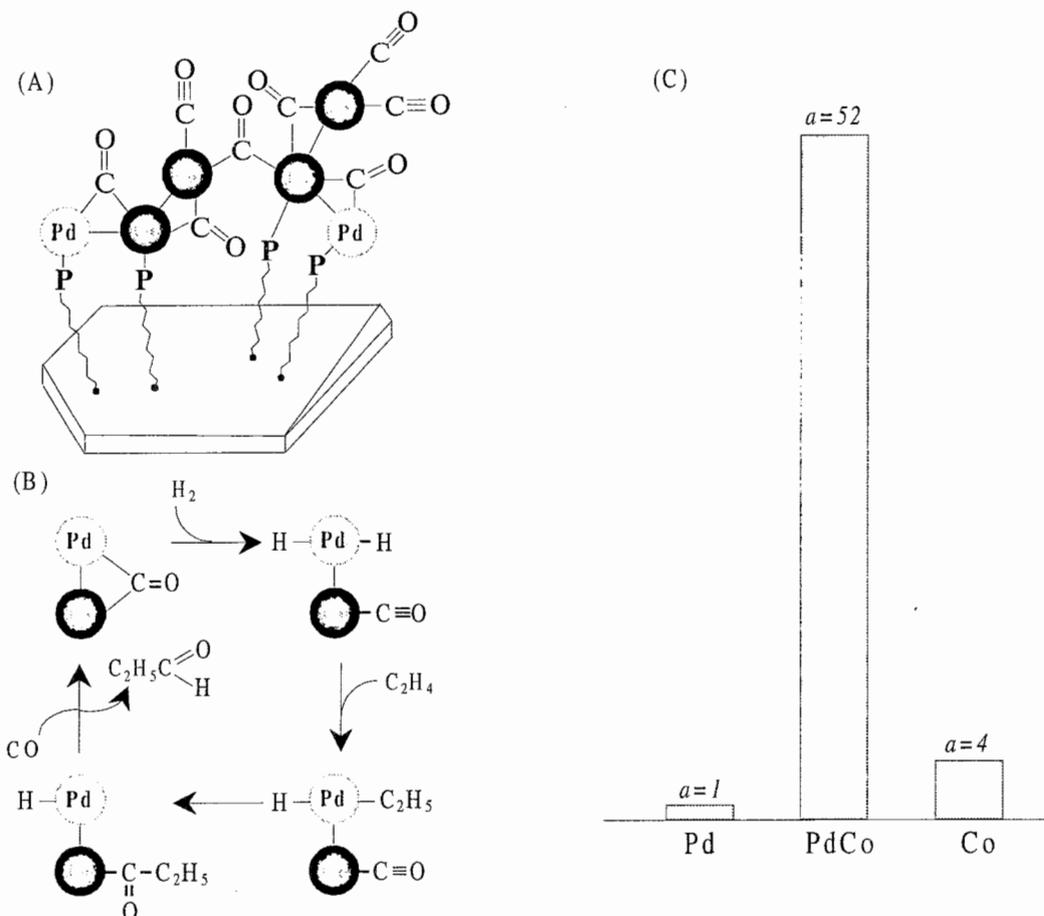


Рис. 1. Структура (А), механизм каталитического действия (В) и масштаб синергического эффекта (С) Pd-Co центра в гидроформилировании пропилена.  $a$  – относительная активность при 60°C;  $S$  – селективность по продуктам линейного строения.

Замечательной особенностью сконструированных таким путем Pd-Co катализаторов была их высокая активность в газофазном гидроформилировании пропилена, проявлявшаяся при всего лишь 40-70°C и давлении смеси реагентов  $\text{H}_2:\text{CO}:\text{C}_3\text{H}_6=1:1:1$ , равном 0.2 МПа. В этих же условиях монометаллические Pd или Co катализаторы оказались практически не активными (эффект синергизма достигал двух порядков!) (рис. 1). Величина кажущейся энергии активации ( $E_{\text{act}}$ ) реакции, измеренная в присутствии Pd-Co комплексов, была в 2 раза ниже величины  $E_{\text{act}}$ , найденной для монометаллической кобальтовой системы. Упомянутый выше эффект синергизма не наблюдался, если вместо катализаторов, содержащих химически закрепленные комплексы, использовались системы, полученные при смешивании фосфиновых комплексов Pd и Co, либо содержащие биметаллические PdCo кристаллиты.

С целью выяснения природы этого эффекта были сопоставлены каталитические свойства Pd, Co и смешанного Pd-Co центров в реакциях, моделирующих ключевые стадии гидроформилирования, а именно: (i) изотопного  $H_2/D_2$  обмена как процесса, отражающего способность активного центра активировать диводород, стабильность и реакционную способность гидридных комплексов; (ii) взаимодействия этилена с T-содержащим водородом как процесса, отражающего как способность активного центра формировать этильные интермедиаты, так и реакционную способность последних; (iii) обмена между молекулами  $^{14}CO$  в газовой фазе и лигандами  $^{12}CO$  в закрепленных комплексах как процесса, отражающего лабильность карбонильных лигандов.

Данные, полученные в результате этих экспериментов, показали, что активности Pd-Co катализаторов в реакциях  $H_2/D_2$ -обмена примерно такие же, как у Pd катализаторов, и на 2-3 порядка выше, чем у Co катализаторов; реакция этилена с диводородом, содержащим тритий, на всех исследованных катализаторах сопровождается внедрением атомов T не только в молекулы  $C_2H_6$ , но и в молекулы  $C_2H_4$ , причем соотношение скоростей образования T-содержащих этана и этилена уменьшалось в следующем ряду:  $Pd \geq Pd-Co \gg Co$ ; часть CO-лигандов закрепленных биметаллических комплексов являются чрезвычайно реакционноспособными по отношению к процессам лигандного замещения.

Высокая однородность закрепленных комплексов позволила нам поставить также эксперименты по прямому наблюдению (с использованием спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  в твердом теле) интермедиатов, образующихся при напуске на катализатор определенных доз реагентов. В частности, при исследовании «стационарного состояния» Pd-Co и Co катализаторов, обработанных смесью  $H_2+CO+C_2H_4$ , удалось зафиксировать ЯМР-сигналы, относящиеся к поверхностным пропионильным комплексам кобальта.

Совокупность полученных данных позволила предложить концепцию механизма каталитического действия Pd-Co систем и следующим образом объяснить природу открытого эффекта (рис. 1):

- Активными центрами гидроформилирования являются пары атомов палладия и кобальта, входящие в состав Pd-Co «островков» и расположенные на расстоянии, которое допускает их связывание между собой посредством мостиковых лигандов.
- Активация водорода и олефина протекает с участием атомов Pd, на них же стабилизируется алкильный фрагмент; высокая подвижность CO-лигандов облегчает присоединение субстратов к атомам металла.
- Активация CO при его внедрении по связи Pd-R происходит на атоме кобальта, на нем же стабилизируется ацильный фрагмент.
- Гидрогенолиз связи Co-COR осуществляется при участии водорода, активированного на атомах палладия.

Подобный «конвейерный» механизм является ответственным за возникновение синергизма, поскольку обеспечивает оптимальное распределение функций между участниками активного центра и открывает для реакции гидроформилирования новый путь с высотой энергетических барьеров значительно меньшей, чем при осуществлении этой реакции на монометаллических катализаторах.

В заключение отметим, что данная работа представляет собой один из очень редких пока примеров успешного применения полиметаллических кластеров в катализе и в этом качестве неоднократно цитировалась в мировой обзорной литературе.

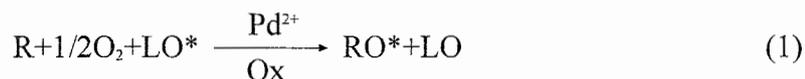
#### Литература:

1. Moroz B.L., Semikolenov V.A., Likholobov V.A., Yermakov Yu.I. J. Chem. Soc. Chem. Communs., 1982, № 22, p.1286-1287.
2. Chuvilin A.L., Moroz B.L., Zaikovskii V.I., Likholobov V.A., Yermakov Yu.I. J. Chem. Soc. Chem. Communs., 1985, p.733-745.
3. Moroz B.L., Shumilo O.N., Paukshtis E.A., Likholobov V.A., Bulgakov N.N., Yurchenko E.N., Yermakov Yu.I. «Homogen. and Heterogen. Catalysis», Yu.I. Yermakov and V.A. Likholobov (eds.), Utrecht: VNU Science Press, 1986, p.1127-1146.
4. Moroz B.L., Mudrakovskii I.L., Likholobov V.A. J. Molec. Catal., 1996, v.112, p.217-233.
5. Likholobov V.A., Moroz B.L. «Hydroformylation», G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (eds.), Handbook on Heterogeneous Catalysis, Weinheim: VCH, 1997, v.5, p.2231-2244.

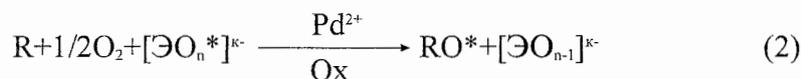
### 1.34. ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ (II) С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

*Бекк И.Э., к.х.н. Гусевская Е.В.,  
к.х.н. Кузнецова Н.И., д.х.н. Лихолобов В.А.*

В Институте катализа СО РАН длительное время проводятся исследования в области каталитического синтеза карбонильных соединений и эфиров гликолей жидкофазным окислением олефинов молекулярным кислородом в присутствии комплексов палладия (II). В настоящее время считается общепринятым, что состав продуктов окисления олефинов, а следовательно и механизм их образования существенно зависит от природы второго компонента каталитической системы, вводимого для реокисления палладия. Катализируемые палладием (II) реакции окисления олефинов можно разделить на две группы по происхождению атома кислорода в молекуле продукта – из растворителя (1) или соокислителя (2):



Ox - Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, ГПК

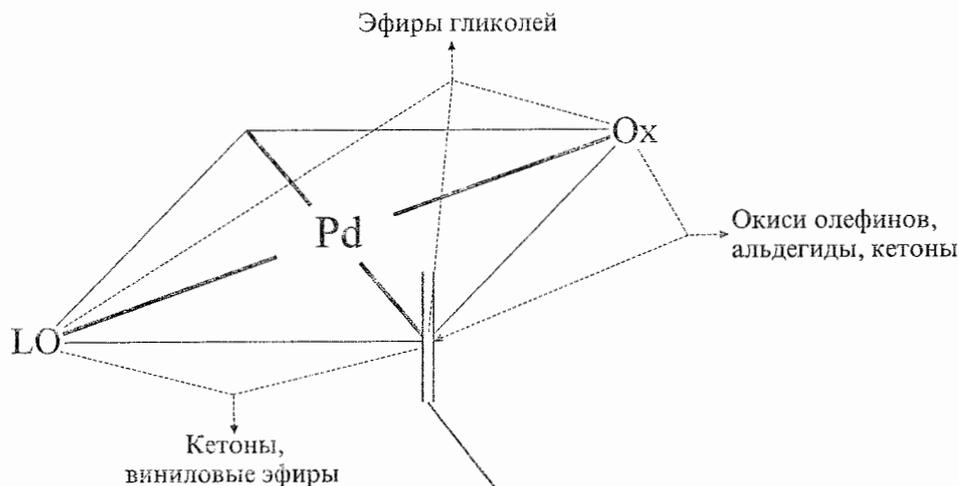


Ox - ЭO<sub>n</sub><sup>k-</sup>;

R - олефин; LO - растворитель;

RO - продукты окисления.

Перенос кислорода на олефин из молекулы растворителя (вода, уксусная кислота, спирты) реализуется в большой группе реакций, относящихся к Вакер-типу. Практически не изученной была вторая группа реакций, в которой в качестве источника кислорода выступали анионы кислородсодержащих кислот. В лаборатории катализа комплексными соединениями металлов впервые было изучено влияние окислителей общей формулы M<sub>m</sub>ЭO<sub>n</sub> (Э=Cl, Br, I, Se, Te, Mn, Re, Cr, Mo, W, V, Nb, N) на состав продуктов окисления этилена в уксуснокислом растворе, содержащем ацетат палладия, и была обнаружена корреляция селективности образования эфиров этиленгликоля с редокс-потенциалом использованного окислителя и электроотрицательностью атома кислорода. Подробно механизм окисления олефинов изучался в случае трех наиболее активных двухкомпонентных каталитических систем, содержащих в качестве реокислителя иодат-, нитрат-ионы и дихлорид меди с применением кинетических, изотопных и физических методов исследования. При исследовании окисления этилена в присутствии в качестве реокислителя дихлорида меди было установлено, что ключевой стадией процесса является образование гетероядерного π-олефин-палладий-медного комплекса. При окислении олефинов в присутствии иодат-ионов выделен и охарактеризован промежуточный комплекс, в котором в координационную сферу палладия входил циклический эфир этиленгликоля с иодной кислотой. В случае использования нитрат-ионов в качестве реокислителя палладия также получены доказательства образования смешанных комплексов палладия с NO<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> анионами и олефином. Таким образом, общей чертой всех трех исследованных каталитических систем является то, что образование продукта окисления происходит в результате координации на ионе палладия как олефина, так и **Ox** с их последующим внутрисферным взаимодействием. Впервые было обнаружено, что при таком внутрисферном взаимодействии кислород **Ox** переходит в продукт реакции, и при образовании эфиров гликоля занимает карбонильное (в случае нитрат-иона) или карбоксильное (в случае иодат-иона) положение. Полученные результаты позволили выяснить ключевые стадии процессов образования кетонов и эфиров гликолей в таких каталитических системах (см. схему). При использовании в качестве реокислителя анионов кислородных кислот перенос кислорода с реокислителя на субстрат происходит также внутри координационной сферы палладия.



Схема, объясняющая пути образования различных продуктов окисления олефинов в системах, содержащих Pd(II), LO и OX:

1. Кетоны и виниловые эфиры образуются при внутрисферном взаимодействии олефина с LO;
2. Окиси олефинов, альдегиды и кетоны образуются при внутрисферном взаимодействии олефина и OX;
3. Эфиры гликолей образуются при внутрисферном взаимодействии олефина с LO и OX, при этом LO как нуклеофил стабилизирует карбокатионный интермедиат, образующийся при внутрисферном окислении олефина агентом OX.

С целью получения данных об атомно-молекулярном механизме взаимодействия координированных молекул олефина и OX нами были синтезированы, охарактеризованы и испытаны в реакциях окисления олефинов нитритные и нитратные комплексы палладия общей формулы  $\text{Pd}(\text{NO}_n)_m\text{L}_{2-m}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , где  $n=2,3$ ;  $m=0,1,2$ ;  $\text{L}=\text{Cl}$ , OAc. Было установлено, что в среде хлороформа, т.е. когда LO отсутствует, окисление линейных олефинов комплексами палладия, в которых азотсодержащий лиганд связан с центральным ионом через атом кислорода (нитрито- и нитрато-комплексы), приводит к образованию ацетальдегида при окислении этилена либо соответствующего метилкетона при окислении высших  $\alpha$ -олефинов. Комплексы же, в которых лиганд связан с центральным ионом через атом азота (нитро-комплексы), окисляют линейные олефины в основном до 2-нитроалкенов. По данным ИК и ЯМР спектроскопии ключевыми интермедиатами, ответственными за образование карбонильных соединений, являются продукты нитрито- (или нитрато-) палладирования олефинов. Распад их происходит в результате  $\beta$ -гидридного сдвига. Благодаря регистрации нами формилметилпалладия и ацетилметилпалладия, являющихся интермедиатами  $\beta$ -гидридного сдвига, механизм этой стадии, ранее широко дискутировавшийся, точно установлен.

При наличии в реакционных растворах уксусной кислоты (т.е. LO = HOAc) появляется новый маршрут реакции (см. схему), ведущий к образованию гликольмоноацетатов (ГМА). Впервые было установлено, что эти продукты реакции образуются из предшественников – изомерных 1,2-нитритоацетатов гликолей. Встречным синтезом доказана аутентичность органических интермедиатов, показано,

что превращение 1,2-нитритоацетатов в 1,2-моноацетаты гликолей происходит лишь в присутствии возникающего из Pd(II) нольвалентного палладия.

#### Литература:

1. Kuznetsova N.I., Likholobov V.A., Fedotov M.A., Yermakov Yu.I. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, p.973-974.
2. Gusevskaya E.V., Beck I.E., Stepanov A.G., Likholobov V.A., Nekipelov V.M., Yermakov Yu.I., Zamaraev K.I. J. Molec. Catal., 1986, v.37, p.177-188.
3. Beck I.E., Gusevskaya E.V., Stepanov A.G., Likholobov V.A., Nekipelov V.M., Yermakov Yu.I., Zamaraev K.I. J. Molec. Catal., 1989, v.50, p.169-179.
4. Beck I.E., Gusevskaya E.V., Stepanov A.G., Likholobov V.A. J. Molec. Catal., 1992, v. 73, p.115-146.

### 1.35. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ НИТРОКОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ (II): ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СКЕЛЕТНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК

*Бекк И.Э., к.х.н. Головин А.В.,  
к.х.н. Гусевская Е.В., д.х.н. Лихолобов В.А.*

Окисление олефинов комплексами палладия в присутствии анионов азотной или азотистой кислот является одним из наиболее перспективных путей получения ценных полупродуктов промышленного органического синтеза. Особый интерес как с практической точки зрения, так и в плане исследования механизма реакции представляют собой катализируемые комплексами палладия окислительные реакции циклоолефинов, сопровождающиеся скелетными перегруппировками, приводящими к образованию продуктов с уменьшением, расширением либо раскрытием цикла.

Работы ИК в этом направлении были посвящены выяснению молекулярного механизма катализируемых комплексами палладия окислительных превращений циклических соединений, содержащих кратные связи, в особенности, сопровождающихся скелетными перегруппировками. Целью работы явилось установление зависимости между природой образующегося продукта и строением исходного олефина, условиями реакции и природой лигандного окружения атома палладия.

В работе проведено сравнительное исследование окисления ряда циклоалкенов, 1-метилциклоалкенов и метиленициклоалканов с 4-7-членными циклами нитро- и нитратными комплексами палладия (II) в апротонных ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) и протонных ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOAc}$ ) растворителях.

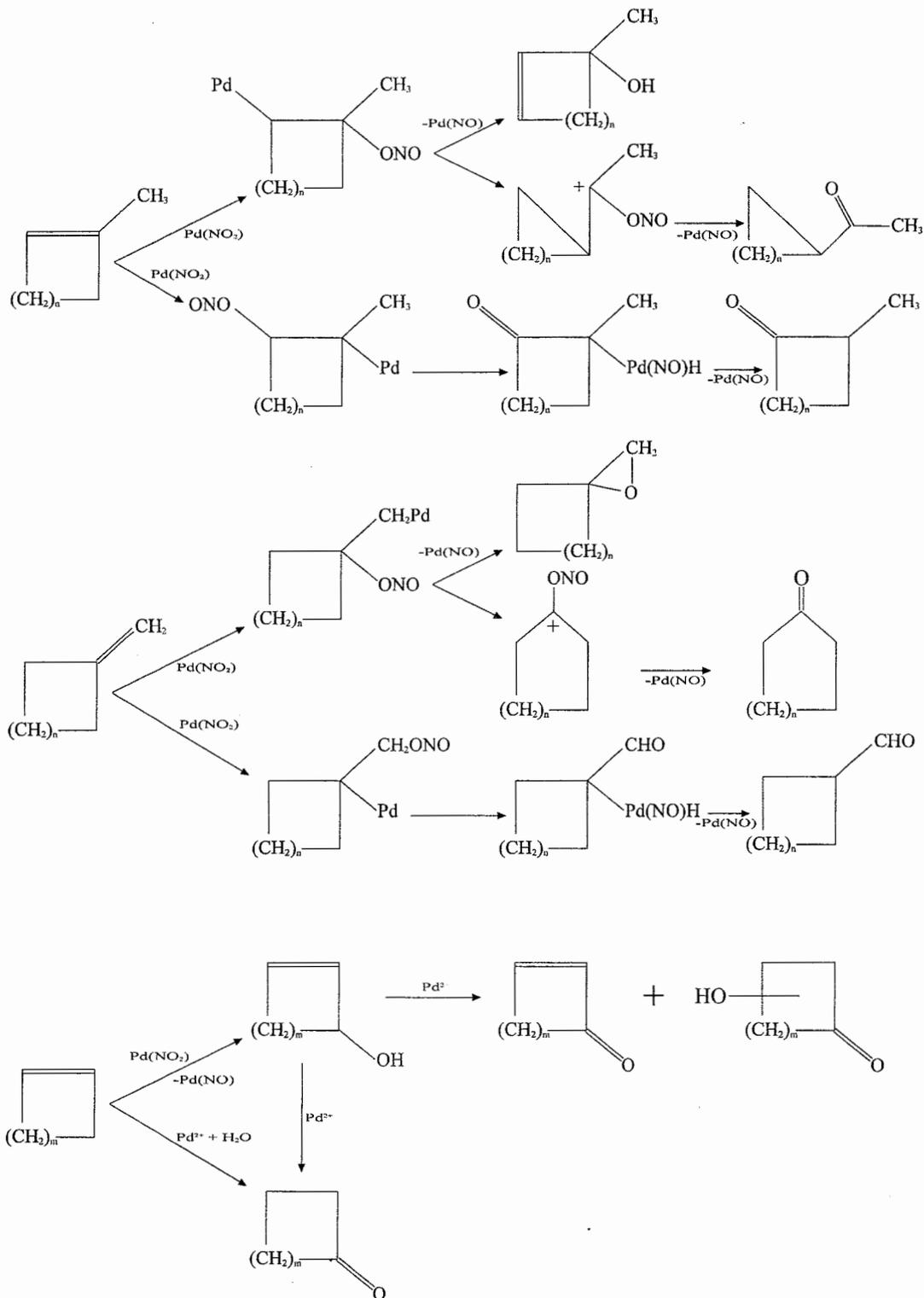
Было установлено, что в апротонных растворителях основными продуктами исследуемой реакции являются эпоксиды, карбонильные соединения, продукты аллильного и гомоаллильного окисления, а в некоторых случаях – продукты окислительной димеризации алкена. Использование протонных сольвентов при окислении циклоалкенов приводит к преобладанию продуктов аллильного и

гомоаллильного окисления и ацетоксилирования, а также продуктов присоединения растворителя по двойной связи олефина. Исключением являлись олефины с четырехчленным циклом, окисление которых в обоих типах растворителей приводило к селективному образованию метилциклопропилкетона в случае 1-метилциклобутена и циклопентанона в случае метиленициклобутана.

Природа продукта окисления циклоолефинов в большей степени определяется размером цикла и структурой исходного алкена, нежели лигандным окружением атома палладия в исходном комплексе. Только введение ацетатного лиганда в координационную сферу палладия дополнительно к нитритному или нитратному лиганду оказывало драматическое воздействие на протекание реакции, по-видимому, благодаря значительной стабилизации  $\pi$ -олефиновых комплексов палладия. Открытие этого явления позволило нам получить информацию о деталях молекулярного механизма процесса окисления циклоолефинов в этих системах.

Окисление олефинов с четырехчленным циклом происходит через образование промежуточного  $\sigma$ -органического продукта нитритопалладирования олефина по правилу Марковникова. В связи с присоединением нитритной группы в интермедиате к третичному углероду, обычное направление распада продукта нитритопалладирования олефина путем  $\beta$ -гидридного сдвига невозможно, и реализуется альтернативный механизм распада – через гетеролиз Pd-C связи с образованием карбокатиона. Его превращение в наиболее устойчивую форму приводит к образованию продуктов с изменением размера цикла. При этом, в случае 1-метилциклобутена происходит сужение цикла и образуется метилциклопропилкетон, тогда как окисление метиленициклобутана сопровождается расширением цикла и приводит к образованию циклопентанона (см. схему).

В случае олефинов с пятичленным циклом такой механизм не реализуется. Продукты окисления двойной связи – 2-метилциклопентанон в случае 1-метилциклопентена и формилциклопентан в случае метиленициклопентана – наблюдаются лишь в незначительных количествах. Образование этих продуктов может происходить только вследствие нитритопалладирования олефина против правила Марковникова и последующего  $\beta$ -гидридного сдвига в соответствующем  $\sigma$ -палладийорганическом соединении. Основным направлением реакции является аллильное и гомоаллильное окисление, приводящее к устойчивому  $\pi$ -аллильному экзоциклическому комплексу в случае метиленициклопентана или к 1-метилциклопентен-3-олу-1 в случае 1-метилциклопентена. Последний, по-видимому, образуется из продукта Марковниковского нитрито- (нитрато-)палладирования двойной связи в результате миграции палладия по углеродной цепи, завершающейся отрывом гидрида палладия и образованием двойной связи.



Схема, иллюстрирующая механизм образования основных продуктов окисления 1-метилциклоалкенов, метиленциклоалкенов и незамещенных циклоалкенов комплексом  $\text{Pd(NO}_2)\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ . На схеме:  $\text{Pd(NO}_2) = \text{Pd(NO}_2)\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ;  $\text{Pd(NO)} = [\text{Pd(NO)Cl}]_n$ ;  $n=1-3$ ;  $m=2-4$ .

При окислении циклоалкенов с шестичленным циклом доминирующей реакцией опять становится окисление двойной связи. При окислении 1-метилциклогексена

наблюдается конкуренция антиМарковниковского нитритопалладирования двойной связи, сохраняющего размер цикла, с Марковниковским, сопровождающимся сужением цикла, что приводит к образованию сравнимых количеств 2-метилциклогексанона и метилциклопентилкетона. Метиленциклогексан в этих условиях селективно эпоксируется.

Окисление незамещенных циклоалкенов с пяти-семичленными циклами приводит к образованию наряду с продуктом окисления двойной связи (соответствующим циклоалканонем) продукта аллильного окисления – циклоалкен-2-ола. При этом первичное образование кетона происходит в результате протекания Вакер-процесса с участием следов воды; в безводных условиях единственными первичными продуктами окисления являются аллиловые спирты. Следует заметить, что палладий катализирует также вторичные реакции аллиловых спиртов: изомеризацию в соответствующие циклоалканоны и дальнейшее окисление до циклоалкен-2-онов и изомерных оксиколоалканонов.

#### Литература:

1. Beck I.E., Gusevskaya E.V., Golovin A.V., Likholobov V.A. J. Mol. Catal., 1993, v.83, p.287-300.
2. Beck I.E., Gusevskaya E.V., Golovin A.V., Likholobov V.A. J. Mol. Catal., 1993, v.83, p.301-310.

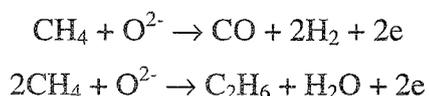
### 1.36. ГАЗОФАЗНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ: ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА

*д.х.н. Собянин В.А., к.х.н. Беляев В.Д.*

Газофазный электрокатализ с применением твердых электролитов является новой и быстро развивающейся областью науки, родившейся на стыке катализа и электрохимии. Особый интерес в этой области представляют исследования электрокаталитического окислительного превращения метана в реакторах с твердым кислородпроводящим электролитом:

$\text{CH}_4$ , электрод-катализатор |  $\text{ZrO}_2(8-10 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3)$  | воздушный электрод

При окислении метана в таких реакторах, в отличие от обычного каталитического окисления, на электрод-катализатор подается поток метана, не содержащий кислород. Кислород в зону реакции подается непосредственно за счет пропускания электрического тока через реактор. В этом случае на воздушном электроде образуются ионы  $\text{O}^{2-}$  по реакции:  $0,5\text{O}_2 + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}$ . Эти ионы затем переносятся через твердый кислородпроводящий электролит к электроду-катализатору, где они либо разряжаются, образуя  $\text{O}_2$ , либо окисляют метан:





Развивая исследования в этом направлении, нам удалось эффективно осуществить на некоторых электродах-катализаторах реакции окислительной димеризации метана [1,2] и селективного окисления метана до синтез-газа [3-5]. Было показано, что этот способ осуществления реакций открывает ряд новых возможностей, которые не могут быть реализованы при их проведении обычным каталитическим путем. Так, при электрокаталитическом окислении метана

- возможно получать не только полезные продукты (синтез-газ и  $\text{C}_2$ -углеводороды), но и электроэнергию, т.е. ячейка может работать в режиме топливного элемента;
- уменьшается вероятность взрыва реакционной смеси, поскольку  $\text{CH}_4$  и воздух разделены электролитом, а количество подаваемого кислорода в зону реакции контролируется током;
- не возникает проблем, связанных с отделением продуктов реакции от азота, при использовании в качестве окислителя воздуха, т.к. отделение кислорода от других компонентов воздуха осуществляется на стадии его подачи в зону реакции.

Эти обстоятельства свидетельствуют о серьезной перспективе применения электрокаталитических реакторов с твердыми кислородпроводящими электролитами для создания принципиально новых ресурсосберегающих технологий переработки природного газа.

#### Литература:

1. Беляев В.Д., Собянин В.А., Аржанников В.А., Неуймин А.Д. Докл. АН СССР, 1989, т.305, с.1389.
2. Belyaev V.D., Bazhan O.V., Sobyenin V.A., Parmon V.N. «New Developments in Selective Oxidation», Eds. G.Centi, F.Trifiro, Elsevier Sci. Publ. B.V. Amsterdam, 1990, p. 469.
3. Gal'vita V.V., Belyaev V.D., Parmon V.N., Sobyenin V.A. Catal. Lett., 1996, v.39, p.209-211.
4. Sobyenin V.A., Belyaev V.D., Gal'vita V.V. Catal. Today, 1998 (to be published).
5. Gal'vita V.V., Belyaev V.D., Demin A.K., Sobyenin V.A. Appl. Catal. A: General, 1997 (to be published).

### 1.37. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРОМОТИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

*д.х.н. Собянин В.А., к.х.н. Беляев В.Д.*

В последнее время уделяется значительное внимание исследованию окислительных превращений газов на металлических электродах-катализаторах в электрохимических ячейках с твердым кислородпроводящим электролитом:

газ. реагенты, металл. катал. |  $\text{ZrO}_2(8-10 \text{ мол. } \% \text{Y}_2\text{O}_3)$  | металл,  $\text{O}_2$

При изучении в таких ячейках окислительных реакций было обнаружено, что пропускание тока через ячейку (потока кислорода в виде  $\text{O}^{2-}$  через электролит) значительно изменяет каталитическую активность металлических электродов-

катализаторов. Существенным при этом оказалось то, что изменение каталитической активности является обратимым (отключение тока возвращало каталитическую активность к первоначальному значению, когда цепь ячейки разомкнута) и значительно (на несколько порядков) превышало скорость потока кислорода через электролит.

Этот необычный эффект был открыт в конце 80-х годов и назван в литературе нефарадеевской электрохимической модификацией каталитической активности, или электрохимическим промотированием. Примерно в то же время работы по электрохимическому промотированию были начаты в ИК СО РАН [1-5].

К настоящему времени в ячейках с твердыми кислород- и протонпроводящими электролитами проведены систематические исследования влияния тока (потока кислорода или водорода через электролит) на протекание ряда гетерогенно-каталитических реакций (глубокое и парциальное окисление метана, окисление оксида углерода, гидрирование этилена и диоксида углерода, паровая и уголекислотная конверсия метана, восстановление оксидов азота оксидом углерода). Обнаружены системы, в которых ток вызывает нефарадеевское изменение каталитической активности электрода-катализатора, иначе говоря, приводит к эффекту электрохимического промотирования каталитической активности. Показано, что природа эффекта электрохимического промотирования не является универсальной. Сформулированы и развиваются гипотезы о том, что нефарадеевское увеличение скорости каталитической реакции при поляризации электрода может быть обусловлено как образованием на границе раздела реакция среда-электрод-электролит новых каталитически активных мест, так и тем, что реакция протекает по цепному механизму, который инициируется электрохимически генерируемыми частицами.

Явление электрохимического промотирования металлических катализаторов представляет несомненный интерес для гетерогенного катализа. По сути, имеющиеся результаты в этой области свидетельствуют о том, что потенциал электрода или связанный с ним ток, протекающий через ячейку, является еще одним параметром, который, наряду с температурой и парциальными давлениями реагентов, может использоваться для регулирования каталитической активности металлических электродов-катализаторов.

#### Литература:

1. Politova T.I., Sobyenin V.A., Belyaev V.D. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1990, v.41, p.321-326.
2. Sobyenin V.A., Sobolev V.I., Belyaev V.D., Mar'ina O.A., Demin A.K., Lipilin A.S. *Catal. Lett.*, 1993, v.18, p.153-164.
3. Sobyenin V.A., Belyaev V.D. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1993, v.51, p.373-382.
4. Belyaev V.D., Gal'vita V.V., Gorelov V.P., Sobyenin V.A. *Catal.Lett.*, 1995, v.30, p.151-158.
5. Politova T.I., Gal'vita V.V., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. *Catal. Lett.*, 1997, v.44, p.75-81.

### 1.38. ВЫЯСНЕНИЕ СТРОЕНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА СЕРЕБРЯНЫЙ ЭЛЕКТРОД/ЭЛЕКТРОЛИТ

*к.х.н. Савинова Е.Р.*

Электрокатализ представляет собой обширную и активно развивающуюся область на стыке катализа и электрохимии. Возросший в последние годы интерес к электрокатализу связан в первую очередь с развитием таких его приложений, как топливные элементы, электросинтез и электрохимические методы очистки сточных вод. Выяснение строения границы раздела электрод/электролит и его влияния на кинетику электрохимических реакций является центральной проблемой электрокатализа.

Целью работы являлось исследование влияния потенциала на состояние границы раздела серебро – электролит, выяснение природы образующихся на поверхности адсорбатов и их воздействия на протекание электрокаталитических процессов. Ранее состояние поверхности серебра в водных растворах электролитов практически не было изучено в связи с рядом методических трудностей.

Методами *in situ* SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), циклической вольтамперометрии и фарадеевского импеданса детально исследована граница раздела серебро (поликристаллическое и грань Ag(111))/водные щелочные растворы NaF в широком интервале потенциалов [1].

В интервале потенциалов от -1.0 до 0.1 В относительно Hg/HgO электрода сравнения обнаружено формирование поверхностных форм  $\text{OH}_{\text{ads}}$  и  $\text{O}_{\text{ads}}$ , а также растворенных в объеме электрода гидроксо-групп, образующихся вследствие электрохемосорбции воды на электроде. Оценены степени покрытия поверхности адсорбатами в различных условиях. Обнаружено, что фторид-ион участвует в образовании адсорбционных комплексов, стабилизируя их, по-видимому, за счет образования водородных связей с  $\text{OH}_{\text{ads}}$ .

Предложена схема формирования кислородсодержащих адсорбатов на границе раздела серебро/раствор (рис. 1).

**I → II**

Первой стадией процесса электрохемосорбции воды является образование хемосорбированных  $\text{OH}_{\text{ads}}$  частиц.



Показано, что  $\text{OH}_{\text{ads}}$  характеризуется наличием валентного колебания Ag-OH в области  $540\text{-}560\text{ см}^{-1}$  (в зависимости от потенциала) и деформационного колебания AgO-H в области  $803\text{-}819\text{ см}^{-1}$ . Отнесение полос поглощения подтверждено изотопными исследованиями в  $\text{D}_2\text{O}$  и смешанных  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  растворах. Обнаружено, что фторид-ион участвует в образовании адсорбционных комплексов, стабилизируя их, по-видимому, за счет образования водородных связей с  $\text{OH}_{\text{ads}}$ .

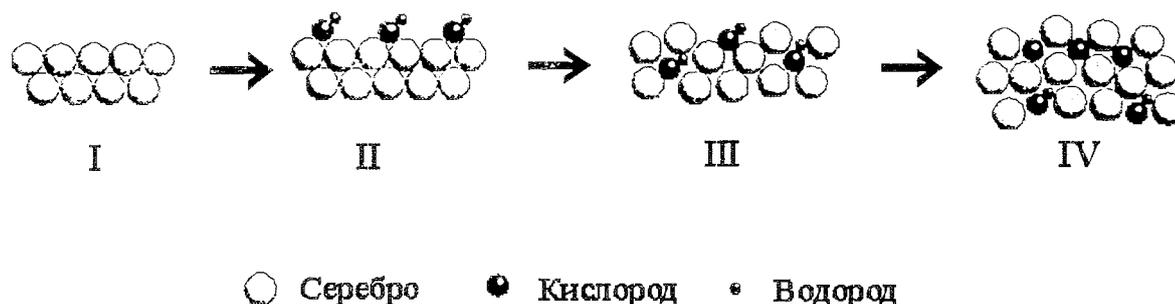


Рис. 1. Предполагаемая схема электрохимической сорбции воды на серебряном электроде в анодном скане.

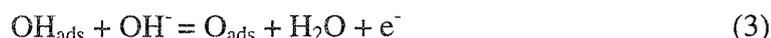
### II → III

В медленной реакции происходит внедрение гидроксо-групп в приповерхностные слои электрода:



### III → IV:

При сдвиге потенциала в анодную область происходит окисление  $\text{OH}_{\text{ads}}$  с образованием адсорбированного на поверхности кислорода, который обнаруживает себя по валентным колебаниям  $\text{Ag-O}_{\text{ads}}$  при  $450 \text{ см}^{-1}$  как в  $\text{H}_2\text{O}$ , так и в  $\text{D}_2\text{O}$ :



Обнаружено, что закономерности процессов адсорбции и десорбции кислородсодержащих частиц с поверхности электрода в катодном скане зависят от наличия растворенных в объеме серебра  $\text{OH}$ -групп. Так, процессы адсорбции/десорбции являются обратимыми при отсутствии в объеме электрода растворенных  $\text{OH}$ -групп и необратимыми – при их наличии.

Предложенная схема хорошо согласуется с литературными данными по адсорбции кислорода на серебре из газовой фазы. Важно, что, изменяя электродный потенциал, можно регулировать состав адсорбционного слоя на серебре – от «чистой» поверхности до поверхности, покрытой  $\text{OH}_{\text{ads}}$  или  $\text{O}_{\text{ads}}$ , формировать приповерхностные формы кислорода и удалять их. Возможность формирования поверхностных и объемных гидроксо-групп под воздействием анодного потенциала при комнатной температуре представляет особый интерес, поскольку эти формы кислородсодержащих частиц предположительно играют важную роль в процессах эпоксилирования этилена и селективного окисления метанола на серебре.

Обнаружено, что состояние поверхностных и приповерхностных слоев серебра определяет его электрокаталитические свойства. В качестве модельного процесса изучена реакция электровосстановления пероксида водорода [2]:



Найдено, что образование на поверхности электрода  $\text{OH}_{\text{ads}}$  приводит к спаду скорости восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Обнаружено две области высокой каталитической активности серебра в реакции (4). Первая наблюдается в области высоких катодных перенапряжений, где поверхность электрода свободна от кислородсодержащих адсорбатов (состояние I). Вторая находится в интервале средних перенапряжений и, по-видимому, связана с удалением  $\text{OH}_{\text{ads}}$  с поверхности за счёт их внедрения в приповерхностные слои электрода по реакции (2) и окисления гидроксо-групп по реакции (3). Следует также отметить, что наличие кислородсодержащих частиц в приповерхностных слоях может приводить к формированию положительно заряженных центров на поверхности. Экспериментальные данные свидетельствуют о высокой каталитической активности таких центров в реакциях электровосстановления пероксида водорода на серебре [2] и пероксодисульфата на меди [3].

Таким образом, электрический потенциал может быть использован в качестве инструмента для регулирования состава адсорбционного слоя и, следовательно, каталитической активности серебра.

#### Литература:

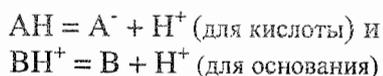
1. Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K. J. *Electroanal. Chem.*, 1997, v.430, p.47-56.
2. Savinova E.R., Wasle S., Doblhofer K. *Electrochim. Acta*, 1998 (to be published).
3. Haertinger S., Rosenmund J., Savinova E., Wasle S., Doblhofer K. J. *Phys. Chem.*, 1997, v.101, p.2411-2415.

### 1.39. ОТ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИЗМЕРЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ К ПРЕДВИДЕНИЮ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

*д.х.н. Паукишис Е.А.*

Длительное время в кислотном гетерогенном катализе нерешенной оставалась проблема корректного измерения кислотно-основных свойств поверхности катализаторов. Нами разработана методология, которая была положена в основу создания количественных методов измерения кислотно-основных свойств поверхности. Суть методологии состоит в следующих положениях.

1. Методики обязаны однозначно разделять центры поверхности катализаторов на люисовские, бренстедовские и основные. Оптимальными в этом случае оказываются методики, основанные на использовании ИК спектроскопии.
2. Силу центров необходимо определять в термодинамических шкалах. Для силы бренстедовских и основных центров была впервые предложена шкала РА (Proton Affinity). РА определяется как энтальпия соответствующих реакций в газовой фазе:



Для льюисовских кислотных центров сила определяется энтальпией адсорбции основания-зонда. В качестве оптимального зонда было предложено использовать молекулу CO.

На этом основании были разработаны и внедрены в практику научных исследований Института катализа, а затем и ряда других научных организаций, ряд конкретных методик. Исследование свойств большого числа катализаторов позволило выявить ряд закономерностей формирования и природы кислотно-основных центров на поверхности. Для примера можно привести оксиды металлов. Результаты даны в форме таблицы Менделеева, где в каждую ячейку, также как и для образца приведенного ниже, введена следующая информация:

1. Сила брэнстедовских центров (в шкале РА (кДж/моль)). При наличии нескольких типов центров выбирались ОН группы, связанные с одним катионом металла в наиболее низкой координации.
2. Сила льюисовских центров (в шкале теплоты адсорбции CO (кДж/моль)). Данные соответствуют центрам наибольшей концентрации.
3. Сила основных центров (в шкале РА (кДж/моль)).

|   |
|---|
| <b>Zr</b><br>1495(сила брэнстедовских центров)<br>28(сила льюисовских центров)<br>900 (сила основных центров) |
|---|

Затемненными показаны ячейки, отвечающие неизученным с достаточной достоверностью оксидам элементов, газовым оксидам и инертные газы.

|                           |                                |                                |                                |                                |                              |           |                 |
|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------|-----------------|
| <b>Li</b><br>998          | <b>Be</b><br>1440<br>34<br>925 | <b>B</b><br>1440<br>30         | <b>C</b><br>1400<br>**         | <b>N</b><br>1320<br>**         | <b>O</b>                     | <b>F</b>  | <b>Ne</b>       |
| <b>Na</b><br>1030         | <b>Mg</b><br>1560<br>22<br>970 | <b>Al</b><br>1440<br>38<br>900 | <b>Si</b><br>1390<br>**<br><   | <b>P</b><br>1300<br>**<br><    | <b>S</b><br>1200<br>**<br><  | <b>Cl</b> | <b>Ar</b>       |
| <b>K</b><br>1095          | <b>Ca</b><br>1740<br>16<br>970 | <b>Sc</b>                      | <b>Ti</b><br>1380<br>40<br>860 | <b>V</b><br>1140<br>**<br><    | <b>Cr</b>                    | <b>Mn</b> | <b>Fe,Co,Ni</b> |
| <b>Cu</b><br>-<br>80<br>- | <b>Zn</b><br>1550<br>44<br>925 | <b>Ga</b><br>1445<br>34<br>920 | <b>Ge</b>                      | <b>As</b>                      | <b>Se</b>                    | <b>Br</b> | <b>Kr</b>       |
| <b>Rb</b>                 | <b>Sr</b>                      | <b>Y</b><br>1470<br>27<br>930  | <b>Zr</b><br>1495<br>28<br>900 | <b>Nb</b><br>1245<br>32<br>870 | <b>Mo</b><br>1220<br>**<br>< | <b>Tc</b> | <b>Ru,Rh,Pt</b> |

\*\* – отсутствие льюисовских центров.

< – сила основных центров ниже 750 кДж/моль или они отсутствуют.

Из таблицы видно, что основные закономерности таблицы Менделеева воспроизводятся и для свойств поверхности. Сила основных центров возрастает по мере передвижения в таблице сверху вниз и справа налево. Кроме этого, из таблицы легко увидеть, что граница перехода от амфотерных оксидов к кислотным соответствует исчезновению льюисовских центров. Граница перехода к основным оксидам от амфотерных связана с разницей в значениях  $PA^k$  ОН групп и  $PA^o$  основных центров. Для основных оксидов разница  $PA^k-PA^o$  превышает 550 кДж/моль.

Развитие количественных подходов измерения силы кислотных и основных центров позволило вплотную подойти к возможности предсказания каталитических свойств оксидных катализаторов. Удалось найти параметр, который характеризует реакционную способность производных алифатического ряда в отношении процессов кислотного катализа. Таким параметром является сумма теплоты реакции и разницы в значениях  $PA$  молекулы реагента и одного из продуктов реакции.

$$E_{p.c.} = Q + (PA^{(реагент)} - PA^{(продукт)}).$$

Чем меньше значение  $E_{p.c.}$ , тем выше скорость каталитической реакции на центрах данной силы.

На основании анализа большой совокупности каталитических и физико-химических свойств катализаторов была выдвинута гипотеза, что ключевые интермедиаты в протонном катализе – карбениевые ионы на поверхности оксидных систем, существуют только как переходные состояния, а не как короткоживущие частицы. В дальнейшем, развитие этой точки зрения позволило сформулировать правило, согласно которому *возможные в протонных реакциях интермедиаты: водородосвязанные комплексы, ионные пары и алкоксидные структуры, могут сосуществовать только в том случае, когда их геометрия значительно отличается.* Для коротких олефинов карбениевый ион и алкоксид геометрически близки, но алкоксид значительно устойчивей. Поэтому, для превращения олефинов или в реакциях, для которых олефины являются продуктами, карбениевые ионы могут проявлять себя только как переходные состояния.

Результатом этих работ явилась разработка алгоритма расчета энергетического профиля кислотно-катализируемых реакций на поверхности. При этом учитываются теплота реакции, сила брэнстедовских центров катализатора,  $PA$  молекул реагентов и продуктов. Алгоритм справедлив для процессов превращения ациклических олефинов и реакций элиминирования. Удивительно, но на основании этого расчета автоматически получается соотношение Брэнстеда-Поляни. Для этапов реакций, связанных с появлением водородосвязанных комплексов, зависимость теплот их образования от силы центров незначительная. Энергия активации реакций обусловлена, главным образом, теплотой «образования» карбениевого иона. Эта величина, для разных кислот и одного олефина или для одной кислоты и разных олефинов, приблизительно описывается уравнением:

$$\Delta H_{R+} \approx 0.61 PA + \text{const.}$$

Коэффициент 0.61 лежит вблизи от типичного для соотношения Бренстеда-Поляни значения, равного 0.5.

Таким образом, заложенные основы количественного измерения кислотно-основных свойств поверхности открывают возможность для создания теории предвидения каталитического действия в реакциях кислотно-основного типа.

#### Литература:

1. Паукштис Е.А., Юрченко Э.Н. Успехи химии, 1983, т. 52, с.426-454.
2. Паукштис Е.А. «Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе». Новосибирск: Наука, 1992, 256 с.
3. Пельменщиков А.Г., Жанпеисов Н.У., Паукштис Е.А., Жидомиров Г.М., Замараев Е.А. Докл. АН СССР, 1987, т.293, с.915-920.
4. Malysheva L.V., Paukshtis E.A., Ione K.G. Catalysis Rev. Sci. and Eng., 1995, v.37, p.149-226.
5. Davydov A.A., Budneva A.A., Paukshtis E.A. React. Kinet. Catal. Lett., 1989, v.39, p.419-424.

#### 1.40. ОТКРЫТИЕ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА «КАРБИДНОГО ЦИКЛА» КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

*чл.-корр. РАН Буянов Р.А., к.х.н. Чесноков В.В.*

В результате изучения процессов каталитического разложения углеводородов (УВ) на металлах подгруппы железа и их сплавов с другими металлами был расшифрован неизвестный до того механизм, получивший название «Механизм карбидного цикла» (МКЦ) [1,2]. В ряде последующих работ этот механизм был всесторонне изучен. В результате были разработаны научные основы приготовления углеродминеральных (УМ) композиционных материалов, адсорбентов, носителей и катализаторов [3-5].

Схема МКЦ представлена на рисунке. В этой схеме в зависимости от температуры устойчивой может быть или фаза металла, или фаза карбида. В высокотемпературной области (например, для случая разложения бутадиена на железе выше 940-1020 К) лимитирующей стадией является образование поверхностных карбидоподобных форм и выделение атомарного углерода. Реакционный путь (1) относится к высокотемпературному каталитическому образованию углеродных отложений на фазе металла. Здесь [Fe-C] – поверхностное карбидоподобное промежуточное соединение. Реакция (2) связана с воздействием при пониженных температурах реакционной среды на катализатор и превращением фазы металла в фазу карбида. [Fe<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>] – поверхностное состояние фазы карбида с нарушенной стехиометрией. Здесь лимитирующей стадией является распад фазы карбида.

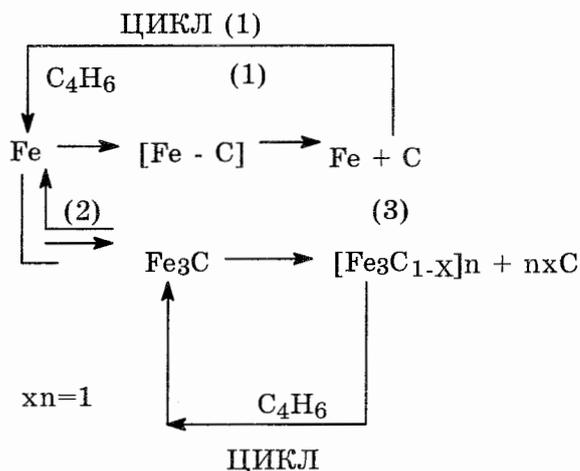


Рис. Схема каталитического образования углеродных отложений при разложении бутадиена на железе по механизму карбидного цикла.

Для управляемого образования УМ-продуктов интерес представляет высокотемпературная область.

В МКЦ выделено два этапа:

1. Этап химический: каталитическое разложение УВ на «лобовой» стороне металлической частицы, образование атомов углерода с ростом их концентрации до предельного пересыщения раствора в металле.
2. Этап физический: образование центров кристаллизации фазы графита на «тыльной» стороне металлической частицы, диффузия через массу металлической частицы атомов углерода от лобовой стороны к центрам кристаллизации графитовой фазы и ее рост с образованием разнообразных морфологических и кристаллографических разновидностей предпочтительно в виде нитей.

Показано, что углерод на «лобовой» стороне выделяется в атомарном состоянии, образует пересыщенный раствор в металле с концентрацией близкой к стехиометрии карбида. На «тыльной» стороне концентрация растворенного углерода близка к равновесной. Различие в концентрациях и химических потенциалах углерода вызывает интенсивный диффузионный массоперенос атомов углерода от «лобовой» к «тыльной» стороне и рост углеродных нитей. Выявлена эпитаксиальная связь между строением грани «тыльной» стороны металлической частицы и кристаллографическими характеристиками образующихся графитовых фаз (нитей). Определена природа, особенности и причины возникновения «лобовой» и «тыльной» сторон металлических частиц. Показано, что в процессе роста углеродных нитей частицы металла могут переходить в псевдожидкое состояние. Такой переход возможен благодаря наложению двух факторов:

- 1) Выделение теплоты конденсации атомов углерода из раствора в металле при образовании графитовой фазы.

- 2) «Осцилляция» атомов металла в металлической решетке при прохождении через нее диффузионного потока атомов углерода.

Показано, что металлические частицы на концах углеродных нитей экранируются углеродом селективно: зачехляются одни грани, остаются доступными другие. Каталитические свойства различных граней металлических кристаллов существенно различаются. Это открыло возможность для синтеза принципиально нового класса высокоселективных катализаторов.

Разработаны способы регулирования свойств углеродных фаз. Эти свойства разделены на две группы. К первичным свойствам отнесены пространственный порядок построения базальных плоскостей графита в нитях, диаметр и длина нитей, наличие или отсутствие внутренней пустой полости вдоль нитей, их морфология, наличие и степень рассеяния металлических компонентов в графитовой структуре и т.п.

Ко вторичным свойствам отнесены адсорбционные, каталитические, химические, магнитные, механические и др., зависящие от первичных свойств.

#### **Литература:**

1. Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д., Бабенко В.В. Кинетика и катализ, 1977, т.18, № 4, с.1021-1028.
2. Буянов Р.А. Кинетика и катализ, 1980, т.21, № 1, с.237-244.
3. Буянов Р.А. «Закоксование катализаторов». Новосибирск: Наука, 1983, 207 с.
4. Буянов Р.А., Чесноков В.В. Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т.3, № 3, с.177-186.
5. Буянов Р.А., Чесноков В.В. Ж. прикл. химии, 1997, т.70, № 6, с.978-986.

### **1.41. МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭТИЛЕНА И ПРИРОДА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПЛАТИНЕ**

*к.х.н. Боронин А.И., Квон Р.И.,  
чл.-корр. РАН Буянов Р.А., к.х.н. Чесноков В.В.*

Достижения материаловедения в области углеродных композиционных материалов и развитие каталитических методов переработки углеводородов, сопровождающихся зауглероживанием катализаторов, сохраняют актуальность проблемы понимания механизмов каталитического разложения углеводородов с образованием разнообразных кристаллографических и морфологических видов углерода.

Традиционно считалось, что на платиновых катализаторах образуются графитовые отложения. Этот вывод был сделан при исследовании плотноупакованных (111) или ступенчатых граней с небольшой разориентацией от этой грани. На более рыхлых и открытых гранях наблюдались более сложные структуры, которые не были точно идентифицированы. Более того, поверхность платины с прямоугольной или квадратной

конфигурацией обладает реконструктивными свойствами, что существенным образом определяет образование необычных структур в углеродном адсорбционном слое.

В результате применения комплекса современных физических методов анализа поверхности – методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), дифракции медленных электронов (ДМЭ), термопрограммированной реакции (ТПР) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) – была исследована природа состояний углерода и механизм их образования на поверхности реконструирующихся граней платины (110) и (100) в широком температурном интервале 750-1750 К. На основании этого исследования создана детальная схема разложения этилена и последовательного образования углеродных форм.

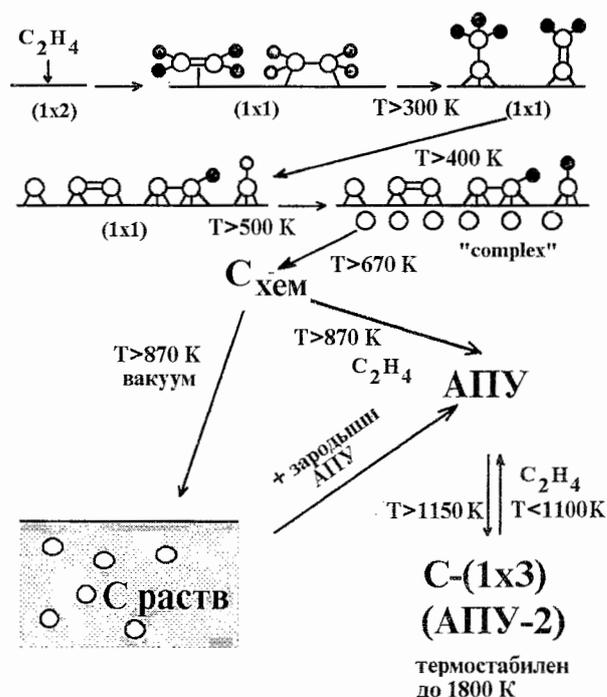


Рис. Механизм разложения этилена и состояние адсорбционных слоев углерода на Pt(110).

Исследования показали, что после разложения углеводорода, в зависимости от температуры и условий адсорбции этилена, элементарный углерод на платине может находиться в трех основных фазовых состояниях. Ни одно из этих состояний углерода не могло быть спектроскопически охарактеризовано как графитные структуры. В интервале температур 750-900 К адсорбция этилена приводит к образованию хемосорбированного состояния углерода (связи Pt-C, отсутствие связей C-C) с высокой реакционной способностью по отношению к кислороду и водороду. В интервале температур 900-1200 К и потоке этилена в адсорбционном слое происходит фазовый переход и появляется «алмазоподобное» (связи C-C в  $sp^3$  гибридизации) состояние углерода (АП-углерод) с максимальным покрытием  $3 \times 10^{15}$  ат/см<sup>2</sup>. Этот углеродный слой имеет структуру типа  $(3 \times 1)$  с образованием перестроенных рядов Pt вдоль направления, перпендикулярного исходным рядам атомов платины в структуре  $(1 \times 2)$  –

«missing row» и демонстрирует исключительно высокую инертность по отношению к водороду и кислороду вплоть до  $T=1000$  К.

В предположении тетраэдрического строения АПУ и с учетом особенностей кристаллографии грани Pt(110) структура адсорбционного слоя АПУ может быть представлена в виде двумерной сетки  $sp^3$  – углерода, т.е. сшитых между собой и связанных с поверхностью реконструированной платины тетраэдров.

При  $T>1350$  К двумерная «алмазная сетка» становится термически неустойчивой, и происходит фазовый переход в другое алмазоподобное состояние АПУ-2 со структурой поверхности  $C(1\times3)$ , что сопровождается одновременной диффузией избыточного углерода в объем. Это состояние алмазоподобного углерода на данный момент исследований идентифицируется как сшитые в виде одномерных линейных структур тетраэдры, располагающиеся вдоль «долин» направления (010) реконструированного состояния Pt(110)-(1 $\times$ 3).

Математическое моделирование механизма образования АПУ из углеводородов, учитывающее интермедиаты ступенчатого распада, реакции гидрирования и фазовые переходы углерода в адсорбционном слое удовлетворительно описывает ход экспериментальных кинетических кривых, что, в свою очередь, позволяет провести достаточно надежные компьютерные расчеты кинетики отложения нереакционноспособных форм углерода непосредственно в реальных условиях риформинга или гидрокрекинга и предсказать условия их минимальной скорости отложения.

На основании проведенного исследования природы углеродных отложений на хорошо охарактеризованных поверхностях платины комплексом современных методов анализа поверхности можно сделать достаточно обоснованные выводы, что обнаруженные на реконструирующихся поверхностях Pt неизвестные ранее алмазоподобные формы углерода могут играть существенную роль в процессе зауглероживания промышленных платиновых катализаторов риформинга. Это приближает нас к пониманию процессов дезактивации и условий регенерации таких катализаторов.

#### Литература:

1. Боронин А.И., Бухтияров В.И., Квон Р.И., Чесноков В.В., Буянов Р.А. Известия СО АН СССР, хим. науки, № 2, 1990, с.75-78.
2. Боронин А.И., Бухтияров В.И., Квон Р.И., Чесноков В.В., Буянов Р.А. Известия СО АН СССР, хим. науки, № 2, 1990, с.79-84.
3. Boronin A.I., Bukhtiyarov V.I., Kvon R., Chesnokov V.V., Buyanov R.A. Surf. Sci., 1991, v.258, p.289-301.
4. Boronin A.I., Bukhtiyarov V.I., Kvon R., Chesnokov V.V., Buyanov R.A. React. Kinet. Catal. Lett., 1991, № 1, p.99-105
5. Shaikhutdinov S.K., Boronin A.I., Kvon R.I. Surf. Sci., 1997, v.382, № 1-3, p.187-193.

## 1.42. ПРИРОДА СЕЛЕКТИВНОГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАЛЛ-НИТЕВИДНЫЙ УГЛЕРОД В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ

*к.х.н. Молчанов В.В., к.х.н. Чесноков В.В., чл.-корр. РАН Буянов Р.А.*

Занимаясь изучением механизма образования нитевидного углерода при разложении углеводородов на металлах подгруппы железа, мы высказали предположение о том, что частицы металлов или сплавов, закрепленные на концах углеродных нитей, могут выполнять функцию активного компонента, как в нанесенных металлических катализаторах, приготовленных традиционными методами. Первые же эксперименты подтвердили это предположение. Было обнаружено, что системы металл-нитевидный углерод проявляют активность в реакциях, типичных для металлических катализаторов: гидрирование непредельных углеводородов, паровая и углекислотная конверсия метана, метанирование СО, реакция Фишера-Тропша, дехлорирование хлорбензола, дегидрирование н-бутана, окисление СО [1]. Метод приготовления катализаторов позволяет в широких пределах варьировать содержание активных металлов и сплавов, а также химическую природу сплавов.

Наиболее интересные результаты получены для реакций гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов. Установлено, что селективность гидрирования в олефины зависит от соотношения углерод/металл. Изучение свойств металлов в процессе роста углеродных нитей показало, что протекают два процесса, способные повлиять на каталитические свойства: вынос части металла в углеродную нить с возможным образованием интеркалированного никеля и изменение внешней огранки частиц металлов и сплавов. Возможность изменения каталитических свойств за счет образования интеркалятов была исключена с применением комплекса методов исследования. Таким образом, повышение селективности гидрирования обусловлено изменением внешней огранки частиц металла. Детально это было изучено на никель-углеродных системах, полученных при разложении метана [2, 3]. При образовании углеродных нитей происходит блокирование граней  $\langle 111 \rangle$ , что обусловлено механизмом образования нитевидного углерода. Доля поверхности граней  $\langle 100 \rangle$  уменьшается с ростом соотношения углерод/металл, и при значении  $C/Ni=10$  эти грани практически полностью исчезают. Для таких образцов наблюдается максимальная селективность по олефинам при гидрировании бутадиена. При дальнейшем увеличении содержания углерода наблюдается деление частиц металла на микроблоки с образованием плоскостей двойникования. Образование этих дефектов приводит к увеличению удельной скорости гидрирования бутадиена.

Кроме изменения внешней огранки, наблюдается увеличение дефицита электронной плотности в приповерхностных слоях никеля, что является следствием образования межблочных границ в частицах металла. Такое изменение электронных свойств приводит к затруднению образования гидридной формы водорода, что подтверждается данными программированной термодесорбции водорода [2]. Гидридная форма

водорода, по имеющимся данным, ответственна за глубокое гидрирование бутадиена до бутана, за селективное же гидрирование ответственны другие наблюдаемые формы водорода, природа которых устанавливается. Полученные данные можно отнести и к другим металлам подгруппы железа, а также их сплавам с другими металлами, поскольку аналогичные никелевым катализаторам закономерности наблюдаются для железа и кобальта, а также сплавов никеля с медью, палладием, платиной, молибденом, индием, цинком, оловом, марганцем, ванадием, сплава железа с рутением, тройного сплава никеля с железом и медью [4].

Таким образом, селективность действия металл-углеродных катализаторов определяется природой форм водорода, присутствующих в металлах. Она же, в свою очередь, определяется природой внешних граней частиц металла и электронным состоянием металла.

#### Литература:

1. Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайцева Н.А. Кинетика и катализ, 1998, т. 39. (в печати).
2. Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайцева Н.А., Зайковский В.И., Плясова Л.М., Бухтияров В.И., Просвирин И.П., Новгородов Б.Н. Кинетика и катализ, 1998, т. 39. (в печати).
3. Chesnokov V.V., Molchanov V.V., Zaitseva N.A., Buyanov R.A., Zaikovskii V.I., Bukhtiyarov V.I. 2<sup>nd</sup> Conf. «Modern Trends in Chemical Kinetics and Catalysis», Novosibirsk, Abstracts, Pt. II(1), 1995, p.191-192.
4. Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайцева Н.А. Патент РФ № 2087187, Б.И., 1997, № 23.

#### 1.43. НОВОЕ ЯВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛУГЛЕРОДНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ (600-700°C) КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГРАФИТИЗАЦИИ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА МЕТАЛЛАМИ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

*д.х.н. Криворучко О.П., к.х.н. Зайковский В.И.*

Нами обнаружено и экспериментально исследовано ранее неизвестное явление формирования жидких металлуглеродных промежуточных соединений в процессе твердофазных взаимодействий частиц железа, кобальта и никеля с аморфным углеродом при нагреве образцов в вакууме до температур на 500-900°C более низких, чем температуры плавления чистых металлов или их эвтектик с углеродом [1,2]. Эксперименты выполнены «in situ» в колонне электронного микроскопа с использованием нагревательной приставки и видеозаписи динамики протекающих процессов. На аморфные углеродные пленки толщиной 200-300 Å наносили частицы гидроксидов Fe, Co, Ni. При нагреве в электронном микроскопе происходит образование оксидов и их восстановление до металла углеродом пленки. Критичным является момент перехода частиц в металлическое состояние и достижение температур 600-700°C. В этих условиях частицы поглощают углерод, переходят в необычное жидкое состояние и начинают двигаться в объеме углеродной пленки. Механизм

формирования таких частиц характеризуется наличием переходного и квазистационарного режима. Показано, что в системе «частица металла – поверхность аморфного углерода» реализуется эффективный механизм взаимодействия, приводящий к активации связи С-С, отрыву углеродных атомов от подложки и растворению их «в момент образования» в металле. Существует предельная концентрация (до 50 ат.%) растворенного углерода, при достижении которой происходит потеря устойчивости структуры частиц твердой фазы металла, в результате чего они переходят в жидкое состояние, образуя аномально пересыщенные растворы углерода в металле. Существенное снижение температуры плавления таких частиц по сравнению с чистыми металлами обусловлено ослаблением связей и увеличением доли разорванных связей между атомами металла вследствие взаимодействия их с атомами растворенного углерода. Квазистационарный режим реализуется и поддерживается в динамических условиях при движении жидких металлуглеродных частиц в пленке, сопровождающемся поглощением аморфного углерода и выделением графитовых слоев. Обнаружен эффект самоорганизации таких частиц относительно их размеров: преимущественные размеры частиц с течением времени становятся соизмеримыми с толщиной углеродной пленки. Жидкие частицы характеризуются высокой текучестью: от места старта они могут со скоростями до  $10^4 \text{ \AA}/\text{с}$  (при  $700^\circ\text{C}$ ) перетекать в углеродной пленке на расстояния в сотни раз превышающие их собственные размеры. Потерявшие подвижность частицы переходят в твердое состояние, соответствующее по фазовому составу карбидам и/или металлам.

Системы «аморфный углерод – жидкие металлуглеродные частицы – графит» представляют собой открытые, существенно неравновесные, самоорганизующиеся физико-химические системы. Сами жидкие частицы служат каталитическими интермедиатами низкотемпературной графитизации аморфного углерода.

#### Литература:

1. Криворучко О.П., Зайковский В.И., Замараев К.И. Докл. АН (Россия), 1993, т.329, № 6, с.744-748.
2. Krivoruchko O.P., Zaikovskii V.I. 2<sup>nd</sup> Conf. «Modern Trends in Chemical Kinetics and Catalysis», Novosibirsk. Abstracts, part II(1), 1995, p. 261-262.

### 1.44. РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННЫХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ

*к.х.н. Васильева Н.А., чл.-корр. РАН Буянов Р.А.*

Разработаны основы теории радикально-цепных неразветвленных процессов (РЦП) пиролиза с участием гетерогенных катализаторов.

В отсутствие катализаторов РЦП, например, пиролиз углеводородов, протекает гомогенно в три стадии: а) инициирование  $RR_K \rightarrow R + R_K$ ; б) продолжение цепи  $R_KR + R_K \rightarrow R + R_KR_K$ ,  $R \rightarrow \alpha\text{-олефины} + R_K$ ; в) обрыв цепи  $R_K + R_K \rightarrow R_KR_K$ , где  $RR_K$  –

молекулы углеводорода,  $R_K$  – короткие, ведущие цепной процесс метильный и этильный радикалы или атом водорода. Показано, что в присутствии катализаторов кроме приведенных гомогенных реакций реализуются стадии гетерогенного инициирования и продолжения цепи с участием поверхностных активных центров  $S$ :  $RR_K + S \rightarrow SR_K + R$ ;  $SR_K + R_K \rightarrow S + R_KR_K$ . Предложена феноменологическая модель РЦП с участием катализаторов, которая представляет собой систему кинетических уравнений, описывающих как гомогенную, так и гетерогенную составляющие процесса. Показано, что величина энергии связи  $D(S-R_K)$  предопределяет четыре типа воздействия поверхности на РЦП: нейтральный, ингибирующий, ускоряющий гетерогенную составляющую процесса и ускоряющий гомогенную составляющую. В последнем случае поверхностные активные центры генерируют в газовую фазу дополнительное (по сравнению с термическим пиролизом в аналогичных условиях) количество ведущих процесс радикалов. При этом вокруг гранул катализатора возникает сфера с повышенной (по сравнению с остальным объемом) концентрацией радикалов, получившая название «сфера катализа», т.к. именно она определяет каталитический эффект (рис. 1).

Показано, что размер «сферы катализа» зависит от природы реагентов и радикалов или атомов, ведущих цепной процесс, а также от условий проведения процесса. В свою очередь размер сферы определяет ряд существенных особенностей гетерогенно-гомогенных РЦП.

Размер сферы, как правило, больше размера реальных пор катализаторов, поэтому внутренняя поверхность препятствует ее развитию. В РЦП «работает» только внешняя поверхность гранул, а внутренняя – ускоряет побочные реакции, снижающие эффективность катализатора. В результате такие фундаментальные понятия гетерогенного катализа, как области протекания реакций в случае гетерогенно-гомогенных каталитических РЦП теряют смысл. Показано, что существуют диффузионные ограничения, связанные со временем диффузии молекул реагента к поверхностным активным центрам катализатора сквозь сферу. Это – необходимое условие ее возникновения и существования. Но такое ограничение связано с природой самого процесса и не может быть снято технологическими приемами, которые снимают диффузионные ограничения в гетерогенном катализе.

Знание размера сферы позволяет оценить оптимальную стационарную концентрацию поверхностных активных центров  $S$  при условии, что сферы не перекрываются, т.к. перекрывание приводит к увеличению вклада гомогенной рекомбинации радикалов и снижению к.п.д. сферы (рис. 1а).

Таким образом, «сфера катализа» формирует требования к дизайну катализаторов РЦП и определяет факторы, которые необходимо учитывать при организации исследований таких процессов и их технологическом оформлении. Например, размер сферы определяет существование оптимального размера гранул катализатора: для пиролиза углеводородов при 1000 К он равен 1,0-1,5 мм, а для пиролиза ДХЭ при

700 К – 1,5-2,0 см. При использовании гранул катализатора меньшего размера пространство между ними играет роль узкой поры и препятствует развитию сферы (рис. 1б). Необходимо использовать или гранулы большего размера, или проводить процесс в псевдооживленном слое (рис. 1в).

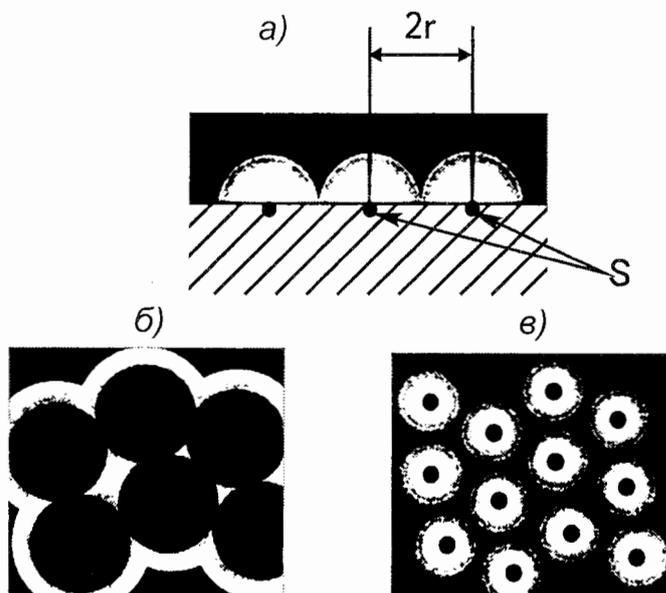


Рис. 1 «Сфера катализа». а) Возникновение сферы над активными центрами  $S$ . б) Перекрывание сфер на гранулах катализатора диаметром меньше оптимального. в) Оптимальное расположение гранул катализатора в пространстве реактора.

Показано, что продукты РЦП, накапливаясь по ходу реактора, взаимодействуют с радикалами сферы и гасят ее. Поэтому в процессе «работают» только первые слои гранул катализатора, остальные в лучшем случае – бесполезны. Существование сферы и ее размер определяют оптимальное количество гранул катализатора и способ их размещения в пространстве реактора.

Разработаны экспериментальные критерии возникновения и существования «сферы катализа» при проведении РЦП на гетерогенных катализаторах.

Феноменологическая модель гетерогенно-гомогенных РЦП и представление о «сфере катализа» являются вкладом в развитие фундаментальных основ научного предвидения действия гетерогенных катализаторов неразветвленных радикально-цепных процессов пиролиза.

#### Литература:

1. Васильева Н.А., Буянов Р.А., Замараев К.И. Хим. физ., 1984, т.3, № 5, с.688-694.
2. Васильева Н.А., Буянов Р.А. Кинетика и катализ. 1988, т.29, № 4, с.825-830.
3. Васильева Н.А., Буянов Р.А. Кинетика и катализ. 1993, т.34, № 5, с.835-842.
4. Васильева Н.А., Буянов Р.А. ДАН, 1994, т.337, № 5, с.622-623.
5. Васильева Н.А., Буянов Р.А. Кинетика и катализ. 1996, т.37, № 3, с.434-436.

#### 1.45. НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МАГНИТНОМ МЕХАНИЗМЕ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОРТО-ПАРА-КОНВЕРСИИ ВОДОРОДА

*к.х.н. Головин А.В., чл.-корр. РАН Буянов Р.А.*

Рассмотрение новых вариантов магнитного механизма реакции  $o\text{-H}_2 \rightarrow p\text{-H}_2$  в случае гетерогенного катализа основано на допущении, что на части поверхности катализатора (очень малой в случае оксидных катализаторов) молекулы водорода не вращаются. Это возможно только в условиях относительно прочной адсорбции водорода (теплота адсорбции должна в несколько раз превышать аналогичную величину для основной поверхности). При отсутствии вращения теплоты адсорбции орто- и пара-молекул отличаются как раз на теплоту реакции  $o\text{-H}_2 \rightarrow p\text{-H}_2$  при данной температуре, т.е. молекулы эти на данных центрах адсорбции не отличаются по энергиям, связанным с движением ядер. При десорбции или переходе на основную поверхность молекула приобретает вращательную энергию, соответствующую величине полного ядерного спина молекулы.

Указанное вырождение энергетических уровней молекулы водорода по полному ядерному спину имеет следствием то, что процесс изменения полного ядерного спина молекулы частично напоминает процесс ядерной магнитной релаксации. В первом процессе активна только разность магнитных полей на двух ядрах молекулы водорода, но полученную формулу можно иногда быстро уточнить применительно к частной ситуации путем использования формул для второго процесса.

Анализ процесса орто-пара-конверсии водорода в условиях отсутствия вращения показывает, что вероятность изменения полного ядерного спина молекулы водорода в единицу времени может на много порядков превышать соответствующие значения для основной поверхности катализатора. Более того, эта возможность может быть легко реализована в условиях прочной адсорбции, т.е. аномально высокая активность центров прочной адсорбции водорода и доминирование вклада от них в общую скорость процесса являются вполне естественными. Данный результат увеличивает потенциальную ценность рассмотрения новых вариантов магнитного механизма орто-пара-конверсии водорода.

Доказательства того, что эти варианты механизма действительно работают, вытекают из анализа накопленных в литературе экспериментальных данных по орто-пара-конверсии водорода на оксидных катализаторах. Многие факты, ранее труднообъяснимые, хорошо укладываются в новую систему взглядов. Некоторые факты прямо указывают на то, что за орто-пара-конверсию водорода ответственны центры прочной адсорбции.

Новая система взглядов на магнитный механизм резко отодвигает границу, определявшую раньше верхний предел активности оксидного катализатора.

Антиферромагнетики, ферромагнетики и ферромагнетики теперь считаются наиболее перспективными компонентами суперактивных катализаторов.

#### Литература:

1. Головин А.В., Буянов Р.А. Кинетика и катализ, 1968, т.9, № 2, с.464.
2. Головин А.В., Буянов Р.А. Кинетика и катализ, 1969, т.10, № 1, с.113-117.
3. Головин А.В., Буянов Р.А. Кинетика и катализ, 1970, т.11, № 4, с.957-961.
4. Головин А.В., Буянов Р.А. Кинетика и катализ, 1975, т.16, № 1, с.121-125.
5. Головин А.В. Кинетика и катализ, 1986, т.27, № 3, с.601-607.

### 1.46. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ПРЕДШЕСТВЕННИКА АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*д.х.н. Дуплякин В.К., Альт Л.Я., к.т.н. Доронин В.П., Киреева Т.В.*

Сущность приготовления нанесенных катализаторов состоит в гетерогенизации предшественника активного компонента на носителе. Механизмы и закономерности превращения исходного каталитически активного материала через многочисленные промежуточные формы в готовый катализатор известны только в общих чертах. Достигнутое в настоящее время углубленное понимание строения активных центров предоставляет возможность использовать для их синтеза методы молекулярного дизайна.

Для осуществления первой стадии приготовления катализаторов – закрепления металлокомплексов на поверхности носителя – широкие возможности молекулярного дизайна предоставляет метод лигандного замещения. Этот метод обеспечивает целенаправленный синтез поверхностных соединений заданной природы, координации и состава, а также способ их связи с носителем (центровность, тип связи).

#### Таблица

Состав закрепленных на  $\text{Br}/\text{Al}_2\text{O}_3$  комплексов платины.

| Носитель                       | Содержание $\text{Br}_2$ , мас. % | Исходное соединение Pt    | Содержание Pt, мас. % | Состав комплексов, %<br>[PtCl <sub>6-n</sub> Br <sub>n</sub> ] <sup>2-</sup> и [PtCl <sub>4-n</sub> Br <sub>n</sub> ] <sup>2-</sup> |     |     |     |     |     | Состав центра, n ат. Br * |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-----------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|---------------------------|
|                                |                                   |                           |                       | n=0   | n=1 | n=2 | n=3 | n=4 | n=5 |                           |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 3,6                               | $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ | 2,0                   | -   | -   | -   | 35  | 38  | 27  | 4,1                       |
| $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$   | 3,8                               | $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ | 2,5                   | -   | -   | 13  | 28  | 37  | 22  | 3,7                       |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 3,6                               | $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ | 2,2                   | -   | 14  | 27  | 32  | 27  | -   | 2,7                       |

\* – состав среднестатистического адсорбционного центра

Прямым доказательством протекания реакции лигандного замещения при сорбции хлорплатинатов на бромированном оксиде алюминия является образование смешанных хлорбромкомплексов платины. Как видно из таблицы, закрепление комплексов Pt

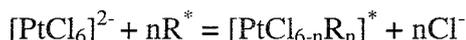
осуществляется замещением от 1 до 5 внутрисферных хлор-лигандов на поверхностные ионы брома [1].

Образование замещенных металлокомплексов на поверхности носителя как продуктов лигандного замещения наблюдалось при изменении:

- природы металла-комплексобразователя – Pd, Mo, Ni, Pt-Sn
- природы закрепленного лиганда – Cl<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, ацетилацетон
- природы носителя – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, углерод [2-4].

Расчетная константа устойчивости металлокомплекса в фазе сорбента оказалась значительно выше, чем в растворе, что являлось движущей силой реакции лигандного замещения. Число координированных поверхностных лигандов в составе закрепленного металлокомплекса (дентантность адсорбционного центра) является функцией их поверхностной концентрации. Все закрепленные металлокомплексы по данным ЯМР спектроскопии представлены только цис-изомерами, следовательно, внутрисферный лигандный обмен был заторможен. Это означает, что поверхностные монодентантные лиганды в процессе закрепления становятся мостичными.

Знание механизма закрепления дает возможность осуществить молекулярный дизайн поверхностного предшественника активного компонента и получить математическое описание изотерм сорбции, отражающее реальные процессы, вместо формального описания равновесных зависимостей традиционными уравнениями [5]. Например, для лигандного замещения по реакции:



уравнение изотермы сорбции имеет вид

$$a_{\text{Pt}} = K_{\text{P}} C_{\text{Pt}} (a_{\text{R}}^0 - n a_{\text{Pt}})^n / (C_{\text{Cl}}^0 - n(C_{\text{Pt}}^0 - C_{\text{Pt}}))^n, \text{ где}$$

$C_{\text{Cl}}^0, C_{\text{Pt}}^0$  - исходные концентрации ионов Cl<sup>-</sup> и [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, моль/л

$C_{\text{Pt}}$  - равновесная концентрация [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, моль/л

$a_{\text{R}}^0, a_{\text{Pt}}$  - концентрации закрепленного лиганда и Pt, моль/г

$K_{\text{P}}$  - константа равновесия

$n$  - дентантность адсорбционного центра.

В области насыщения изотермы, когда  $C_{\text{Pt}}$  велико, а величина сорбции достигает статической объемной емкости  $a_{\text{Pt}}^{\text{max}}$ , из уравнения может быть определена дентантность адсорбционного центра, как  $n = a_{\text{R}}^0 / a_{\text{Pt}}^{\text{max}}$ .

При низких степенях заполнения поверхности (область Генри) уравнение изотермы приобретет вид

$$a_{\text{Pt}} = K_{\text{P}} (a_{\text{R}}^0 / C_{\text{Cl}}^0)^n C_{\text{Pt}}$$

Установленные закономерности комплексообразования с участием поверхностных лигандов позволили сделать ряд обобщений для закрепления ацидокомплексов металлов по механизму лигандного замещения:

1. Носитель играет роль трехмерного лиганда (макролиганда), образуя с закрепленными металлокомплексами многоцентровые связи.
2. Для закрепления по механизму лигандного замещения комплексов, содержащих ионы металлов ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и т.п.), относящихся к «жестким» кислотам Льюиса, необходимо использовать наименее поляризующиеся поверхностные лиганды («жесткие» основания), а ионы металлов класса «мягких» кислот ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  и т.п.) образуют прочные комплексы с поверхностными «мягкими» основаниями ( $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и т.п.).
3. Молекулярный дизайн предшественника активного компонента может быть осуществлен на основе справочных данных по реакциям лигандного замещения с учетом особенностей комплексообразования в гетерогенной системе.

#### Литература:

1. Дуплякин В.К., Доронин В.П., Цымбал Т.В., Альт Л.Я. Докл. АН СССР, 1985, т.281, № 1, с.89-93.
2. Цымбал Т.В., Доронин В.П., Альт Л.Я., Дуплякин В.К. IV Международный симпозиум по связи между гетерогенным и гомогенным катализом. Новосибирск, Сб. докладов, 1986, т.2, ч.2, с.108-117.
3. Kireeva T.V., Doronin V.P., Alt L.Ya., Duplyakin V.K. React. Kinet.Catal. Lett., 1987, v.34, № 2, p.261-266.
4. Kireeva T.V., Doronin V.P., Alt L.Ya., Duplyakin V.K. React. Kinet.Catal. Lett., 1989, v.38, № 1, p.7-11.
5. Doronin V.P., Tsymbal T.V., Duplyakin V.K. React. Kinet. Catal. Lett., 1986, v.32, № 21, p.399-405.

#### 1.47. АКУСТИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

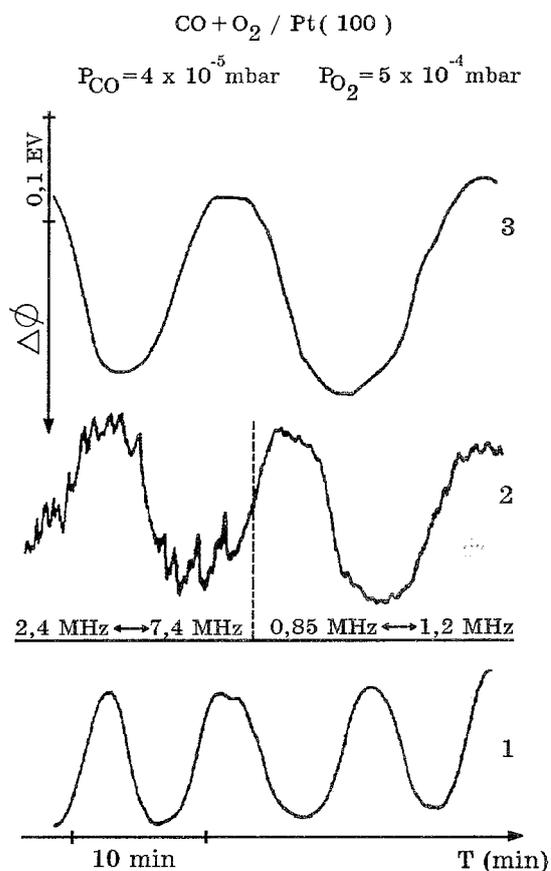
*к.х.н. Боронин А.И., Квон Р.И.*

Одной из наиболее перспективных областей гетерогенного катализа является использование внешних излучений различного типа для влияния на активность и селективность реакций. Применение ультразвукового (УЗ) облучения гетерогенных каталитических систем во многих случаях ведет к значительному улучшению каталитических свойств этих систем и демонстрирует исключительно большие и пока еще не до конца осознанные возможности применения УЗ волн в химии.

Обычно, облучение системы ультразвуком происходит широкой частотной полосой, так что такой метод облучения неспособен в принципе селективно возбуждать отдельные колебательные моды системы. При условии существования в системе собственных мод колебаний их возбуждение, как известно, носит резонансный характер, а поглощение (накачка) энергии на собственных частотах колебаний системы будет зависеть от эффективности резонансного взаимодействия, определяемой так называемой добротностью колебательного контура, т.е. данного типа колебаний в системе (катализаторе). Учитывая, что характерные величины добротности для акустических колебаний в твердом теле порядка

$10^3$ - $10^5$ , энергетическая накачка системы на собственных частотах катализатора будет также эффективнее во столько же раз.

Второй общий подход к проблеме УЗ облучения состоит в том, что резонансная накачка может приводить к сильному отклонению от равновесного распределения энергии по степеням свободы в катализаторе, а времена релаксации могут быть достаточно большими, чтобы обеспечить захват энергии возбужденного состояния для осуществления какой-либо стадии каталитического процесса.



В рамках данного подхода по созданию эффективно действующих гетерогенных катализаторов с высокой селективностью, управляемой внешним УЗ излучением на определенной частоте, нами решены принципиально две основные проблемы. Первое – обнаружение и доказательство существования в катализаторах интенсивных (высокодобротных) собственных колебаний поверхностных слоев катализатора и слоя адсорбата в той области частот (10 КHz – 10 МHz), где обычно производится УЗ воздействие (рис.). Второе – используя экспериментально найденные частоты собственных колебаний поверхностных структур катализатора, проверить принципиальную возможность резонансного УЗ- воздействия на катализ.

Впервые в мировой практике нами проведены эксперименты по акустическому узкополосному ( $\Delta\omega \sim 100$  Hz) влиянию на протекание гетерогенной реакции. На примере реакции CO+O<sub>2</sub> на Pt(100) показан эффект УЗ возбуждения на изменение

работы выхода стационарно протекающей реакции. Кривые 1 и 3 на приведенном рисунке представляют изменение работы выхода в зависимости от времени в автоколебательном режиме реакции без УЗ воздействия. Кривая 2 характеризует тот же параметр при воздействии УЗ на Pt(100) в режиме многократного сканирования возбуждающей полосы  $\Delta\omega = 100$  Гц в диапазоне 2.4-7.4 МГц (левая часть кривой) и 0.85-1.2 МГц (правая часть кривой). Как видно из рисунка, УЗ индуцирует резкие отклики состояния поверхности, причем отклики на УЗ возбуждение были гораздо интенсивнее в более высокочастотном диапазоне. Обнаруженные отклики работы выхода совершенно однозначно совпадали с отдельными резонансами поверхности Pt(100).

Таким образом, поставленные эксперименты принципиально указывают на существование механизма частотно-селективной энергетической накачки в катализе, при этом поверхность можно представить как своего рода сложное колебательное устройство, где существуют энергетические коридоры, позволяющие эффективно передавать энергию реагентам для проведения их взаимодействия, не нагревая термически всю массу катализатора.

#### Литература:

1. Brezhnev V.N., Boronin A.I., Ostanin V.P., Tupikov V.S., Belayaev A.N. Chem. Phys. Lett., 1992, v.191, № 5, p.379-384.
2. Boronin A.I., Kvon R.I., Prosvirin I.P., Brezhnev V.N., Ostanin V.P., Serikbaev I.E., Tupikov V.S., Belayaev A.N. Surface & Interface Anal., 1994, v.22, p.585-589.

### 1.48. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ МОНО- И ДИСАХАРИДОВ КАК ОСНОВА ЭНАНТИОСПЕЦИФИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕМБРАНОТРОПНЫХ ГЛИКОСФИНГОЛИПИДОВ, ИХ КОНЬЮГАТОВ С ЗАДАННОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

*д.х.н. Толстиков А.Г., к.х.н. Карпышев Н.Н., к.х.н. Толстикова О.В.*

Среди подходов, определяющих современную стратегию поиска новых лекарственных средств, центральное место занимают химические трансформации и синтез структурных аналогов природных соединений. В обоих случаях объектами исследования являются вещества, биологическая активность которых достоверно подтверждена и требует целенаправленного закрепления. В этом плане серьезное внимание уделяется группе соединений, в которую входят гликосфинголипиды (цереброзиды), их производные и синтетические аналоги.

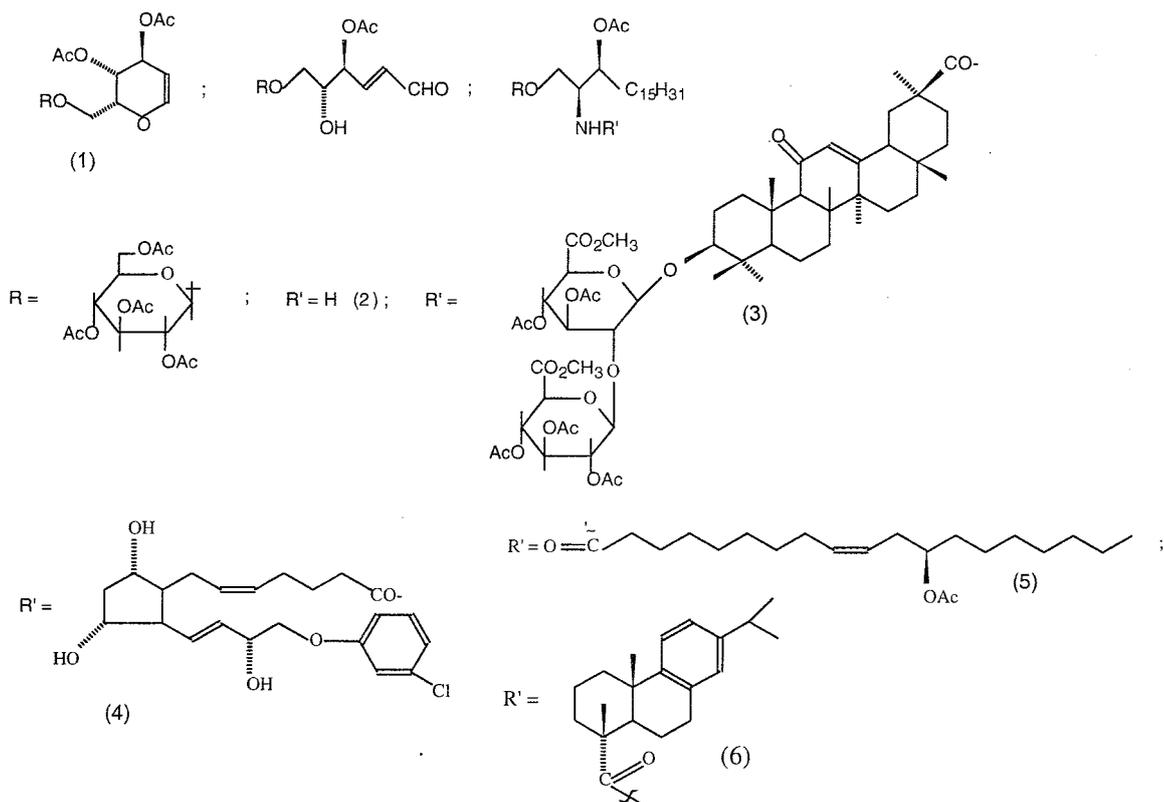
Как известно, нативные гликосфинголипиды являются основными компонентами мембран животных и растительных клеток. Их структурное многообразие открывает широкие возможности для химического дизайна при планировании синтеза аналогов с прогнозируемой биологической активностью. Обнаружено, что пентасульфаты

природных глюкоцереброзидов проявляют заметную вируцидную активность в отношении вирусов гепатита В и ретровируса СПИД. В ряду синтетических модификантов выделяются фторсодержащие изостеры сфингозина, способные ингибировать протеинкиназу С, а также N-диметил- и N-триметилсфингозины, запатентованные в качестве противоопухолевых препаратов.

Рассматривая природные гликоцифинголипиды и их структурные аналоги как удобные соединения для контролируемой доставки и внедрения лекарственных средств в клетки тканей пораженных органов, мы впервые сформулировали принципы построения молекул нетривиальных конъюгатов лизоцереброзидов, реализовав их на примере получения N-ацилатов (2S,3S)-2-амино-3-O-ацетил-1-O-(2,3,4,6-тетра-O-ацетил-β-D-глюкопиранозил)-октадекан-1,3-диола (2) с 16-(3-хлорфенокси)-9α,11α,15α-тригидрокси-17,18,19,20-тетранор-5Z,13E-простадиеновой (клопростенолом), β-глицирризиновой, 12(R)-рицинолевой и дигидроабетиновой кислотами [1,2].

В основу стратегии синтеза базового аминокомпонента (2), модулирующего строение нативных лизоцереброзидов, был положен новый метод синтеза алифатических O-гликозидов, опирающийся на реакцию каталитической (Hg<sup>2+</sup>) дециклизации полных ацетатов гликалей из дисахаридов, в частности, гекса-O-ацетил-D-генциабиала (1) [3,4].

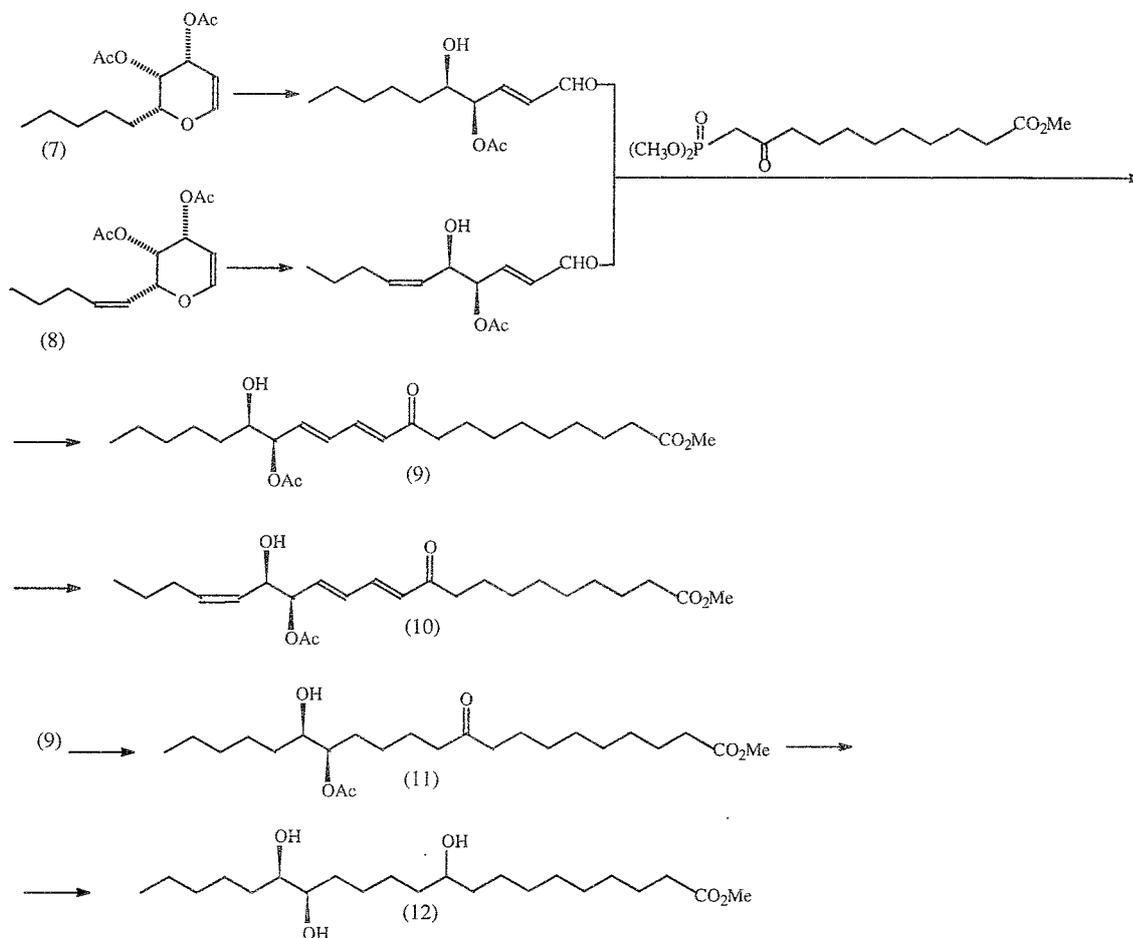
### СХЕМА 1



Для получения конъюгатов (3, 4) был применен метод активированных эфиров, предполагающий сочетание аминдиола (2) с N-оксисукцинимидными эфирами клопростенола и  $\beta$ -глицирризиновой кислоты. В случае с 12(R)-рицинолевой и дегидроабиединовой кислотами наиболее практичным оказался хлорангидридный метод, позволивший с высокими химическими выходами получить N-ацилаты (5) и (6).

В поисках полифункциональных кислот с ценной биологической активностью и в то же время способных выступать в качестве реагентов для получения конъюгатов с лизоцеробризидами, мы обратили внимание на  $C_{18}$ -тригидроксикислоты растительного происхождения. Как правило, эти соединения играют важную роль в жизнедеятельности растений, регулируя их рост и обеспечивая устойчивость к патогенным грибкам [5]. Кроме того, некоторые из них проявляют простагландиноподобную активность и обладают тонизирующим действием.

## СХЕМА 2



Развивая исследования в этом направлении, мы разработали имеющую общее значение схему синтеза хир

возможность планируемого построения углеродного скелета и формирования стереохимии хиральных центров целевой молекулы кислоты на начальных стадиях, включающих синтез и каталитическую дециклизацию гликалей типа 6-дезоксид-6-алкил- и 6-дезоксид-6-алкенилгалакталей (7, 8).

#### Литература:

3. Tolstikov A.G., Tolstikova O.V., Tolstikov G.A. Mendeleev Commun. 1996, v.4, p.128-129.
4. Толстиков А.Г., Толстикова О.В., Хлебникова Т.Б., Толстиков Г.А. Биоорган. химия. 1997, т.23, с.221-227.
5. Tolstikov A.G., Tolstikov G.A., Prokopenko O.F., Khalilov L.M., Odinkov V.N. Synthesis, 1990, v.6, p.533-534.
6. Толстиков А.Г., Прокопенко О.Ф., Спирихин Л.В., Толстиков Г.А. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1992, т.5, с.1176-1181.
7. Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. Успехи химии, 1996, т.65, с.474-496.

### 1.49. КЛАССИФИКАЦИЯ ЯВЛЕНИЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

*чл.-корр. РАН Буянов Р.А.*

Одной из проблем катализа является повышение стабильности и увеличение продолжительности работы катализаторов.

Решение этой проблемы потребовало анализа природы всех известных причин дезактивации катализаторов, их обобщения и классификации.

При всем видимом многообразии причин дезактивации катализаторов, оказалось возможным разработать вполне естественную научную классификацию таких явлений.

В основу классификации положена общепринятая мера каталитической активности (а) как скорость реакции образования целевого продукта, отнесенная к единице поверхности (S) активной фазы катализатора. С учетом степени использования ( $\eta$ ) внутренней поверхности катализатора общая активность (A) выражается известной формулой:  $A = aS\eta$ .

Такой подход позволил систематизировать причины изменения свойств катализаторов в виде схемы, имеющей иерархическую структуру (см. рис.). Первый, основной уровень этой структуры, определяется нашими представлениями о величинах а, S и  $\eta$ , входящих в рассмотренную формулу. В соответствии с этим все причины изменения свойств катализаторов на этом уровне классификации разделены на два больших класса. К первому классу отнесены изменения химического состава и структуры поверхности катализатора, приводящие к изменению удельной активности (а) или селективности; ко второму - изменения структуры катализаторов, вызывающие изменения наблюдаемой активности из-за изменения величины работающей поверхности (S) или ее доступности (степени использования  $\eta$ ).



Рис. Классификация явлений, вызывающих изменения свойств катализаторов.

Следующие уровни классификации отражают переход от наиболее общих признаков к специфическим особенностям отдельных причин изменений.

Такая классификация предложена впервые. Она раскрывает многообразие причин дезактивации, систематизирует и группирует их по общности их природы. Определяет общие закономерности в пределах каждой группы причин и создает научную основу для самостоятельного направления исследований в науке о катализе.

#### Литература:

1. Буянов Р.А. «Проблема дезактивации катализаторов». Новосибирск: Наука, 1986, ч.1, с.3.
2. Буянов Р.А. Кинетика и катализ, 1987, т.28, № 1, с.157-164.
3. Самахов А.А., Зайдман Н.Н., Чижик М.Д., Буянов Р.А. «Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации». Новосибирск: Наука, 1976, 108 с.

### 1.50. НАУЧНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ «КАТАЛИЗ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ». ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

*д.х.н. Матвеев К.И., к.х.н. Кузнецова Л.И., к.х.н. Максимовская Р.И., к.х.н. Жижина Е.Г., к.х.н. Одяков В.Ф.*

#### 1. Гетерополикислоты в гомогенном катализе.

Это научное направление родилось в нашем Институте в 1972 году с открытием новой редокс-системы палладий с гетерополикислотой (Pd + ГПК), оказавшейся весьма эффективной в каталитическом окислении кислородом ряда субстратов (Su) [1]. В этой

системе использовалось замечательное свойство обратимой окисляемости ванадийсодержащих ГПК структуры Кеггина и их солей ( $\text{Me}_a\text{-ГПК}$ ), которое позволило создать большой ряд новых гомогенных катализаторов реакций окисления. Безванадиевые ГПК<sub>0</sub> оказались эффективными катализаторами реакций кислотного типа [2] ( $\text{ГПК} = \text{H}_{3+n}\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}$ ;  $\text{Me}_a\text{-ГПК} = \text{Me}_a\text{H}_{3+n-za}\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}$ ;  $\text{ГПК}_0 = \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  или  $\text{Me}_a\text{H}_{3-za}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ; Me – катион; z – его заряд; a – число катионов Me).

Открытие новой каталитической системы на основе ГПК послужило мощным толчком для развития нового направления в катализе не только в Институте, но и в России (тогда СССР) и особенно за рубежом. Для исследования свойств ГПК в Институте были впервые в мире разработаны методы ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{51}\text{V}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{183}\text{W}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , позволившие создать базу данных ЯМР по ГПК. Эта база используется для количественного анализа состава и структуры ГПК, для изучения скоростей обмена кислорода в молекулах ГПК и для изучения механизма редокс-реакций.

## 2. Состав частиц в растворах ГПК.

Вольфрамсодержащие катализаторы ГПК<sub>0</sub> и  $\text{Me}_a\text{-ГПК}_0$  присутствуют в растворах в форме катионов ( $\text{H}^+$  и  $\text{Me}^{z+}$ ) и ГП-анионов. Последние сольватируются, но не диссоциируют далее. Сравнительно небольшой ассортимент частиц не создаёт осложнений в регулировании каталитической активности (КА) ГПК<sub>0</sub> в реакциях кислотного типа. Однако состав содержащих ванадий окислительных катализаторов (ГПК) в растворах очень сложен. По данным ЯМР молекулы ГПК в растворах участвуют во многих быстро устанавливающихся равновесиях диспропорционирования состава, отщепления оксо-катионов и их миграции между внутренней (ВКС) и внешней (НКС) координационными сферами молекулы ГПК. Вследствие этого, в равновесии с основными молекулами ГПК-n (n – число атомов ванадия) в растворе всегда присутствуют молекулы ГПК-(n±1), ГПК-(n±2) и другие, т.е. частицы с большим и меньшим числом атомов ванадия в молекуле. Кроме них, присутствуют оксо-катионы  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$  [3]. Наличие быстро устанавливающихся равновесий в столь сложной системе разнородных частиц позволяет рассматривать её с точки зрения термодинамики состоящей из однородных квазичастиц со средними реакционными способностями  $w_1$  и  $w_2$  в реакциях (1) и (2), составляющих суммарную реакцию окисления (3) (см. рисунок).

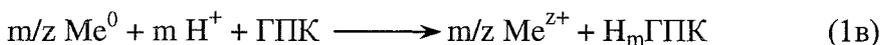
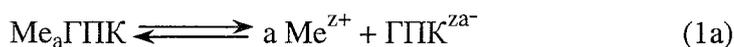
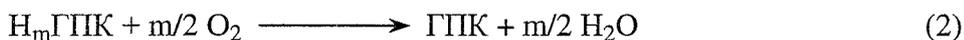
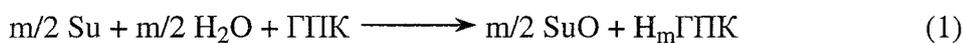
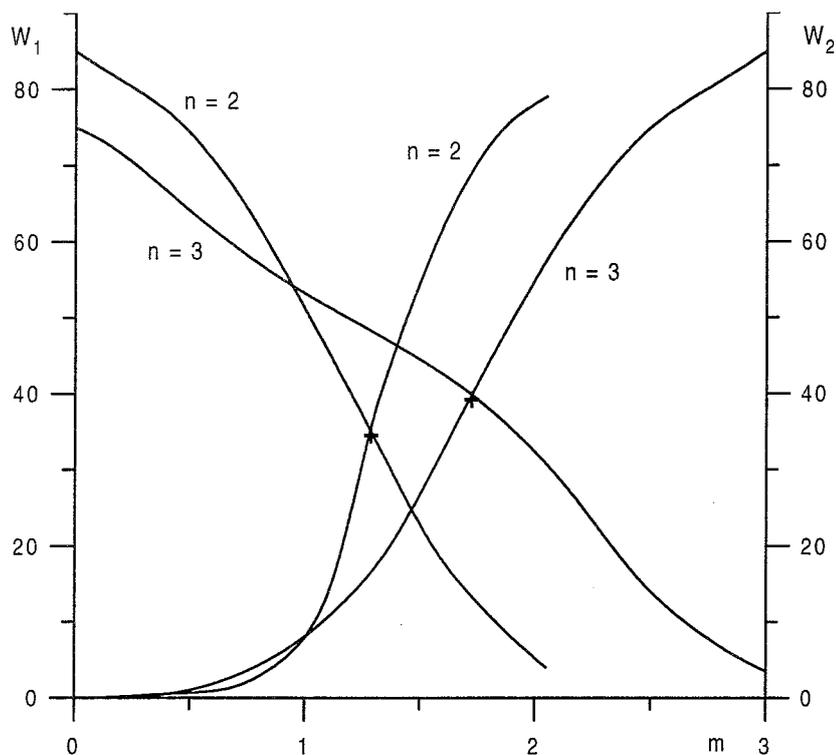
## 3. Методы регулирования каталитической активности.

Методы сводятся к изменениям состава ВКС и НКС молекулы ГПК [4, 5]. Но закономерности регулирования каталитической активности (КА) зависят от типа реакции – кислотно-основной или окислительной. Для однотипных реакций оптимальные составы ГПК зависят от природы субстрата (Su).

**В кислотных реакциях**, не связанных с изменением степени окисления субстрата, КА через льюисовскую и брэнстедовскую кислотности молекулы ГПК<sub>0</sub> (Me<sub>a</sub>-ГПК<sub>0</sub>) регулируется тремя параметрами: изменением центрального атома (Р или Si) во ВКС и вариациями Me и «а» в НКС той же молекулы. Механизм кислотных реакций ГПК<sub>0</sub> не отличается от механизма реакций, катализируемых обычными сильными кислотами (HClO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.). Функции кислотности ГПК<sub>0</sub> в 10 ÷ 100 раз больше соответствующих характеристик обычных сильных кислот. Такие отличия позволяют осуществить в присутствии ГПК<sub>0</sub> (Me<sub>a</sub>-ГПК<sub>0</sub>) реакции, возможные лишь в присутствии суперкислот.

**В реакциях окисления субстратов** (Su) кислородом изменения КА молекул ГПК достигаются вариациями четырёх независимых параметров: «n», «m», Me и «а». В простейших случаях, когда Su имеет только один реакционный центр (РЦ), ускорение суммарной реакции (3) (см. рисунок) достигается ускорением её лимитирующей стадии (ЛС). В этих случаях методы ускорения зависят от вида ЛС и различаются для реакций (1) и (2). **Если лимитирует стадия (2)**, то главных регулирующих параметров два: «n» и «m». Влияние Me и «а» учитывается в виде поправок. **Если лимитирует стадия (1)**, то главных регулирующих параметров три: Me, «n» и «m». В этих реакциях вариацией Me в молекуле Me<sub>a</sub>-ГПК обычно достигается многократное ускорение стадии (1), и реакция (3) начинает лимитироваться стадией (2), для которой закономерности регулирования КА уже рассмотрены.

К последней группе относятся и реакции каталитических систем (Pd + ГПК), (Pt + ГПК) и других. Каталитические системы (КС) использованы в ряде промышленно важных реакций: окисление этилена в ацетальдегид (Su = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SuO = CH<sub>3</sub>CHO; Me = Pd<sup>2+</sup>), окисление n-бутенов в метилэтилкетон (Su = C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, SuO = CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Me = Pd<sup>2+</sup>), низкотемпературное окисление СО в СО<sub>2</sub> (Su = СО, SuO = СО<sub>2</sub>; Me = Pt<sup>2+</sup>) и другие [1, 2]. В реакциях КС стадия (1) заменяется тремя новыми реакциями (1а) + (1б) + (1в) (см. рисунок). Эти реакции осуществляет высоко реакционноспособный ион-окислитель (Me = Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup> и др.). В реакциях субстратов с одним РЦ ЛС можно найти графически предложенным нами методом. Метод сводится (см. рисунок) к сопоставлению скоростей реакций (1) и (2), как функций W<sub>1</sub> = f(m) и W<sub>2</sub> = φ(m) при раздельном проведении этих реакций. ЛС характеризуется наибольшей крутизной кривой в точке пересечения кривых W<sub>1</sub> = f(m) и W<sub>2</sub> = φ(m).



В реакциях окисления сложных органических молекул, имеющих несколько РЦ, из которых только один РЦ даёт целевой продукт, понятие о ЛС теряет смысл. В таких реакциях методы оптимизации состава катализатора определяются, в основном, видом и составом промежуточных соединений реакции (1), т.е. природой субстрата. Методы сводятся к подавлению побочных реакций, снижающих избирательность катализатора в целевой реакции. Блокировки «лишних» РЦ удаётся достичь избирательной сольватацией таких РЦ, созданием стерических помех и другими специфическими методами.

#### Литература:

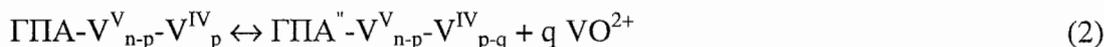
1. Матвеев К.И. В сб.: «Исследования свойств и применение гетерополиокислот в катализе». Новосибирск: ИК, 1978, с.3-19.
2. Kozhevnikov I.V., Matveev K.I. Appl. Catal., 1983. v.5, № 2. p.135-150.
3. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. Кинетика и катализ, 1995, т.36, № 5, с.795-800.

4. Бердников В.М., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И., Кирик Н.П., Юрченко Э.Н. Коорд. химия, 1979, т.5, с.78-85.
5. Kuznetsova L.I., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I. Inorg. Chim. Acta, 1986, v.121, p.137-145.

### 1.51. МЕХАНИЗМЫ РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЙ P-W-V И P-Mo-V ГЕТЕРОПОЛИАНИОНОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

*к.х.н. Кузнецова Л.И., к.х.н. Максимовская Р.И., д.х.н. Матвеев К.И.*

Растворы молибдованадофосфорных гетерополисиодинений (ГПС) являются компонентами катализаторов окисления молекулярным кислородом олефинов, CO, ароматических и сернистых соединений. Многообразие селективно окисляемых субстратов обусловлено полифункциональностью ГПС. Нами показано [1,2], что в растворах окисленных и восстановленных P-Mo-V ГПС быстро устанавливаются равновесия между ионами разного состава, схематически представленные уравнениями:



В качестве окислителей действуют как свободные ионы  $\text{VO}_2^+$ , так и находящиеся с ними в равновесии гетерополианионы (ГПА). Окисление ванадия (IV) кислородом происходит только в составе ГПА.

Дифференцировать различные функции ГПС в окислительном катализе удалось на вольфрамванадофосфорных ГПС – структурных аналогах P-Mo-V ГПС, благодаря их чрезвычайно низкой лабильности по уравнениям (1) и (2). В этих исследованиях были выделены ГПС  $\text{PW}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}^{-(3+n)}$  ( $\text{PW}_{12-n}\text{V}_n$ ) в индивидуальном виде, включая и позиционные изомеры  $\text{PW}_{10}\text{V}_2$ . Было показано, что редокс-потенциалы ГПА изменяются в ряду:  $\text{PW}_{11}\text{V} > \text{PW}_{10}\text{V}_2 > \text{PW}_9\text{V}_3 \approx \text{PW}_8\text{V}_4$ . Для одного и того же  $n$  изомеры с соседним расположением атомов V в решетке ГПА имеют более высокий редокс-потенциал. Одновременно, с ростом числа атомов V в ГПА растет протонакцепторная способность ГПА за счет протонирования мостиков V-O-V, вследствие чего изомеры с соседним расположением атомов V(V) протонируются в большей степени, чем изомеры с изолированными атомами V(V) [4].

Окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  P-W-V анионами протекает через промежуточное образование комплекса ГПА с окисляемыми частицами. С одноэлектронными восстановителями,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{VO}^{2+}$ , реакция протекает быстро, по механизму переноса электрона, наблюдается качественное соответствие между изменением редокс-потенциала и константы скорости лимитирующей стадии окисления. Окисление молекул  $\text{H}_2\text{S}$  протекает в комплексе с ГПА по механизму переноса атома H в лимитирующей стадии, т.к. константа скорости растет с увеличением протонакцепторной способности ГПА [5].

Стадией, общей для всех каталитических процессов окисления, является реокисление восстановленных форм ГПА молекулярным кислородом. Кинетические данные по окислению восстановленных форм Р-Мо-V ГПС и теоретические оценки привели к выводу о четырехэлектронном восстановлении молекулы  $O_2$  в комплексе с ГПА. Такой механизм подтвержден сравнением скоростей окисления Р-W-V ГПА с разным числом ионов V(IV).  $PW_{11}V^{IV}$  и  $PW_{10}V^{IV}_2$  не окисляются кислородом. Скорость окисления  $PW_8V_4$  много больше скорости окисления  $PW_9V_3$ . Порядок реакции по ГПА равен 1 для  $PW_8V_4$  и 2 для  $PW_9V_3$ . То есть для быстрого восстановления  $O_2$  необходимо присутствие не менее 4 ионов V(IV) в ГПА. Присоединение к ГПА  $PW_{11}V$  и  $PW_{10}V_2$  ионов V(IV) в составе полиядерных гидроксидных фрагментов приводит к быстрому их окислению по четырехэлектронному механизму [4].

Таким образом, число и взаимное расположение ионов ванадия в ГПА определяет их реакционную способность по отношению к окисляемому веществу и молекулам  $O_2$ . Механизм процессов разнообразен. Большинство этих реакций протекает через промежуточное комплексообразование реагентов. Окисление ионов металлов происходит по механизму переноса электрона. ГПА определенного строения обладают также дегидрирующей способностью по отношению к субстрату благодаря своим протоноакцепторным свойствам. Многоэлектронные редокс-процессы также легко реализуются с участием ГПА при наличии в их составе достаточного числа атомов V.

#### Литература:

1. Максимовская Р.И., Федотов М.А., Кузнецова Л.И., Мاستихин В.М., Матвеев К.И. Докл. АН СССР, 1975, т.223, № 2, с.385-388.
2. Кузнецова Л.И., Юрченко Э.Н., Максимовская Р.И., Кирик Н.П., Матвеев К.И. Коорд. химия, 1977, т.3, № 1, с.51-58.
3. Кузнецова Л.И., Бердников В.М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 8, с.1693-1701.
4. Kuznetsova L.I., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I. Inorg. Chim. Acta, 1986, v.121, p.137-145.
5. Kuznetsova L.I., Chernyshova Yu.V., Maksimovskaya R.I. Inorg. Chim. Acta, 1990, v.167, p.223-231.

## 1.52. РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СТРУКТУРНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

*к.х.н. Садыков В.А.*

Структурная чувствительность каталитических реакций, в наиболее общем виде определяемая как зависимость каталитических свойств веществ одного и того же химического и фазового состава от атомной структуры поверхности, является одной из важнейших фундаментальных проблем гетерогенного катализа. Нами раскрыта взаимосвязь структурной чувствительности реакций окисления СО и углеводородов и дефектной структуры/морфологии частиц оксидов переходных металлов.

**Генезис реальной структуры оксидов.** Для дисперсных оксидов марганца, меди, кобальта, железа, никеля установлены основные типы точечных и протяженных дефектов в зависимости от условий синтеза и оценены их плотности. Для низкотемпературных систем доминируют протяженные дефекты (двойники, дефекты упаковки, дислокации), генерированные в процессе топотактической трансформации фаз – предшественников. Для среднетемпературных систем доминируют протяженные дефекты, генерированные за счет спекания, рекристаллизации и отжига микропор, обратимых фазовых переходов. Для высокотемпературных систем преобладают поверхностные и приповерхностные протяженные дефекты (ступеньки, возникающие за счет реконструкции открытых граней; поверхностные микрофазы измененного состава). Отличительной особенностью структуры объемных протяженных дефектов является наличие катионов в межузельных позициях, которые могут образовывать связи металл – металл с регулярными катионами.

**Реальная структура поверхности.** Предложены модели атомной структуры поверхностных граней, адекватно описывающие спектральные данные по природе координационно-ненасыщенных центров и энергетике поверхностного кислорода. Наиболее развитые плотноупакованные грани стехиометрических оксидов покрыты прочносвязанными малореакционноспособными мостиковыми формами кислорода. Центры для адсорбции кислорода в терминальной М-О форме со средней прочностью связи и умеренной реакционной способностью локализованы либо на менее развитых ступенчатых высокоиндексных гранях, либо возникают за счет генерирования катионных вакансий при изменении стехиометрии плотноупакованных граней. Слабосвязанный терминальный кислород с высокой реакционной способностью локализован на кластерированных дефектных центрах, расположенных в окрестности поверхностных ступенек, в том числе в местах выхода протяженных дефектов. Пониженная прочность связи кислорода, локализованного на таких центрах, объясняется релаксацией координационной сферы катионов, влияющей на энергетiku суммарного процесса отрыва кислорода: образование связи металл-металл между узельными и межузельными катионами, входящими в состав активного центра, а также разворотом или наклоном координационных полиэдров.

**Природа структурной чувствительности реакций каталитического окисления на дисперсных оксидах.** Показано, что для большинства дисперсных поверхностно-чистых оксидов переходных металлов удельная каталитическая активность образцов одной и той же фазы в реакциях окисления СО, бутана и бутилена, определенная в условиях мягкого воздействия реакционной среды на катализатор, изменяется в широких (1-2 порядка) пределах, коррелируясь с плотностью кластерных дефектных центров поверхности. Таким образом, для данных систем структурная чувствительность реакций каталитического окисления объясняется, в первую очередь, атомной структурой наиболее развитых плотноупакованных граней, регулярные центры на которых блокированы прочносвязанным кислородом и реакционноспособны только дефектные центры, концентрация которых мала и изменяется в широких

пределах. Для шпинельных оксидов марганца и железа с широкой областью гомогенности удельная стационарная каталитическая активность не зависит от предистории образцов. Это объяснено большим количеством поверхностного кислорода с умеренной прочностью связи, содержание которого однозначно определяется концентрацией катионных вакансий на поверхности, т. е. стехиометрией образца, зависящей только от давления кислорода в газовой фазе и не зависящей от предистории.

**Дефектная структура оксидов и воздействие реакционной среды на катализатор.** Основным параметром, определяющим стабильность генетической дефектной структуры при контакте оксидов с реакционной средой является прочность кристаллической решетки, изменяющаяся симбатно с таким параметром как энергия связи металл-кислород. Для оксидов марганца и меди, имеющих наименьшее значение данного параметра, длительное воздействие реакционной смеси при повышенных температурах приводит к полной перестройке всех исходных фаз оксидов одного и того же металла в одну стационарную, каталитические свойства которой не зависят от предистории. Таким образом, для данных оксидных систем достаточная гибкость объемной/поверхностной структуры приводит к примерному постоянству стационарной удельной каталитической активности. Для других оксидов, имеющих большую прочность решетки, различия в удельной каталитической активности и дефектной структуре разных образцов одной и той же фазы сохраняются даже при длительном контакте с реакционной средой при повышенных температурах. Для таких систем обнаружена и исследована частичная гибкость поверхности, характеризуемая обратимым изменением числа и свойств активных центров в зависимости от температуры и состава реакционной смеси. Данное явление связано с преимущественным удалением кислорода из поверхностного слоя в окрестности кластерных дефектных центров, размеры которых и степень кластерирования изменяются по мере восстановления поверхности. Это приводит к зависимости механизма реакций каталитического окисления от средней стехиометрии поверхности, а также к различию кинетических параметров, определенных при постоянном и стационарном составе поверхности.

#### Литература:

1. Sadykov V.A., Tikhov S.F., Kryukova G.N., Popovskii V.V., Bulgakov N.N., Kolomiichuk V.N. J. Solid State Chem., 1988, v.74, p.200.
2. Sadykov V.A., Isupova L.A., Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Litvak G.S., Burgina E.B., Kustova G.N., Kolomiichuk V.N., Ivanov V.P., Paukshtis E.A., Golovin A.V., Avvakumov E.G. J. Solid State Chem., 1996, v.123, p.191-202.
3. Tikhov S.F., Sadykov V.A., Kryukova G.N., Paukshtis E.A., Popovskii V.V., Starostina T.G., Anufrienko V.F., Razdobaro V.A., Bulgakov N.N., Kalinkin A.V. J. Catal. 1992, v.134, p.506-524.
4. Sadykov V.A., Tikhov S.F. J. Catal., 1997, v.165, p.279-283.
5. Sadykov V.A., Tikhov S.F., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Veniaminov S.A., Kolomiichuk V.N., Bulgakov N.N., Isupova L.A., Paukshtis E.A., Zaikovskii V.I., Kustova G.N., Burgina L.B. «Studies in

Surface Science and Catalysis», v.110 (Proc., 3<sup>rd</sup> World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney, J.E. Lyons, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1997, p.1155-1164.

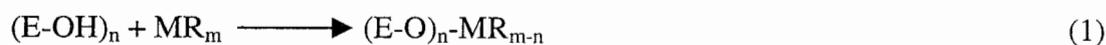
### 1.53. РАЗВИТИЕ КОНЦЕПЦИИ О ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАК ПОВЕРХНОСТНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*д.х.н. Ермаков Ю.И., д.х.н. Захаров В.А.*

Исследованы процессы формирования активных центров в нанесенных окиснохромовых катализаторах полимеризации этилена. Впервые сформулированы представления о формировании активного компонента окиснохромового катализатора (ОХК) в виде поверхностных хроматов и бихроматов, образующихся за счет взаимодействия хромового ангидрида с гидроксильными группами оксидного носителя ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Получены экспериментальные данные об образовании активных центров ОХК при взаимодействии активного компонента с реакционной средой. Установлено, что при взаимодействии активного компонента ОХК с оксидом углерода образуются поверхностные координационно-ненасыщенные соединения Cr(II) и Cr(III), которые являются предшественниками активных центров в этих системах. Активные центры – поверхностные хроморганические соединения – образуются при взаимодействии этих предшественников с этиленом. Исходя из этих результатов, сформулированы следующие положения:

- 1) формирование активного компонента ОХК необходимо проводить в условиях, обеспечивающих максимальный выход поверхностных хроматов и бихроматов и максимально полное удаление поверхностных гидроксидов силикагеля;
- 2) восстановительная активация ОХК проводится в контролируемых условиях, исключающих образование фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и обеспечивающих максимальный выход поверхностных соединений Cr(II) и Cr(III).

На основе представлений, развитых для окиснохромового катализатора о формировании активных центров как поверхностных металлоорганических соединений, предложен новый подход к приготовлению нанесенных катализаторов полимеризации, основанный на целенаправленном синтезе поверхностных металлоорганических соединений за счет взаимодействия органических соединений переходных металлов с гидроксильными группами оксидного носителя (1968г.):



(E= Si или Al; n=1÷3; m=3,4; M=Cr, Ti, Zr, Na; R=C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, BH<sub>4</sub> и др.)

Этот подход был также плодотворно использован для синтеза разнообразных нанесенных катализаторов реакций гидрирования, гидрогенолиза, метатезиса и ряда других каталитических реакций. В этом случае поверхностные металлоорганические соединения, получаемые по реакции (1), служат предшественниками при

целенаправленном формировании активного компонента заданного состава и требуемой дисперсности.

Проведенные систематические исследования процессов формирования и состава нанесенных катализаторов полимеризации этилена позволили сформулировать следующие положения.

- 1) Состав поверхностных соединений, получаемых по реакции (1), можно регулировать в широких пределах за счет варьирования природы носителя, концентрации и типа поверхностных гидроксильных групп и состава соединения переходного металла; в то же время состав поверхностных соединений не является однородным и на поверхности, как правило, существует несколько типов поверхностных соединений. Неоднородность поверхностных соединений приводит к образованию полиэтилена с широким молекулярномассовым распределением.
- 2) В случае катализаторов, получаемых на носителе – силикагеле, для более полного превращения поверхностных металлоорганических соединений в активные центры необходимо использовать дополнительные активирующие обработки, приводящие или к удалению части органических лигандов, или превращению поверхностных органических соединений в поверхностные гидридные соединения. Показано, что для большинства систем оптимальный маршрут формирования активных центров протекает через образование поверхностных гидридных соединений, которые легко алкилируются этиленом в реакционной среде. С использованием современных физических методов идентифицированы и охарактеризованы поверхностные гидридные соединения  $M(IV)$  и  $M(III)$  ( $M=Ti, Zr, Hf$ ). Показано, что отличительной особенностью поверхностных гидридных соединений, имеющих концевые связи металл-водород, является уникальное сочетание высокой реакционной способности в реакциях полимеризации и гидрирования олефинов и исключительно высокой термической стабильности.
- 3) Реакционная способность активных центров в реакциях роста и ограничения роста полимерной цепи определяется природой носителя, степенью окисления переходного металла, соотношением числа органических и неорганических лигандов в активном центре и природой неорганических лигандов. С учетом двух последних факторов наиболее эффективное регулирование молекулярной массы полиэтилена достигается при использовании в нанесенных катализаторах галоидзамещенных комплексов циркония состава  $ZrR_4X_{4-n}$  ( $x=Cl, Br, I; n=1,2$ ).

Нанесенные металлоорганические катализаторы явились удобными модельными системами, для которых впервые с применением физических методов (ИКС, ЯМР, ЭПР), удалось охарактеризовать промежуточные соединения и активные центры, проследить за протеканием отдельных стадий процесса полимеризации и получить прямые экспериментальные доказательства координации олефина перед актами его внедрения по связям металл-водород металл-алкил.

## Литература:

1. Каракчиев Л.Г., Ермаков Ю.И., Коловертнов Г.Д. Кинетика и катализ, 1967, т.8, с.188-193.
2. Ермаков Ю.И., Лазуткин А.М., Демин Э.А., Захаров В.А., Грабовский Ю.П. Кинетика и катализ, 1972, т.13, с.1422-1431.
3. Zakharov V.A., Dudchenko V.K., Paukshtis E.A., Karachiev L.G., Yermakov Yu.I. J. Molec. Catal., 1977, v. 2, p.421-435.
4. Yermakov Yu.I., Zakharov V.A. Adv. Catal., 1975, v. 24, p.173-219.
5. Yermakov Yu.I., Zakharov V.A., Kuznetsov B.N. Catalysis by Supported Metal Complexes, Elsevier, Amsterdam, 1981, 522p.

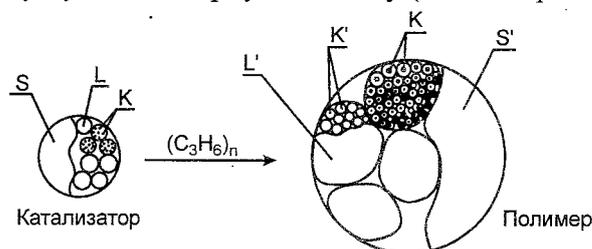
### 1.54. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦЫ ПОЛИМЕРА НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*д.х.н. Ермаков Ю.И., к.х.н. Букатов Г.Д., д.х.н. Захаров В.А.*

Для случая полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе впервые показано, что полимерные микрочастицы образуются на поверхности микрочастиц катализатора (К) размером 10-30 нм, составляющих макрочастицу (S) катализатора (рис.). Проведенные расчеты процесса диффузии этилена через слой полимера к поверхности катализатора показали, что на уровне отдельно растущей микрочастицы полимера диффузионные ограничения не играют существенной роли.

В дальнейшем были проведены систематические исследования морфологии частиц полиэтилена и полипропилена, образующихся на катализаторах, отличающихся химическим составом, пористой структурой, формой и размером макрочастиц. Установлено, что в зависимости от пористой структуры и прочности катализатора возможны следующие случаи формирования полимерной частицы.

- 1) Частица катализатора разрушается растущим полимером на отдельные микрочастицы или более крупные субчастицы.
- 2) В частице катализатора происходит закупорка пор растущим полимером, что приводит к резкому снижению активности.
- 3) Полимерная оболочка, образующаяся на микрочастицах катализатора (К) «раздвигает» эти микрочастицы. При этом каждый структурный элемент частицы катализатора (микрочастица К, субчастица L и макрочастица S) переходят в процессе полимеризации в соответствующие структурные элементы (К', L', S'), составляющие растущую полимерную частицу (явление репликации, рис.):



Этот случай с выраженным явлением репликации является наиболее важным для каталитической полимеризации олефинов, так как при реализации такого механизма появляется возможность контроля морфологии полимера за счет целенаправленного подбора катализаторов с требуемыми структурными характеристиками. Такой подход был успешно использован нами при разработке катализаторов для различных технологий производства полиолефинов.

Экспериментальные данные о морфологии полимерных частиц послужили также основой для выбора моделей, принятых при анализе методами математического моделирования процессов массопереноса при полимеризации этилена на высокоактивных нанесенных катализаторах. Результаты проведенных расчетов показывают, что диффузионные ограничения могут проявляться в первую очередь на начальном этапе полимеризации; с увеличением выхода полимера влияние диффузии на скорость полимеризации резко снижается из-за уменьшения концентрации катализатора в растущей полимерной частице. Вероятность диффузионных ограничений определяется размером макрочастиц и субчастиц катализатора и пористой структурой полимера.

#### Литература:

1. Ермаков Ю.И. «Окиснохромовые катализаторы глубокой полимеризации». Новосибирск: Наука, 1969, 148 с.
2. Букатов Г.Д., Зайковский В.И., Захаров В.А., Крюкова В.А., Фенелонов В.Б. Высокомол. соед. А, 1982, т. 24, с.542-551.
3. Скоморохов В.Б., Захаров В.А., Букатов Г.Д., Кириллов В.А., Крюкова Г.Н. Высокомол. соед. А, 1987, т.29, с.882-887.
4. Скоморохов В.Б., Захаров В.А., Кириллов В.А., Букатов Г.Д. Высокомол. соед. А, 1989, т.31, с.1295-1302.

### 1.55. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ О ЧИСЛЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ, КОНСТАНТАХ СКОРОСТЕЙ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

*д.х.н. Захаров В.А., д.х.н. Ермаков Ю.И.,  
к.х.н. Букатов Г.Д., к.х.н. Захаров И.И.*

Предложен и развит новый радиохимический метод определения числа активных центров при каталитической полимеризации олефинов, основанный на использовании в качестве селективного ингибитора радиоактивной окиси углерода, взаимодействующей со связью металл-полимер в активном центре катализатора



С использованием этого метода определено число активных центров (АЦ) и по этим данным рассчитаны константы скорости роста ( $K_p$ ) при полимеризации олефинов для разнообразных каталитических систем (традиционные катализаторы Циглера-Натта, нанесенные катализаторы циглеровского типа, окиснохромовые катализаторы, нанесенные металлоорганические катализаторы).

Данные о числе АЦ и величинах  $K_p$  послужили основой для анализа кинетики и механизма каталитической полимеризации олефинов и выявления связей между условиями приготовления и составом катализаторов и их активностью, а также выводов о роли отдельных компонентов каталитических систем в формировании активных центров и факторах, определяющих их реакционную способность.

Отметим некоторые положения, вытекающие из полученных экспериментальных данных.

- 1) Число активных центров для циглеровских катализаторов на основе хлоридов титана составляет небольшую долю от общего числа поверхностных ионов титана, что соответствует схеме их образования из поверхностных соединений титана с хлорной вакансией. Этот вывод согласуется также с установленной нами корреляцией между активностью катализаторов на основе  $TiCl_3$  и их дефектностью, определяемой из рентгенографических данных.
- 2) Аллюминийорганический катализатор (АОС) не влияет на величину  $K_p$ , что соответствует монометаллическому составу активного центра. В то же время природа АОС и условия взаимодействия АОС с хлоридом титана определяют общее число АЦ и соотношение АЦ с различной стереоспецифичностью.
- 3) В случае полимеризации пропилена, АЦ может переходить во временно неактивное состояние вследствие вторичного (2-1) присоединения пропилена. Реактивация этих центров происходит при взаимодействии активного центра с водородом с образованием гидридного соединения (активирующий «водородный» эффект). Учет этого эффекта является принципиально важным при оценке величины  $K_p$  в случае полимеризации  $\alpha$ -олефинов.
- 4) Получены экспериментальные доказательства наличия вакансии у иона переходного металла в активном центре, что необходимо для реализации двухстадийного механизма реакции роста полимерной цепи (координация олефина и внедрение координированного олефина).
- 5) Двухстадийный механизм реакции роста с участием соединения переходного металла характеризуется исключительно высокими значениями константы скорости роста ( $1 \cdot 10^3$ - $1.5 \cdot 10^4$  л/моль·с,  $70^\circ C$ ); энергия активации реакции роста при полимеризации этилена составляет 3-5 ккал/моль. Эти величины близки к известным для радикальной полимеризации этилена.

С использованием полуэмпирических расчетных методов проанализирован механизм реакции присоединения этилена по связи металл – алкил для различных моделей АЦ. Результаты расчетов позволили сформулировать следующие выводы.

- 1) Низкая энергия активации в реакции внедрения этилена, соответствующая экспериментальным данным, достигается только в рамках двухстадийной схемы, включающей предварительную координацию мономера на ионе металла в АЦ.
- 2) Природа энергии активации на стадии координации связана с перестройкой структуры АЦ, а на стадии внедрения координированного мономера с разрывом двойной связи олефина.
- 3) Растущая полимерная цепь выступает в качестве алкильного лиганда, пространственное положение которого меняется в процесс полимеризации и влияет на стереорегулирующую способность АЦ.
- 4) Показана общность механизма присоединения этилена по связям Al-R и Ti-R; количественные различия в величинах энергий активации для АЦ, включающих переходной (Ti) и непереходной (Al) объяснены относительным вкладом S-орбиталей в образование переходного состояния.

#### Литература:

1. Ermakov Yu.I., Zakharov V.A. «Coordination Polymerization», Ed. by J.C.W. Chien, 1975, Academic Press, New York, p. 91-133.
2. Захаров В.А., Букатов Г.Д., Ермаков Ю.И. Успехи химии, 1975, т.49, с.2213-2240.
3. Zakharov I.I., Zakharov V.A. J. Molec. Catal., 1982, v.14, p.171-184.
4. Zakharov V.A., Bukatov G.D., Ermakov Yu.I. Adv. Polym. Sci., 1983, v.51, p.63-100.
5. Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A. Macromol. Chem. Phys., 1995, v.196, p.1751-1759.

### 1.56. ПРИНЦИПЫ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

*д.х.н. Машикина А.В.*

Подбор катализаторов для синтеза и превращений органических соединений серы затруднен. Это связано со специфическими свойствами последних, обуславливающими особый характер превращений и, главное, часто нежелательное влияние на свойства катализаторов.

Основные положения развиваемого теоретического подхода к подбору катализаторов для реакций с участием сернистых веществ заключаются в следующем.

Катализ – явление химическое, при котором важным фактором, определяющим активность, является локализованное взаимодействие реагентов с индивидуальным атомом или ионом катализатора. При этом как и для соединений, не содержащих серу, в окислительно-восстановительных реакциях с участием органических соединений серы под действием веществ, обладающих свободными или легко возбудимыми электронами (оксиды, металлы, комплексы, сульфиды) происходят электронные переходы между катализатором и реагентами. В элементарном акте гетеролитической

реакции в присутствии катализаторов, содержащих протонные, основные или апротонные центры, происходит перенос протона или образование гетерополярных донорно-акцепторных связей. Важную роль в катализе реакций органических соединений серы играет наличие в субстрате гетероатома с неподеленными парами электронов, участвующими в комплексообразовании. Это приводит к активации гетероатома и ослаблению соседних с ним связей. Реагирующие вещества в процессе промежуточного взаимодействия с катализатором образуют комплекс, который по составу и строению часто сходен с обычным комплексом.

Строение комплекса, характер перераспределения в нем электронной плотности, степень переноса заряда во многом определяют направление каталитической реакции. В первую очередь изменяется реакционная способность атомов, непосредственно связанных координационной связью или соседних с ней. Качественная оценка возможности координации и прочности образуемого комплекса основывается на теоретических представлениях о химических связях в комплексе и при учете того, что в ряде случаев существует корреляция между устойчивостью комплекса и потенциалами ионизации, электропроводностью, сродством к электрону, поляризуемостью центрального иона и лигандов.

При взаимодействии с катализаторами органические сульфиды и сероводород наиболее часто образуют комплекс с переносом заряда от атома серы к катализатору. Комплексообразование с участием атома серы приводит к активации этого атома, повышению его способности к взаимодействию с нуклеофильными агентами. Сульфоксиды и тиофены координируются с участием атома серы, но могут образовывать связи с участием атомов С, Н, О; для насыщенных сульфонов последние формы являются единственно возможными. Ненасыщенные сульфоны и тиофены могут координироваться с металлами, их комплексами и сульфидами с участием связей  $C=S$ .

При большой интенсивности взаимодействия катализаторов с сернистыми веществами становится вероятным разрыв связей в молекуле с элиминированием серы и образованием продуктов деструкции. Это может явиться причиной изменения начальных свойств катализатора и его дезактивации. Металлы VIII группы и некоторые их комплексы устойчивы в низкотемпературном гидрировании соединений серы в высшей степени окисления. Комплексы и оксиды переходных металлов стабильны в реакциях низкотемпературного парциального окисления. Катализаторы кислотно-основного типа пригодны для использования в ряде гетеролитических процессов. Для реакций, протекающих при высокой температуре в инертной среде или в атмосфере водорода, устойчивы только сульфиды металлов.

Указанные представления оказались полезными для реализации некоторых возможных, но неизвестных ранее каталитических реакций с участием соединений серы, и понимания механизма известных реакций. Среди них окислительно-восстановительные реакции (гетероциклизация соединений серы в тиофены,

дегидрирование тиоланов и алкилтиофенов, насыщение водородом кратных связей тиофенов и ненасыщенных сульфонов, восстановление сульфоланиловых эфиров, окисление сульфидов в сульфоксиды и сульфоны) и кислотно-основные реакции (дезалкилирование алкилтиофенов, превращение дисульфидов в тиолы и сульфиды, диспропорционирование алкантилов, тиолирование спиртов и эфиров с образованием тиолов и сульфидов). Формулирование общих принципов подбора катализаторов и установление критериев сероустойчивости контактов способствовало созданию эффективных катализаторов и новых каталитических процессов синтеза органических соединений серы.

#### Литература:

1. Машкина А.В. «Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы». Новосибирск: Наука, 1977, 341 с.
2. Mashkina A.V. «Catalytic synthesis of sulfides, sulfoxides and sulfones». Sulfur Reports, 1991, v.10, № 4, p.279-388.
3. Mashkina A.V. «Catalytic Synthesis of Organosulfur Compounds». N.Y.-L. Ellis Horwood, 1990, p.173-193.
4. Машкина А.В. Успехи химии, 1995, т.64, № 12, с.1110-1126.
5. Машкина А.В. Хим. пром., 1996, № 3, с.16-20.

### 1.57. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ТИОЛИРОВАНИЕ СПИРТОВ И ЭФИРОВ

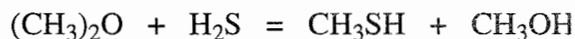
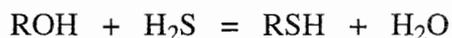
*д.х.н. Машкина А.В.*

Исследованы закономерности гетерогенных реакций замещения атома кислорода на серу в спиртах и эфирах с образованием алкантиолов и сульфидов.

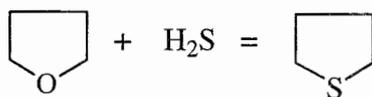
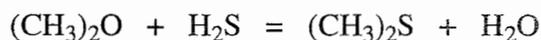
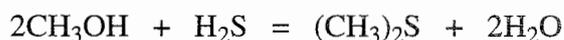
Установлена важность для активности и селективности катализаторов тиолирования кислотно-основных свойств поверхности, количественная характеристика которых проведена с помощью метода ИКС по адсорбции молекул-зондов.

В реакции тиолирования спиртов и эфиров катализаторы со слабыми протонными центрами ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  и др.) из-за затруднения в активации реагентов проявляют низкую активность в образовании алкантиолов и сульфидов. Лучшие показатели имеют катализаторы с сильными протонными центрами (например, гетерополикислоты), легко активирующие субстрат, или же имеющие слабые льюисовские кислотные и основные центры (например, цеолит NaX, MgO, оксиды Cr, Mo, W), способные к активации сероводорода. Наиболее эффективны катализаторы, содержащие парные кислотно-основные центры. Установлено, что на этих катализаторах скорость общего превращения субстрата в расчете на один льюисовский кислотный центр растет с увеличением силы этих центров.

В тиолировании спиртов с радикалами  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  и диметилового эфира до алкантиолов



наибольшей селективностью обладают катализаторы, содержащие на поверхности пару «слабые льюисовские кислотные центры – сильные основные центры». Катализаторы, имеющие пару «сильные льюисовские кислотные центры – основные центры умеренной силы» активны и селективны в образовании сульфидов из метанола, диметилового эфира и тетрагидрофурана.



На основании результатов по определению активности и селективности катализаторов различного состава и данных адсорбционных исследований с использованием методов ИКС и ЯМР сделано заключение о механизме тиолирования на катализаторах с парными кислотно-основными центрами. При взаимодействии метанола или диметилового эфира с катализатором происходит их диссоциативная хемосорбция и поверхность метоксилируется. Взаимодействие хемосорбированного сероводорода с метокси-группами приводит к образованию метантиола.  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы реагируют с метантиолом, ассоциативно адсорбированном на основных центрах поверхности, давая диметилсульфид. Для достижения высокой скорости реакции необходимо, чтобы прочность связи метантиола с поверхностью была оптимальной.

Механизм тиолирования высших спиртов такой же, как и метанола. Но реакция образования алкантиола осложняется побочными процессами. Их протекание связано с тем, что возникающие при взаимодействии алкокси-групп с сероводородом алкантиолы и диалкилсульфиды, являясь более сильными основаниями, чем исходные реагенты, преимущественно адсорбируются на активных центрах, разлагаясь при этом с образованием алкилтиогрупп ( $\text{RS}$ ),  $\beta$ -атом водорода которых образует дополнительную связь с основным атомом кислорода поверхности. В результате разложения этого двухточечного комплекса происходит элиминирование алкена.

Сходный механизм установлен и для превращения тетрагидрофурана в тиолан. При хемосорбции тетрагидрофурана на кислотно-основных центрах первоначально образуется оксониевый комплекс, который затем диссоциирует с разрушением одной связи  $\text{C-O}$  с образованием алкоксиподобной структуры. В результате взаимодействия данной структуры с поверхностными  $\text{HS-}$  и  $\text{OH-}$  группами, возникшими при диссоциативной хемосорбции сероводорода, образуется тиолан.

Кинетические исследования подтвердили справедливость этих заключений. С учетом предложенного механизма построены кинетические модели, полученные кинетические уравнения удовлетворительно описывают процессы.

#### Литература:

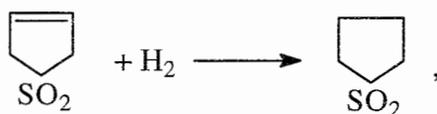
1. Машкина А.В. Успехи химии, 1995, т.64, № 12, с.1210-1226.
2. Mashkina A.V. Sulfur Reports. 1991, v.10, № 4, p.279-388.
3. Машкина А.В., Мاستихин В.М., Машкин В.Ю., Носов А.В., Куденков В.М. Кинетика и катализ, 1993, т.34, № 5, с.880-886.
4. Машкина А.В., Куденков В.М., Паукштис Е.А., Машкин В.Ю. Кинетика и катализ, 1992, т.33, № 5-6, с.1128-1134.
5. Mashkina A.V., Mastikhin V.M., Paukshitis E.A., Mashkin V.Yu., Nosov A.V., Desyatov I.V. Appl. Catal. A: General, 1994, v.116, p.95-108.

### 1.58. СЕРОУСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

*к.х.н. Кулишкин Н.Т., д.х.н. Машкина А.В.*

Металлические катализаторы, применяемые в процессах низкотемпературного гидрирования ненасыщенных веществ, дезактивируются в присутствии соединений серы. Это связано с их хемосорбцией на металле с участием неподеленных пар электронов серы или же с химическим взаимодействием с активным компонентом. Наиболее верные заключения о сероустойчивости катализаторов можно сделать сопоставляя их активность, отнесенную к единице поверхности металла, с концентрацией яда в растворе или с количеством образующегося продукта при последовательном введении нескольких порций субстрата в гидрируемый раствор, состав которого поддерживается постоянным.

Влияние соединений, содержащих серу различной валентности, на сероустойчивость металлов VIII группы, выяснено на примере жидкофазного гидрирования 3-тиолен-1.1-диоксида



который содержит шестивалентную, а побочные продукты его гидрирования – четырех- и двухвалентную серу.

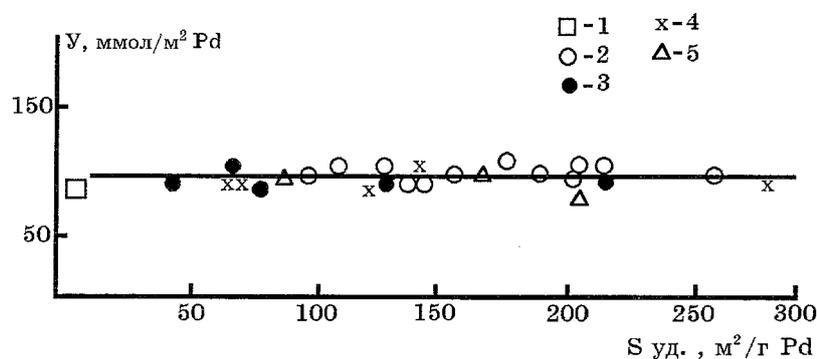
Шестивалентная сера 3-тиолен-1.1-диоксида не взаимодействует с металлом и это обеспечивает относительно высокую его устойчивость в гидрировании. При температуре ниже 30°C изменение давления водорода, природы растворителя и содержания в нем субстрата не влияет на устойчивость катализатора, но с повышением

температуры устойчивость падает. Это связано с образованием ядов, возникших при разложении 3-тиолен-1.1-диоксида. Оно является следствием хемосорбции с участием атома кислорода  $\text{SO}_2$ -группы,  $\alpha$ -атома водорода кольца, а также образования  $\alpha_{\pi} - \alpha_{\pi}$  - связи,  $\text{M} \rightarrow \text{S} \langle$ . При разложении 3-тиолен-1.1-диоксида выделяются диоксид серы и бутadiен-1.3, их дальнейшее превращение приводит к образованию соединений двухвалентной серы – сероводорода, меркаптана, сульфидов, который являются контактными ядами.

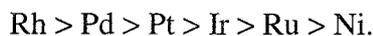
По токсичности соединения двухвалентной серы располагаются в последовательности, соответствующей изменению электронодонорной способности входящих в их состав серы. Установлена линейная зависимость между индуктивными константами Тафта и токсичностью органических сульфидов, что указывает на образование поверхностного донорно-акцепторного комплекса  $\text{M} \leftarrow \text{:S} \langle$ .

При хемосорбции диоксида серы на металле образуется поверхностный комплекс состава 1:1 без разрушения исходной структуры.  $\text{SO}_2$  является сильным  $\pi$ -акцептором электронов и под его влиянием снижается дативная способность металла, обеспечивающая активацию кратной связи сульфона. Сероводород прочно хемосорбируется на металле, образуя поверхностный сульфид металла, что затрудняет активацию субстрата.

Устойчивость единицы массы катализатора в процессе гидрирования 3-тиолен-1.1-диоксида, чистого или с добавками к нему сернистых ядов, зависит от дисперсности металла. Последнюю можно регулировать изменяя поверхностную концентрацию металла, природу носителя, состав пропиточного раствора, применяя химическую обработку образцов перед восстановлением, вводя добавки других металлов. Установлено постоянство удельной устойчивости катализаторов с разной дисперсностью металла (см., например, рисунок).



Для всех катализаторов на основе металлов VIII группы найдено, что факторы, обеспечивающие увеличение активности, способствуют и повышению сероустойчивости. По устойчивости в расчете на 1 м<sup>2</sup> металла они располагаются в такой же последовательности, как и по удельной каталитической активности:



Устойчивость катализатора зависит от соотношения скоростей гидрирования 3-тиолен-1.1-диоксида ( $W_r$ ) и дезактивации образца ( $W_{\text{дез.}}$ ). Последняя связана с количеством яда, содержащегося в субстрате ( $C_{\text{яд}}$ ), скоростью образования яда в процессе ( $W_{\text{яд}}$ ) и скоростью его адсорбции ( $W_{\text{адс}}$ )

$$\gamma = \frac{W_r}{W_{\text{дез.}}} = \frac{W_r}{C_{\text{яд}} \cdot W_{\text{яд}} \cdot W_{\text{адс.}}}$$

На разных катализаторах наблюдаются близкие скорости разложения субстрата, а также близкие скорости адсорбции яда на металле. Поэтому, чем более активен катализатор в реакции гидрирования, тем он устойчивее работает в процессе. Такие же закономерности наблюдались и для некоторых других процессов с участием соединений серы.

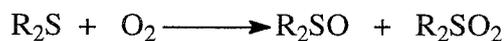
#### Литературы:

1. Машкина А.В., Кулишкин Н.Т., Корнилова В.П. Кинетика и катализ, 1975, т.16, № 3, с.697-704.
2. Kulishkin N.T., Mashkina A.V. React. Kinet. Catal. Lett., 1991, v.45, № 1, p.41-47.
3. Kulishkin N.T., Mashkina A.V. React. Kinet. Catal. Lett., 1997, v.61, № 1, p.133-138.
4. Машкина А.В. Успехи химии, 1997, т.66, № 5, с.463-488.
5. Машкина А.В. В кн.: «Проблемы дезактивации катализаторов». Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1985, с.21-38.

### 1.59. ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

*д.х.н. Машкина А.В., к.х.н. Авдеева Л.Б., к.х.н. Маковеев П.С.*

Установлена возможность осуществления в присутствии оксидов и комплексов переходных металлов реакции окисления сульфидов молекулярным кислородом в сульфоксиды и сульфоны.

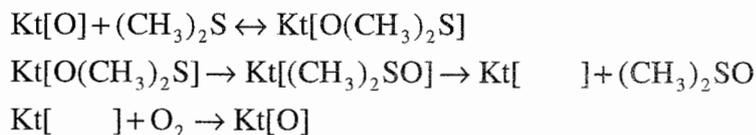


Возможность протекания этой реакции связана с тем, что при взаимодействии органического сульфида с катализатором возникает донорно-акцепторный комплекс с участием неподеленных пар электронов серы и катиона,  $R_2S: \rightarrow M$ . Это приводит к активации молекулы сульфида и он может взаимодействовать с нуклеофилом, в частности, с кислородом, активированным вследствие связывания с катионом металла или присоединения к координированному сульфиду с образованием пероксидного кислорода. Взаимодействие активированных реагентов приводит к сульфоксиду и сульфону, а также к продуктам глубокого окисления.

При большой интенсивности взаимодействия сульфида с катализатором происходит распад по связи C-S. Образующиеся осколочные фрагменты реагируют с кислородом,

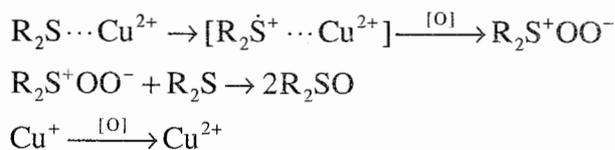
приводя к продуктам глубокого окисления, таким, как диоксид серы и алкансульфоуксиды, которые являются ядами для катализаторов, так как образуют с ними сульфаты и сульфонаты, не способные активировать кислород. Преимущественное образование продуктов мягкого или глубокого окисления зависит от степени активации сульфида, которая в свою очередь определяется донорной способностью атома серы сульфида и акцепторной способностью катиона. Поэтому наблюдается корреляция констант скоростей окисления различных сульфидов (диалкил-, алкил-арил, диарилсульфидов и тиоланов) на одном и том же катализаторе с индуктивными константами Тафта. В случае превращения одного сульфида на разных катализаторах скорость реакций линейно связана с величинами, характеризующими акцепторную способность катиона, например, с потенциалами ионизации катионов, величинами  $e/g$  и др.

Кинетическими и адсорбционными исследованиями установлено, что гетерогенная реакция парциального окисления сульфидов на оксидах металлов протекает через медленную стадию взаимодействия хемосорбированного на катализаторе сульфида с поверхностным кислородом и быструю стадию реокисления восстановленного катализатора. Например:



Стадии адсорбции сульфида на восстановленных участках поверхности и адсорбция-десорбция продуктов реакции на поверхности происходят быстро.

Жидкофазное окисление сульфидов кислородом протекает под действием комплексов переходных металлов, например, комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ . Исследованием в системе  $\text{Cu}^{2+}$  – сульфид с использованием методов ЯМР и ЭПР установлено, что при комплексообразовании сульфид входит в экваториальную плоскость комплекса, что приводит к образованию катион-радикала  $\text{R}_2\dot{\text{S}}^+$ . В окислительной среде он превращается в пероксидный радикал, который окисляет вторую молекулу сульфида; восстановленный ион меди реокисляется кислородом:



Сульфоксид может далее окисляться в сульфон.

Установлена возможность осуществления парциального окисления как индивидуальных диалкилсульфидов и тиоланов, так и смеси нефтяных сульфидов – диалкил-, циклоалкил- и алкиларилсульфидов, моно-, би-, три- и тетрацикланов.

**Литература:**

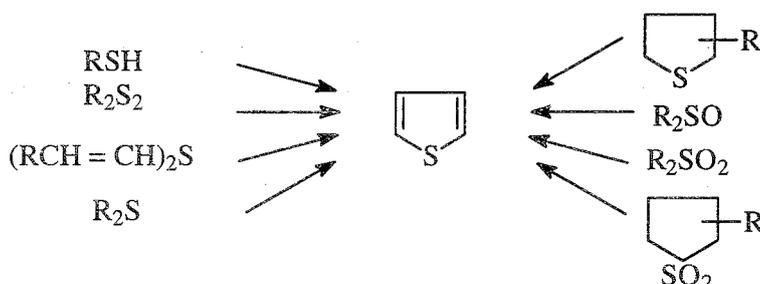
1. Машкина А.В., Авдеева Л.Б. В кн.: «Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах». Химия: Москва, 1964, т. 7, с.37-39.
2. Машкина А.В., Маршнев В.И. Кинетика и катализ, 1968, т.9, № 4, с.831-834.
3. Машкина А.В., Маковеев П.С., Зейф А.П. Кинетика и катализ, 1969, т.10, № 4, с.823-832.
4. Давыдова Е.М., Машкина А.В. Кинетика и катализ, 1971, т.12, № 3, с.652-659.
5. Mashkina A.V. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1990, v.32, № 1-2, p.105-161.

**1.60. ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

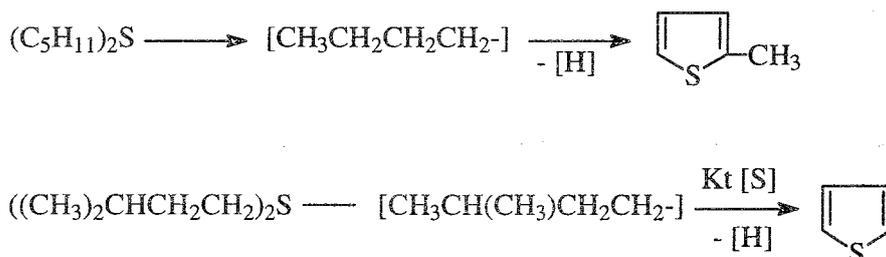
*к.х.н. Сухарева Т.С., д.х.н. Машкина А.В.*

Осуществлено неизвестное ранее превращение в тиофены различных органических соединений серы.

Меркаптаны, дисульфиды, алифатические и циклические сульфиды и их оксиды при повышенной температуре диссоциативно хемосорбируются на поверхности катализаторов. Образовавшиеся при этом углеводородные фрагменты испытывают различные превращения, в том числе дегидрирование и конденсацию с находящимися на поверхности атомами серы, образуя тиофен.



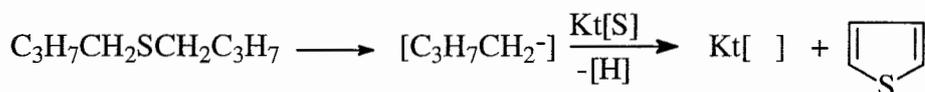
Из алифатических соединений с радикалами C<sub>2</sub> и C<sub>4</sub> получается тиофен, а с радикалами C<sub>5</sub> и выше – гомологи тиофена, строение которых соответствует предположению, что происходит не циклизация исходного соединения, а возникшего из него углеводородного фрагмента, например,



В случае пропускания через сульфидный катализатор бутилена в среде гелия образуется тиофен, но активность катализатора падает с увеличением количества пропущенного бутилена. Введение в систему сероводорода восстанавливает начальную

активность катализатора. Активность катализаторов циклизации тем выше, чем меньше энергия связи серы с поверхностью ( $q_s$ ), оцениваемая величиной обратной температуры, при которой достигается определенная удельная скорость выделения  $H_2S$  при обработке катализатора водородом (рис.)

Исследование превращения различных органических соединений серы в сочетании с кинетическими измерениями позволило сделать вывод, что образование тиофенов происходит через медленную стадию взаимодействия дегидрированных фрагментов с атомами серы на поверхности катализатора и быструю стадию реосернения обедненной серой поверхности, например:



Остальные стадии – адсорбция и десорбция, крекинг и превращения углеводородных фрагментов, протекают с большой скоростью. В процессе циклизации катализаторы дезактивируются вследствие коксообразования и обусловленного им уменьшения реакционной способности поверхностной серы.

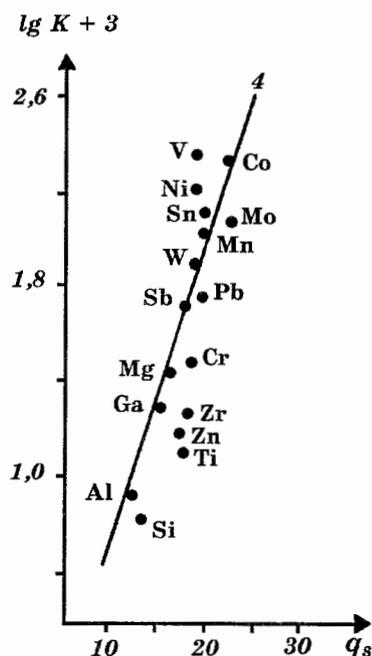
#### Литературы:

1. Машкина А.В., Сухарева Т.С. Кинетика и катализ, 1964, т.5, № 4, с.751-752.
2. Машкина А.В., Сухарева Т.С., Чернов В.И. Кинетика и катализ, 1967, т.7, № I, с.110-114.
3. Сухарева Т.С., Машкина А.В. Кинетика и катализ, 1971, т.12, № 5, с.1332-1334.
4. Сухарева Т.С., Машкина А.В., Шепель Л.В. В сб. «Гетерогенный катализ. Труды 4 Международного симпозиума», Варна, 1979, т.2, с.237-242.
5. Машкина А.В. «Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы», Новосибирск: Наука, 1977.

### 1.61. КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В РАСТВОРАХ

д.х.н. Кундо Н.Н.

Процессы окисления растворов сероводорода и сульфид-ионов широко распространены в природе и используются в промышленности в процессах сероочистки и получения серы. Исследование гомогенных и гетерогенных



катализаторов [1] позволило нам сделать выводы о природе их каталитического действия в реакции окисления  $H_2S$  и меркаптанов, а также выделить следующие классы катализаторов:

- 1) сульфиды металлов с переменной валентностью;
- 2) комплексы переходных металлов, которые не разлагаются под влиянием  $H_2S$ ;
- 3) органические вещества, способные к обратимым redox превращениям.

Большинство соединений тяжелых металлов разрушаются в процессе реакции, образуя сульфиды, в то время как фталоцианиновые комплексы стабильны в присутствии  $H_2S$ . Было обнаружено, что фталоцианиновые комплексы кобальта превосходят по активности все другие известные катализаторы окисления  $H_2S$  и меркаптанов, а также отличаются высокой селективностью в окислении  $H_2S$  до серы [2]. Сравнение активности образцов растворимых и нерастворимых фталоцианинов кобальта, а также нанесенных на носители различной природы показало близость механизмов гомогенного и гетерогенного катализа.

С 1974 года фталоцианины кобальта начали применяться в промышленных способах очистки газа. С другой стороны, они оказались удобными объектами для изучения катализа в растворах, учитывая их высокую активность и стабильность, структурную близость к природным объектам, производным витамина  $B_{12}$ . Спектральные исследования превращений фталоцианинов кобальта в процессе реакции выявило существование форм катализатора, содержащих катион кобальта в степени окисления +1, +2, +3 [2]. Под влиянием субстратов ( $HS^-$ -ионы, меркаптаны) происходит восстановление  $Co(II)$  и  $Co(III)$  до  $Co(I)$ , который быстро окисляется кислородом, переходя в формы, содержащие  $Co(II)$  и  $Co(III)$  [3]. Были установлены причины существенного снижения активности катализаторов при наличии в растворах лигандов, способных координировать катион кобальта ( $NH_3$ ,  $CN^-$ ). При этом наблюдается переход катализатора в форму  $Co(III)$ . Удаление или связывание лигандов, стабилизирующих состояние  $Co(III)$ , выдерживание в восстановительной среде ведут к существенному повышению скорости окисления [3].

Анализ полученных кинетических данных показал сложный характер протекания реакции окисления сероводорода и сульфид-ионов. В зависимости от pH, вида и концентрации катализатора в растворе выявлено 2 возможных механизма: полисульфидный механизм, приводящий к образованию серы, и механизм прямого окисления  $HS^-$ -иона активированным кислородом, приводящий к образованию анионов кислородных кислот серы. Переход от одного механизма к другому может осуществляться скачкообразно при небольшом изменении параметров реакции, например, при изменении концентрации катализатора или pH раствора [1]. Полисульфид является промежуточным продуктом при образовании серы. Наличие соединений, разрушающих полисульфидные цепочки, ведет к изменению механизма окисления, к образованию вместо серы продуктов глубокого окисления – сульфатов и тиосульфатов [2]. Учет конкурирующих реакций образования и деструкции

полисульфидов позволил описать кинетику окисления сероводорода в растворах: наличие критических явлений, сложные зависимости скорости от pH и концентрации кислорода, влияние на скорость добавок различных веществ [1,3]. Так, в частности, исследование процессов взаимодействия цианистого водорода с промежуточными продуктами окисления  $H_2S$  позволило реализовать процесс совместной очистки коксового газа от  $H_2S$  и  $HCN$  [3].

Наиболее перспективными для различных процессов сероочистки являются гетерогенные нанесенные фталоцианиновые катализаторы. Нанесение фталоцианинов на поверхность промышленных образцов активированного угля позволило получить активные катализаторы, которые, однако, не обладали достаточной механической прочностью. Создание в Институте катализа различных модификаций углеродных носителей позволяет преодолеть эти трудности. В частности, при использовании углеродных носителей типа «Сибунит» удалось получить активные и стойкие нанесенные фталоцианиновые катализаторы.

Другим перспективным направлением при создании нанесенных фталоцианиновых катализаторов является использование продуктов золь-гельной реакции гидролиза алкокси-кремниевых [4] и титановых соединений в качестве носителей. Наилучшие результаты получены при введении сульфонов и хлорсульфонов фталоцианинов кобальта в реакционную среду в процессе золь-гельной реакции (работа проводилась совместно с Венским Технологическим Университетом). Применение титановых соединений позволило получить активные фталоцианиновые катализаторы, прочно связанные с образовавшейся матрицей. Полученные образцы сохраняют высокую активность и стабильность в реакции окисления сероводорода и меркаптанов [5]. Золь-гельная реакция позволяет наносить высокопрочные пленки на носители различной геометрической формы, что открывает новые перспективы получения активных и стабильных катализаторов.

#### Литература:

1. Кундо Н.Н., Кейер Н.П. Кинетика и катализ, 1970, т.11, с.91-99.
2. Кундо Н.Н., Кейер Н.П. Ж. физ. химии, 1968, т.42, с.1352-1358.
3. Фаддеев Г.А., Кундо Н.Н. Ж. прикл. химии, 1979, т.52, с.756-759.
4. Zub Yu.L., Pecheny A.B., Chuiko A.A., Stuchinskaya T.L., Kundo N.N. Catalysis Today, 1993, v.17, p.31-37.
5. Shubert U., Lorenz A., Kundo N., Stuchinskaya T., Gogina L., Salanov A., Zaikovskii V., Maizlish V., Shaposhnikov G.P. Chemische berichte/Recueil, 1997, v.130, p.1585-1589.

## 1.62. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*д.х.н. Исмаилов З.Р., к.х.н. Арендарский Д.А., Кузнецов В.В.*

Механизм реакции прямого окисления сероводорода до элементарной серы мы изучали кинетическими методами, методами ИКС с Фурье преобразованием *in situ* в диапазоне 25-300°C и ЭСДО спектроскопии.

В первую очередь методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО были исследованы кислотные центры на поверхности катализаторов, роль которых существенна для адсорбции и превращений  $H_2S$ . На  $MgCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$  сохраняется структура гидроксильных групп, характерная для оксида алюминия, но общее количество уменьшается.  $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3$  обладает уникальными, очень сильными Льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ). В случае оксида алюминия и титаноксидного катализатора продукты адсорбции сероводорода располагаются на всех присутствующих кислотных центрах. Для железооксидного катализатора адсорбция сероводорода также приводит к полному исчезновению Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров, характерных для активного компонента, за исключением Льюисовских центров, характерных для обычного оксида алюминия ( $Al^{3+}$ ). В случае магнийхромового катализатора наблюдается исчезновение специфических центров адсорбции СО – ЛКЦ  $Cr^{3+}$  и  $Al^{3+}$ .

Адсорбция  $H_2S$  протекает диссоциативно на титаноксидном катализаторе уже при комнатной температуре, и при 373 К на магнийхромовом и железооксидном катализаторах. Данный факт объясняет максимальную активность титаноксидного катализатора в выбранном ряду, что было показано кинетическими экспериментами. Дальнейшее повышение температуры приводит к взаимодействию  $H_2S$  с поверхностным кислородом с образованием серы и поверхностных сульфат-сульфитных комплексов. Сравнение форм адсорбции и взаимодействия  $H_2S$  и  $SO_2$  с поверхностью исследованных катализаторов позволяет сделать вывод о том, что реакция прямого окисления  $H_2S$  может протекать через образование непосредственно элементарной серы, либо поверхностных сульфат-сульфитных комплексов с последующим взаимодействием  $H_2S$  с этими комплексами на поверхности катализатора. Преобладание того или иного механизма зависит от природы катализатора.

В зависимости от преобладающего механизма протекания реакции, на поверхности данного катализатора образуются различные адсорбированные молекулярные формы серы. Методом ЭСДО установлено, что в начале реакции превращения  $H_2S$  в серу, в условиях до формирования фазы жидкой серы, на титаноксидном катализаторе происходит в основном образование элементарной серы в виде  $S_4$  и  $S_6$ , на железооксидном – в виде  $S_8$  и линейных молекул  $S_3$ ,  $S_5$ .

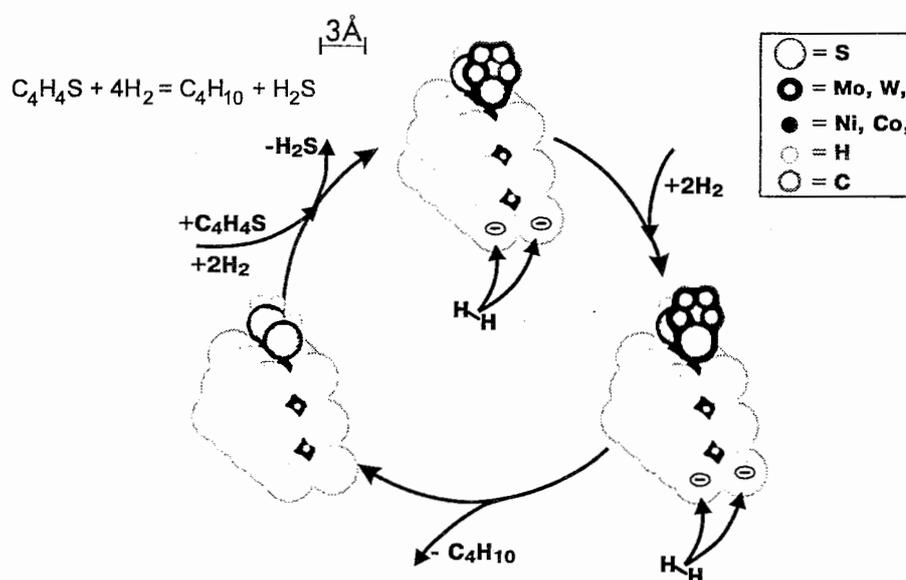
## Литература:

1. Ismagilov Z.R., Kuznetsov V.V., Arendarskii D.A., Khairulin S.R., Kerzhentsev M.A. 2<sup>nd</sup> Conf. «Modern Trends in Chemical Kinetics and Catalysis», Novosibirsk. Abstr., v.2(1), 1995, p.227-228.
2. Ismagilov Z.R., Khairulin S.R., Kuznetsov V.V., Arendarskii D.A. 7<sup>th</sup> Nordic Symp. on Catalysis, Turku, Finland. Proceed., 1996, p.10-12.
3. Ismagilov Z.R., Kuznetsov V.V., Arendarskii D.A., Khairulin S.R., Kerzhentsev M.A. 11<sup>th</sup> Intern. Congr. on Catalysis, Baltimore, USA. Proceed., 1996, Po-325.
4. Ismagilov Z.R., Kuznetsov V.V., Arendarskii D.A., Khairulin S.R., Kerzhentsev M.A. 2<sup>nd</sup> Memorial G.K. Boreskov Conf. «Catalysis on the Eve of the XXI Century. Science and Engineering», Novosibirsk. Abstr., v.2, 1997, p.49-50.
5. Arendarskii D.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. 3<sup>d</sup> European Congr. on Catalysis «EuropaCat-3», Krakov, Poland. Abstr., 1997, v.1, p.378.

### 1.63. КОНЦЕРТНЫЙ МЕХАНИЗМ ГИДРОГЕНОЛИЗА C-S-СВЯЗИ НА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ

д.х.н. Старцев А.Н.

Гидрообессеривание нефтяных фракций осуществляется на однотипных каталитических системах, в состав которых входит композиция из Mo (W) с Ni (Co) в сульфидной форме. Нами изучена структура активного компонента данных катализаторов. Показано, что он представляет собой одиночный пакет MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>) с атомами Ni (Co), локализованными в его боковой грани (см. рис). Аналогичную структуру имеет активный компонент в катализаторах на основе NbS<sub>2</sub> и ReS<sub>2</sub>, т.е. дисульфидов, которые кристаллизуются в структурном типе молибденита. Характерной чертой электронного состояния металлов в составе активного компонента является дефицит электронной плотности на атомах Ni (Co), тогда как электронное состояние Mo (W) соответствует их состоянию в массивных дисульфидах этих металлов.



Механизм реакции гидрогенолиза C-S-связи изучен на примере реакции гидрогенолиза тиофена на хорошо охарактеризованных сульфидных катализаторах. Характерными чертами данной реакции являются следующие:

- Химическая реакция протекает в координационной сфере сульфидного биметаллического активного центра без участия в катализе структурообразующих атомов серы.
- Адсорбция и активация молекулы тиофена происходит на ионах Ni (Co), находящихся в боковой грани одиночного пакета MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>). Движущей силой адсорбции молекулы тиофена является дефицит электронной плотности на ионах Ni (Co), которые в этом случае могут рассматриваться в качестве сильных льюисовских кислотных центров.
- Активация водорода протекает с участием MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>). Активированный водород локализуется на терминальных атомах серы, ограничивающих электронейтральную макромолекулу активного компонента. Данные атомы могут рассматриваться в качестве льюисовских основных центров.
- Высокая скорость каталитического превращения обеспечивается высокой скоростью передачи электронов и протонов по системе химических связей внутри электронейтральной молекулы активного компонента.
- Низкие значения энергии активации обусловлены высокой долей компенсации энергии, необходимой для разрыва «старых» химических связей в молекуле тиофена, за счет экзотермических процессов адсорбции и гидрирования кольца тиофена.

#### Литература:

1. Startsev A.N. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1995, v.37, № 3, p.353-423.
2. Старцев А.Н. Успехи химии, 1992, т.61, № 2, с.332-355.
3. Старцев А.Н. Кинетика и катализ, 1996, т.37, № 5, с.794-799.

### 1.64. СТРУКТУРА АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ

*д.ф.-м.н. Кочубей Д.И., д.х.н. Старцев А.Н.*

В качестве объекта исследования структуры активного компонента были выбраны нанесенные сульфидные катализаторы, приготовленные с использованием металлокомплексов Mo, W, Ni и Co. Данные катализаторы отличаются высокой активностью в реакции гидрогенолиза C-S-связи вследствие однородного состава активного компонента. Показано, что на поверхности любых носителей активный компонент кристаллизуется в структуры, которые типичны для слоистых

дихалькогенидов со структурой молибденита. В наиболее активных катализаторах на поверхности носителей обнаружены одиночные пакеты активного компонента с линейным размером, не превышающем 15-20 Å.

В активном компоненте сохраняются все межатомные расстояния М-М и М-S, включая вторую координационную сферу, которые характерны для слоистых дихалькогенидов со структурой молибденита. Таким образом, сделан вывод о том, что даже в ультрадисперсных частицах активного компонента сохраняется структура одиночного пакета  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ). Кроме того, показано, что в аналогичные структуры кристаллизуется активный компонент сульфидных катализаторов на основе  $\text{NbS}_2$  и  $\text{ReS}_2$ .

Характерной особенностью ближайшего окружения Ni (Co) в составе активного компонента являются очень короткие расстояния  $\text{Ni}(\text{Co})\text{-S} = 2.2 \text{ \AA}$ , а также  $\text{Ni-Mo(W)} = 2.4\text{-}2.8 \text{ \AA}$ . Отсюда был сделан вывод о плоско-квадратной координации атомов данных металлов в составе активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания, которая может трансформироваться в квадратно-пирамидальную после адсорбции донорной молекулы. В свою очередь, это свидетельствует также о сильном химическом взаимодействии Ni (Co) с матрицей  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ), что выражается в их электронном состоянии, соответствующем необычно высокой формальной степени окисления этих металлов Ni(IV) и Co(III).

Таким образом, активный компонент сульфидных катализаторов гидрообессеривания представляет собой одиночный пакет дисульфидов  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ), в боковой грани которого локализованы атомы Ni (Co). В результате химического взаимодействия Ni (Co) с матрицей на этих атомах сильно понижена электронная плотность, что соответствует высокой степени окисления данных металлов – Ni(IV) и Co(III), соответственно.

#### Литература:

1. Startsev A.N. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1995, v.37, № 3, p.353-423.
2. Старцев А.Н. Успехи химии, 1992, т.61, № 2, с.332-355.
3. Moroz E.M., Bogdanov S.V., Tsybulya S.V., Burmistrov V.A., Startsev A.N., Yermakov Yu.I. Appl. Catal., 1984, v.11, № 2, p.173-178.
4. Kochubey D.I., Kozlov M.A., Zamaraev K.I., Burmistrov V.A., Startsev A.N., Yermakov Yu.I. Appl. Catal., 1985, v.14, № 1, p.1-14.
5. Старцев А.Н., Калинин А.В. Кинетика и катализ, 1994, т.35, № 2, с.292-295.

## 1.65. ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ

*к.х.н. Захаров И.И., д.х.н. Старцев А.Н.,  
д.ф.-м.н. Жидомиров Г.М., акад. Пармон В.Н.*

Сульфидные катализаторы гидрообессеривания нефтяных фракций представляют собой композицию из Mo (W) с Ni (Co) в сульфидной форме, нанесенную на оксидную подложку. Формирование активного компонента происходит в процессе перевода оксидной формы в сульфидную под воздействием S-содержащего сырья в атмосфере водорода при высоких температурах. Активный компонент данных катализаторов представляет собой одиночный пакет  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ), в боковой грани которого локализованы атомы Ni (Co), при этом на атомах Ni (Co) сильно понижена электронная плотность по сравнению с бинарными сульфидами этих металлов, что соответствует необычно высокой формальной степени окисления ионов 3d металлов.

Формирование активного компонента происходит следующим образом. Оксидный предшественник, содержащий ионы Mo (W) с Ni (Co), в условиях осернения превращается в сульфидные частицы, кристаллизующиеся в структурном типе молибденита, т.к. именно макромолекула  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) является термодинамически наиболее стабильной формой существования сульфидных соединений. Процесс осернения сопровождается восстановлением ионов этих металлов до Mo(IV) и W(IV). В свою очередь, ионы Ni (Co) локализуются на периферии одиночного пакета  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ), поскольку этот процесс сопровождается насыщением терминальных валентных связей у макромолекулы  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) и формированием термодинамически устойчивой единицы активного компонента. При этом происходит окисление ионов Ni (Co) до более высоких степеней окисления, соответствующих формальному заряду Ni(IV) и Co(III) с  $d^6$ -электронной конфигурацией. Окисление Ni (Co) происходит в результате окислительного присоединения молекулы водорода. Квантовохимические *ab initio* исследования показали, что этот процесс является термодинамически выгодным (энтальпия образования окклюдированного водорода составляет не менее 60 ккал/моль), что приводит к образованию стабильного сульфидного биметаллического соединения (СБМС) – активного компонента данных катализаторов. Атом водорода расположен под атомом Ni (Co) в матрице СБМС и находится в центре тригональной призмы из атомов серы. Этот атом водорода является окклюдированным по отношению к молекулам из газовой фазы: он не принимает непосредственного участия в каталитическом процессе, однако своим взаимодействием с Ni (Co) водород формирует активную  $d^6$ -электронную конфигурацию у Ni (Co), благодаря которой становится возможной адсорбция S-содержащей молекулы.

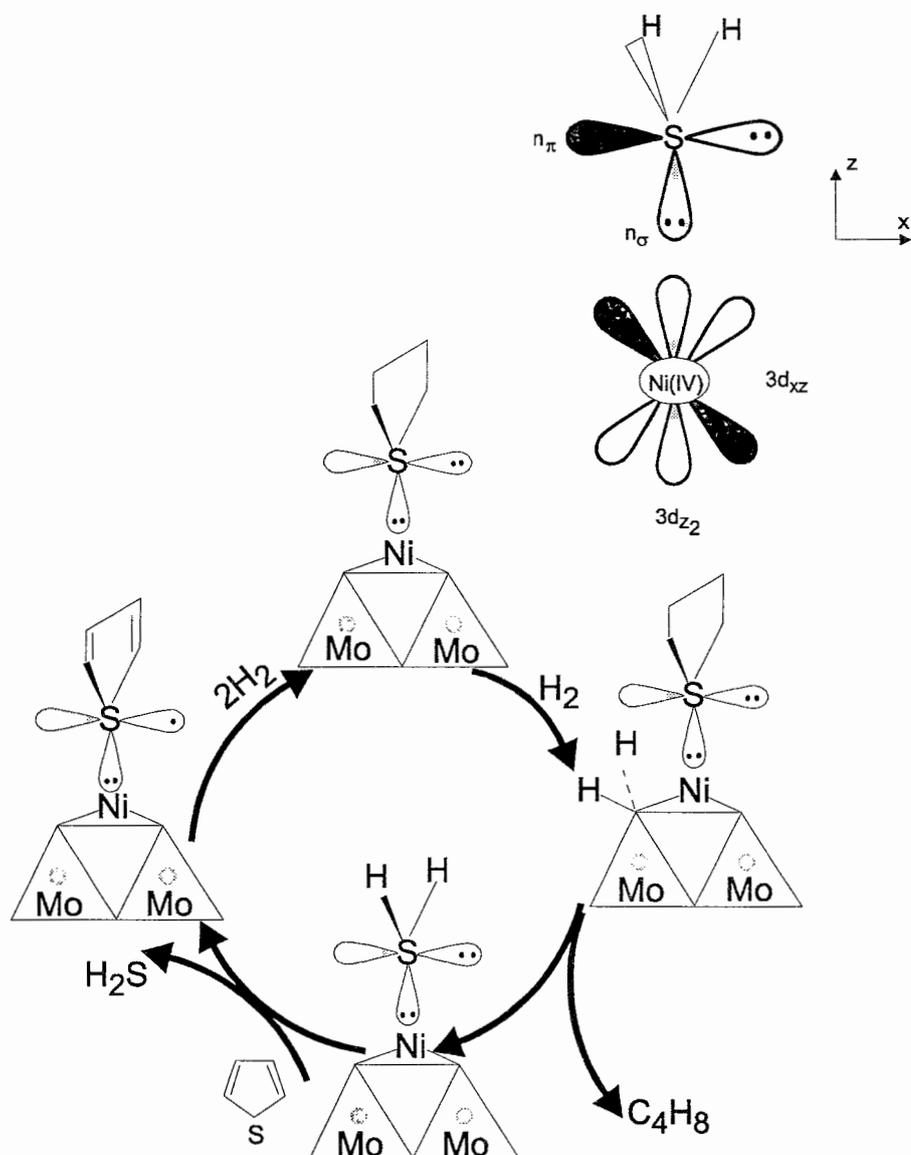


Рис. Каталитический цикл гидрогенолиза тиафена на активном центре  $Co/MoS_2$ . Показан фрагмент электронейтральной молекулы активного компонента с оклюдированным атомом водорода. Вверху – схема орбитального взаимодействия неподеленных пар  $H_2S$  с  $d^6$ -электронной конфигурацией  $Co(III)$  иона.

Таким образом, активный центр сульфидных катализаторов гидрообессеривания, ответственный за адсорбцию и активацию S-содержащей молекулы, представляет собой ион  $Ni(IV)$  или  $Co(III)$  с  $d^6$ -электронной конфигурацией, который находится в центре квадратной пирамиды из атомов серы. В основании пирамиды лежат четыре атома S, находящиеся в боковой грани одиночного пакета  $MoS_2$  ( $WS_2$ ), а в вершине находится адсорбированная молекула  $H_2S$  (рис.). Электронная  $d^6$ -конфигурация ионов  $Ni(IV)$  или  $Co(III)$  реализуется за счет их связывания с атомом водорода, оклюдированного в матрицу активного компонента и находящегося в центре гексагональной призмы из атомов серы одиночного пакета  $MoS_2$  ( $WS_2$ ).

**Литература:**

1. Startsev A.N. Catal. Rev.-Sci., Eng., 1995, v.37, № 3, p.353-423.
2. Zakharov I.I., Startsev A.N., Zhidomirov G.M. J. Molec. Catal., 1997, v.119, № 3, p.437-447.
3. Yudanov I.V., Zakharov I.I., Startsev A.N., Zhidomirov G.M. React. Kinet. Catal. Lett., 1997, v.61, № 1, p.117-122.

**1.66. АДсорбционные и каталитические явления на поверхности высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и влияние адсорбированных молекул на критические параметры сверхпроводимости**

*к.ф.-м.н. Макаришин Л.Л., Андреев Д.В., акад. Пармон В.Н.*

Работа в данном направлении была начата сразу после открытия в середине 80-х годов медь-содержащих ВТСП материалов, которые, как ожидалось, могли обладать необычными адсорбционными и каталитическими свойствами после перехода в сверхпроводящее состояние. Действительно, нами обнаружено существенное взаимовлияние сверхпроводящего состояния и разнообразных молекулярных процессов на поверхности ВТСП.

Обнаружено [1], что скорость низкотемпературной каталитической реакции орто-пара конверсии водорода на поверхности сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  ниже температуры сверхпроводящего перехода  $T_c=90$  К скачкообразно уменьшается на несколько порядков (рис. 1). Можно полагать, что причиной данного явления является изменение электрофизического состояния ВТСП, приводящее к экранированию парамагнитных центров адсорбции на ее поверхности и, следовательно, к дезактивации катализатора орто-пара конверсии.

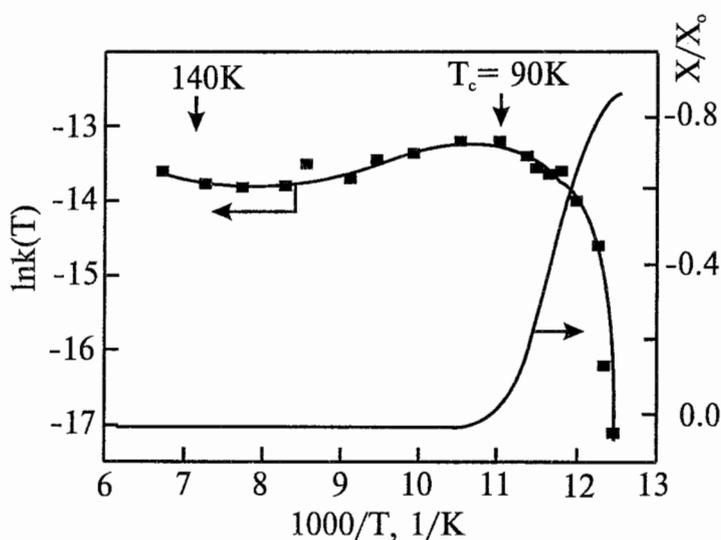


Рис. 1. Температурная зависимость константы скорости  $k(T)$  орто-пара конверсии водорода и относительной магнитной восприимчивости  $X/X_0$  для сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  [1].

Количество адсорбированного кислорода на поверхности этого же сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  при температуре кипения жидкого азота, т.е. в сверхпроводящем состоянии, оказывается в шесть раз меньше, чем при температурах  $T > T_c$ , в то время как адсорбция молекулярного азота не имеет никаких аномалий (рис. 2) [2].

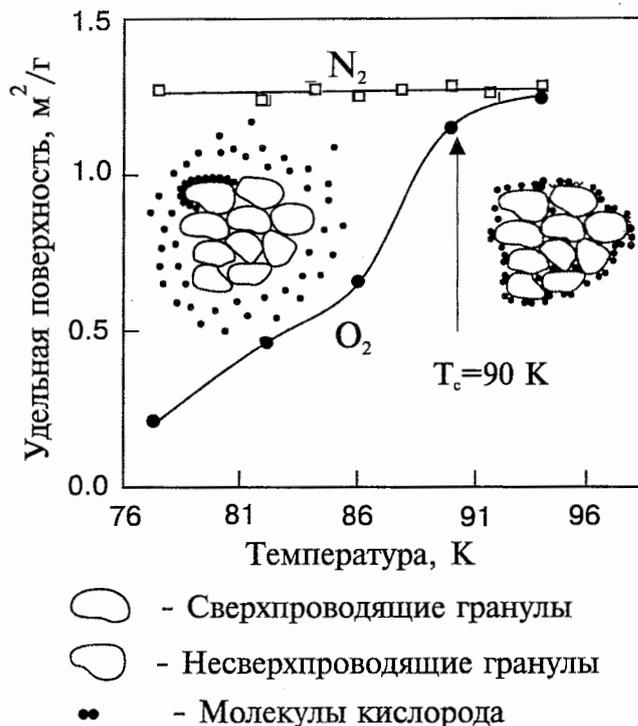


Рис. 2. Экспериментальная температурная зависимость удельной поверхности  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  от температуры и схематическая интерпретация явления «левитации» кислорода [2].

Аномальный характер адсорбции молекул кислорода на сверхпроводящем адсорбенте эквивалентен «левитации» парамагнитных молекул над поверхностью адсорбента, т.е. отталкиванию молекул вместо их притяжения, что, по-видимому, связано со специфическим взаимодействием абсолютно диамагнитный адсорбент – парамагнитный адсорбат. «Зеркальное отражение» магнитного момента молекулы кислорода на поверхности сверхпроводника приводит к появлению достаточно сильного отталкивающего взаимодействия, по энергии сравнимого с энергией теплового движения молекул. Непарамагнитные молекулы аргона и азота не проявляют аномального поведения, и их низкотемпературная адсорбция хорошо описывается обычными представлениями об адсорбции на непористых твердых телах.

При понижении температуры в области  $T_c$  скачкообразно увеличивается время жизни синглетного возбужденного состояния красителя 1,4-ди(5-фенилоксазол)бензола, нанесенного на поликристаллическую подложку  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  [3]. Вероятно, это связано как с изменением электрического поля вблизи поверхности ВТСП материала и, следовательно, с изменением вероятности безизлучательного перехода возбужденных молекул адсорбата, так и с уменьшением взаимодействия между электронно-возбужденным состоянием молекул адсорбата с электронами проводимости подложки.

Установлена возможность существенного влияния адсорбции органических молекул на температуру сверхпроводящего перехода и величину критического тока ВТСП материалов. Адсорбция парамагнитного нитроксильного радикала из раствора хлороформа при комнатной температуре на керамику  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при определенных концентрациях увеличивает транспортный критический ток сверхпроводника [4]. Это влияние может быть связано как с возникновением дополнительных центров пиннинга для джозефсоновских вихрей, так и перераспределением магнитного потока в межгранулярном пространстве сверхпроводника вследствие влияния магнитного поля от адсорбированной молекулы радикала. Молекулы п-бензохинона и нитробензола, адсорбированные на чистую поверхность иттриевой керамики, увеличивают проводимость межгранулярных контактов и, как следствие, величину транспортного критического тока за счет своих акцепторных свойств. Адсорбция нафталина увеличивает критическую температуру  $T_c$  гранул адсорбента, что связано, по-видимому, с изменением плотности состояний на уровне Ферми в сверхпроводнике за счет особенности электронного состояния адсорбционных молекул нафталина [4].

Впервые детально исследовано влияние адсорбции простых молекул  $Ar$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $NO$  на критические параметры сверхпроводимости ВТСП материалов [4]. Адсорбция молекулярного кислорода при низких температурах приводит к понижению токонесящей способности иттриевой керамики. Обладая магнитным моментом и небольшими размерами, молекула кислорода способна достаточно хорошо проникать через слой несверхпроводящего оксида к сверхпроводящей поверхности. Адсорбция молекул диоксида углерода и монооксида азота ухудшает проводимость межгранулярных контактов и, как следствие, уменьшает критический ток ВТСП керамики. Установлено, что по мере увеличения концентрации адсорбированного монооксида азота и диоксида углерода толщина межгранулярных прослоек растет, а величина критического тока экспоненциально падает. Адсорбция аргона и азота приводит к заряджению поверхности и увеличению  $T_c$  [5]. При низких температурах адсорбция монооксида углерода происходит преимущественно на поверхностных атомах  $Cu^+$  и является слабо активированной с энергией активации 15 кДж/моль.

#### Литература:

1. Makarshin L.L., Lukianova O.V., Parmon V.N. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1990, v.42, p.139-144.
2. Makarshin L.L., Andreev D.V., Parmon V.N. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, № 266, p.173-176.
3. Фиксель А.И., Макашкин Л.Л., Федосеев В.И., Пармон В.Н. «Неоднородные электронные состояния», 1989, т.3, с.166-167.
4. Belousov N.S., Makarshin L.L., Parmon V.N. *Physica C*, 1993, v.217, p.170-174.
5. Makarshin L.L., Tukhto O.M., Andreev D.V., Parmon V.N. *Physica C*, 1997, (in print).

## 1.67. ФОТОКАТАЛИЗ И ФОТОАДСОРБЦИЯ НА ТРОПОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЯХ

акад. Замаев К.И., к.х.н. Захаренко В.С., акад. Пармон В.Н.

Впервые осуществлен полуколичественный анализ роли гетерогенных фотокаталитических процессов, происходящих в земной атмосфере на твердых аэрозолях полупроводниковой природы под действием солнечного излучения [1-3]. Показано, что фотокаталитические процессы, которые протекают на типичных компонентах аэрозолей под действием мягкого ультрафиолетового и даже видимого излучения, могут в ряде случаев обеспечивать в скорость тропосферных процессов вклад, соизмеримый со скоростью других каналов атмосферных химических превращений. Ранее, при рассмотрении глобальных химических процессов в атмосфере эти процессы никогда не учитывались. Установлены основные классы фотокаталитических процессов, которые могут быть существенными для химии атмосферы. Показано, что наибольший вклад фотокатализа в атмосферную химию можно ожидать от аэрозолей, содержащих полупроводниковые оксиды железа, титана и цинка (рис. 1).

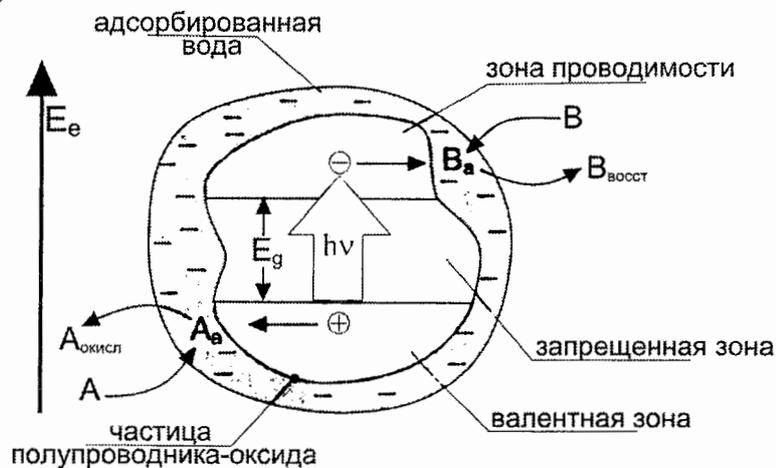


Рис.1. Принципиальная схема фотокаталитического действия частицы аэрозоля полупроводниковой природы посредством генерации дырок и электронов в объеме частицы под действием света с  $h\nu > E_g$  и последующих окислительно-восстановительных процессов с суммарной реакцией  $A + B \rightarrow A_{окисл} + B_{восст}$ .  $E_e$  - энергия электрона.

Установлена также возможная важная роль аэрозолей, содержащих оксиды магния и кальция. Эти аэрозоли оказались способными под действием мягкого УФ-света осуществлять с высокой (до 6%) квантовой эффективностью необратимую фотоадсорбцию большого набора озон-разрушающих фреонов, молекулы которых содержат наряду с атомом галогена также атом водорода. Таким образом, под действием солнечного света частицы аэрозолей с оксидами щелочноземельных металлов могут обеспечивать эффективную очистку атмосферы Земли от этих фреонов. Проведенные нами экспериментальные исследования [4] эффективности фотоадсорбционной деструкции одного из водород-содержащих фреонов – фреона

«134а» – на MgO как одном из основных компонентов твердых аэрозолей тропосферы показали, что активация MgO к фотоадсорбции фреонов осуществляется непосредственно самой земной атмосферой (рис. 2а).

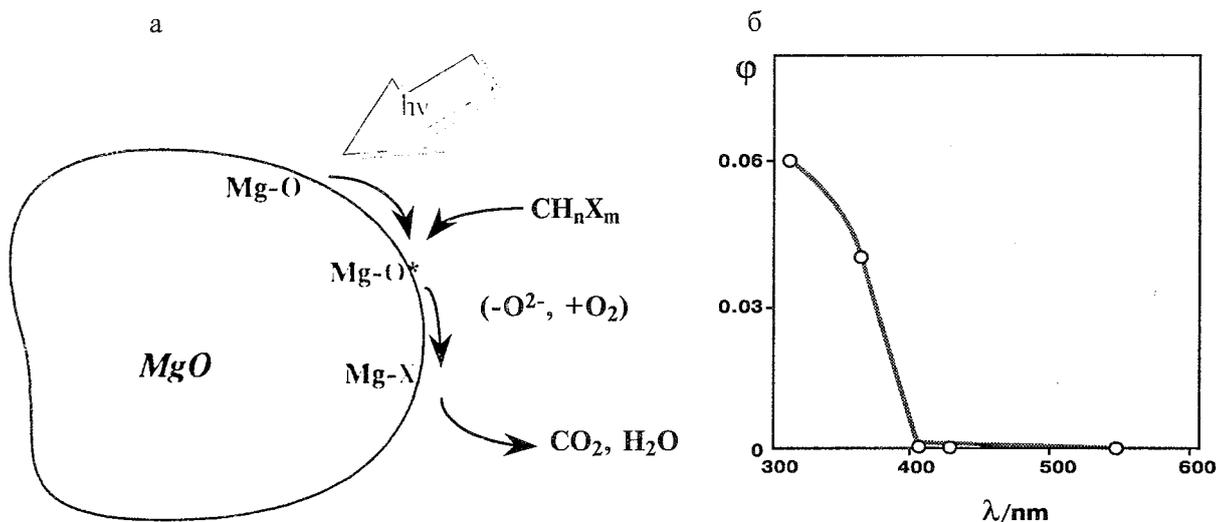


Рис.2. Схема (а) и спектр (б) действия деструктивной фотоадсорбции фреона «134а» на MgO в условиях, близких к атмосферным [4,5]. Существенно, что спектр действия значительно смещен в красную область спектра по сравнению со спектром поглощения «чистого» MgO, для которого красная граница спектра поглощения расположена при  $\lambda \approx 180$  нм. Температура 300 К. Парциальное давление фреона в эксперименте равно 1 Па.

Высокодисперсный оксид магния после жесткой кислородно-вакуумной обработки не способен к поглощению излучения из области спектра, соответствующего спектру солнечного света в тропосфере. Однако, после длительного пребывания в условиях реальной земной атмосферы этот оксид начинает поглощать «мягкий» УФ-свет с  $\lambda < 400$  нм (рис. 2б), что связано с образованием поверхностных соединений, наиболее вероятно, карбонатной или сходной природы [5].

Таким образом, поверхностная модификация оксидов щелочноземельных металлов под воздействием реальной земной атмосферы осуществляет сенсбилизацию аэрозолей к УФ-составляющей солнечного света в тропосфере и обеспечивает возможность последующей деструктивной фотоадсорбции фреонов как метанового, так и этанового рядов. Данный вывод подтвержден исследованием фотоадсорбции фреона «134а» ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ) и фреона «22» ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ).

Поверхность твердых аэрозолей, содержащих оксид кальция (кальций является четвертым по распространенности элементом в земной коре), вследствие наличия в реальной земной атмосфере паров воды и углекислого газа, преобразуется в гидроксокарбонат кальция. Проведены исследования взаимодействия фреона «134а» с поверхностью  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m\text{CaCO}_3$ , полученного из CaO путем приготовления водной суспензии с последующим ее выдерживанием в воздухе. Показано, что спектр действия деструктивной фотоадсорбции фреона «134а» на таком образце близок к спектру длинноволнового поглощения оксида кальция с поверхностью, модифицированной длительной выдержкой на воздухе, а также спектру действия фотоадсорбции фреона

«134а» на оксиде магния. Это подтверждает отмеченное выше предположение о том, что первичный процесс поглощения квантов солнечного излучения магни- и кальций-содержащими аэрозолями связан с поглощением поверхностными соединениями и слабо зависит от химической природы основной массы фотоадсорбента ( $\text{MgO}$  или  $\text{Ca(OH)}_2 \cdot m\text{CaCO}_3$ ).

Необратимая фотоадсорбция фреонов «134а» и «22» на исследованных оксидах щелочноземельных металлов представляет химическую реакцию замещения атомов кислорода (в случае  $\text{MgO}$ ) и гидроксильных групп (в случае  $\text{Ca(OH)}_2 \cdot m\text{CaCO}_3$ ) атомами фтора и хлора фреонов. По нашим данным, степень такого замещения может превышать 10% монослоя поверхности. Таким образом, под воздействием мягкого ультрафиолета на упомянутые оксиды, подвергнутые предварительно воздействию реальной земной атмосферы, происходит не обычная фотоадсорбция газов на  $\text{MgO}$  или  $\text{CaO}$ , наблюдаемая при облучении квантами с длиной волны  $<300$  нм и характеризующаяся предельным заполнением поверхности не более 0,1% монослоя, а образование из оксида магния поверхностных солей  $\text{MgCl}_2$  и/или  $\text{MgF}_2$ , а из гидроксокарбоната кальция –  $\text{CaF}_2$  и/или  $\text{CaCl}_2$ .

#### Литература:

1. Zamaraev K.I., Khramov M.I., Parmon V.N. Catal. Rev.- Sci. Eng., 1994, v.36, p.617-644.
2. Замараев К.И., Пармон В.Н. Кинетика и катализ, 1996, т.37, с.732-742.
3. Parmon V.N., Zamaraev K.I. «Handbook of Heterogeneous Catalysis», 1997, N.Y.: Wiley, v.4, p.1686-1695.
4. Захаренко В.С., Пармон В.Н., Замараев К.И. Кинетика и катализ, 1997, v.38, p.140-144.
5. Zakharenko V.S. Catal. Today, 1997, v.39, p.243-250.

### 1.68. ИЗОТОПНАЯ КИНЕТИКА И АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

*к.х.н. Музыкантов В.С.*

Изотопные методы играют важнейшую роль в фундаментальных исследованиях катализа, так как они позволяют получать такую информацию о механизме реакций, которая в принципе недоступна другим методам (одновременное измерение скоростей прямой и обратной реакций, определение путей переноса атомов и их подвижности, изучение процессов в условиях химического равновесия и др.). Характер и качество получаемой информации обогащались по мере развития кинетического описания переноса изотопов и перераспределения изотопных молекул.

В ранних работах строгое кинетическое описание ограничивалось двумя простейшими случаями:

- а) *гетерообмен* в двухкомпонентных системах  $X + RY = Y + RX$ ,
- б) *гомообмен* двухатомных молекул  $X_2 + Y_2 = 2XY$ ,

где X и Y – изотопы некоторого элемента A. В обоих этих случаях кинетика обмена подчиняется широко известному экспоненциальному закону (для одной независимой переменной), который позволяет определить скорость процесса, но не отражает никакой информации о его механизме.

Первое строгое решение изотопно–кинетической проблемы для систем с двумя независимыми переменными – одновременное протекание гетеро– и гомообмена двухатомных молекул – было дано позднее [1]. Это стало возможным благодаря введению понятий о типах механизмов обмена, которые, наряду со скоростью процесса, могут быть однозначно определены из изотопных данных. Этот подход широко использовался при исследовании реакционной способности кислорода оксидных катализаторов [2] – энергии связи и характера энергетической неоднородности поверхностного кислорода, его подвижности и самодиффузии, природы поверхностных форм и их роли в механизме реакций, – что решающим образом способствовало выяснению хорошо известных теперь закономерностей гетерогенно–каталитического окисления. Недавно этот метод был качественно улучшен и распространен на исследование механизмов активации диводорода в гомогенных каталитических системах [3].

Кинетика изотопного обмена многоатомных молекул до сих пор описывалась только качественно или, в лучшем случае, полуколичественно (например, метод Андерсона–Кембола для обмена углеводородов  $C_mH_n$  с дидейтерием  $D_2$ ).

В последнее время была получена строгая и полная система изотопно–кинетических уравнений [4], которая описывает динамику перераспределения изотопов и изотопных молекул в самом общем случае (без ограничений на атомность молекул, число компонентов и механизм реакций). Ключевой особенностью изотопной кинетики является введение новых величин – *атомностей распределения*, – которые количественно характеризуют перегруппировки атомов в результате химических реакций. Атомность распределения  $a_{qp}$  – это число атомов элемента A, переходящих от исходной частицы «q» к конечной частице «p» в результате одного акта реакции [4]. Эти величины и *принцип изотопной квазистационарности* [4] составляют основу для вывода строгих кинетических уравнений перераспределения, переноса и обмена [4] изотопов в результате реакций для многоатомных молекул, например, метана [5] или этилена [6]. Показано, что кинетика перераспределения изотопных молекул однозначно определяется характером их деструкции в ходе реакций (например, типом диссоциативной хемосорбции на поверхности катализатора). Этот подход открывает новые возможности выяснения механизма каталитической активации молекул изотопными методами – методами изотопной кинетики.

«Обычная» химическая кинетика имеет дело с химическими молекулами и описывает их исчезновение и образование в результате реакций. Объектами изотопной кинетики являются *изотопные молекулы*, и она наряду с этим отражает такие

*атомно-молекулярные* особенности механизма реакций, как характер перегруппировок атомов.

Если атомы А многоатомной молекулы  $A_a$  (части молекулы, не содержащие А, без ограничения общности опущены) представлены двумя изотопами  $A = X, Y$ , мы имеем  $a+1$  изотопных молекул  $X_i Y_{a-i}$  ( $i = 0, 1, \dots, a$ ). Их мольные доли  $x_i$  связаны условием нормировки  $\sum x_i = 1$ , так что число независимых переменных состава равно  $a$ . Однако изотопно-кинетические уравнения в терминах  $x_i$  выглядят довольно громоздко [4], так что их анализ и применение затруднены. Анализ зависимости между механизмом реакций и перераспределением изотопов радикально упрощается, если перейти от  $x_i$  к новым *изотопным переменным*  $z_m$  [7], определенным следующими преобразованиями:

$$\text{Доля изотопа X в } A_a : \alpha = \sum i x_i / a.$$

$$\text{Относительные биномиальные моменты: } \beta_k = \sum_i (i)_k x_i / (a)_k \quad (k = 2, 3, \dots, a).$$

$$\text{Изотопные переменные } z_m : z_m = \sum_k (m)_k (-\alpha)^{m-k} \beta_k / k!$$

Здесь  $(i)_k$  – убывающий  $k$ -факториал числа  $i$ :  $(i)_k = i(i-1) \dots (i-k+1)$ , причем  $(k)_k = k!$

Эти преобразования позволяют представить кинетику перераспределения изотопных молекул при любом механизме общей системой уравнений, имеющей простейшую форму:

$$N(ds/dt) = -A_1 p s,$$

$$N(dz_m/dt) = -A_m \rho z_m + f(s, z_{m-1}, \dots, z_2),$$

$$(m = 2, 3, \dots, a),$$

где  $N$  – число молекул  $A_a$ ,  $\rho$  – скорость обмена,  $t$  – время,  $s = a - \alpha_s$  – разность между долей изотопа X в  $A_a$  ( $\alpha$ ) и партнере обмена ( $\alpha_s$ ). Параметры  $A_m$  определяют *тип механизма* обмена и могут быть названы параметрами механизма; другие параметры механизма входят во второй член правой части второго уравнения.

Тип механизма однозначно определяется характером перегруппировок атомов в результате обратимого протекания тех или иных процессов, в которых наряду с обменивающимися партнерами принимает участие и некоторый набор промежуточных соединений. При любых механизмах протекание процессов в прямом направлении приводит к расщеплению молекул рассматриваемого компонента на фрагменты, которые могут оставаться свободными или включаться в состав тех или иных образующихся частиц. В обратных реакциях из точно таких же фрагментов формируются молекулы исходного компонента (принцип микроскопической обратимости).

Классификация типов механизмов обмена (в общем случае – химических реакций) основана на том, что при любом их многообразии существует строго определенный набор перегруппировок атомов, определяемый *вариантами фрагментации* –

$$A_a = \sum v_i A_i,$$

благодаря которым реализуется обмен. Фрагменты  $A_1$  могут быть либо индивидуальными частицами, либо «осколками» исходной молекулы, акцептированными другими частицами, участвующими в элементарных актах. Нетрудно видеть, что набор всех вариантов фрагментации отображается полным набором комбинаторных разбиений числа  $a$  (за исключением тривиального  $a = a$ ).

Простейшему (и наиболее распространенному или доминирующему) типу механизма

$$A_a = A_{a-1} + (A)$$

(так называемый ступенчатый обмен по Кемболу; здесь  $(A)$  обозначает атом  $A$ , акцептированный партнером) соответствует наиболее простая система изотопно-кинетических уравнений, которая получается из вышеприведенной, если удалить второй член правой части во втором уравнении, при этом  $A_m = m/a$ .

Таким образом, только на основе изотопной кинетики возможна полная и строгая интерпретация изотопных экспериментальных данных, позволяющая выявить атомно-молекулярный механизм химических реакций – природу промежуточных частиц (атомности, концентрации), вид элементарных стадий (характер перегруппировок атомов) и их скорости (прямые и обратные).

Этот подход был использован для выяснения закономерностей гетерогенно-каталитической активации легких углеводородов – метана и этилена – на катализаторах различного типа: характера диссоциации молекул при хемосорбции, природы промежуточных соединений и их относительных концентраций, природы стадий и их относительных скоростей [5,6].

#### Литература:

1. Музыкантов В.С., Поповский В.В, Боресков Г.К. Кинетика и катализ, 1964, т.5, № 4, с.624-629.
2. Boreskov G.K., Muzykantov V.S. Ann. New York Acad. Sci., 1973, v.213, p.137.
3. Музыкантов В.С., Зудин В.Н., Рогов В.А., Шестов А.А., Лихолобов В.А. Кинетика и катализ, 1997, т.38, № 4, с.581-590.
4. Muzykantov V.S. React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v.13, № 4, p.419-424, v.14, № 1, p.113-118, № 2, p.161-167; № 3, p.311-316.
5. Muzykantov V.S., Shestov A.A. React. Kinet. Catal. Lett., 1986, v.32, № 2, p.307-312, 1987, v.33, № 1, p.197-202.
6. Ehwald H., Shestov A.A., Muzykantov V.S. Catal. Lett., 1994, v. 25, № 1-2, p.149-155.
7. Muzykantov V.S. 2nd Intern. Memorial G.K. Boreskov Conf. «Catalysis on the Eve of the XXI Century. Science and Engineering», Novosibirsk, Abstracts I, 1997, p.123-127.



**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ  
КАТАЛИЗАТОРОВ****2.1. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

*чл.-корр. РАН Буянов Р.А.*

Развито самостоятельное направление в общей науке о катализаторах – «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Определены задачи, методология, структура и границы исследований в этой области знаний, позволившие придать многочисленным эмпирическим исследованиям научно обоснованный и теоретически ориентированный характер.

Показано, что научные основы приготовления и технологии катализаторов следует рассматривать как два самостоятельных, хотя и связанных между собой, но не сливающихся раздела, обеспечивающих создание современного промышленного производства катализаторов.

Основной задачей первого раздела – научных основ приготовления катализаторов – является разработка методов приготовления, синтеза катализаторов с заданными свойствами и определение тех условий и допустимых отклонений от них, которые должны обеспечиваться технологическим оборудованием на каждой стадии производства катализаторов.

Показано, что все известные и мыслимые катализаторы должны быть сгруппированы по признаку общности тех свойств, которые определяют изучаемые особенности отдельных стадий синтеза, генезиса и формирования катализаторов в пределах выбранного способа их приготовления. Поэтому научные основы приготовления катализаторов представляют собой совокупность информации о

различных методах приготовления катализаторов, и в пределах каждого метода – совокупность физикохимических закономерностей, которые определяют особенности синтеза и поведения веществ на каждой стадии выбранного метода получения отдельных классов однотипных по своей природе веществ – катализаторов.



Рис. Направления исследований в области научных основ приготовления и технологии катализаторов.

К сфере рассмотрения этого раздела относятся: удельная поверхность, пористая структура, степень окристаллизованности, кристаллографические и морфологические характеристики, фазовый состав, термостойкость, структурно-механические и реологические характеристики, распределение активного компонента по поверхности носителя и другие подобные вопросы.

При этом вопросы природы активных центров, компонентов и фаз, природы селективности, механизмов и стадий каталитического действия и все подвопросы, определяющие эти характеристики, относятся к области научных основ предвидения каталитического действия.

Содержание второго раздела – научных основ технологии катализаторов – составляет комплекс той научной информации, которая позволяет создавать оптимальную аппаратуру для проведения конкретных стадий приготовления катализаторов, создавать промышленный технологический комплекс по производству катализаторов, научно обоснованный постадийный контроль производства и организовать оптимальный режим промышленного производства.

Показано, что для дальнейшего прогресса в развитии катализаторной промышленности необходимо соответствие в уровнях развития научных основ приготовления и научных основ технологии катализаторов.

#### Литература:

1. Буянов Р.А. Сб.: «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1990, с.3-5.
2. Буянов Р.А. Сибирский химический журнал, 1991, № 1, с.5-14.
3. Буянов Р.А., Криворучко О.П. Сб.: «Проблемы современного катализа». Международная конференция. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1988, т.2, с.309-318.
4. Буянов Р.А., Чесноков В.В. Ж. прикл. химии, 1977, т.70, № 6, с.978-986.
5. Буянов Р.А., Молчанов В.В. Хим. пром., 1966, № 3, с.151-159.

## 2.2. РАЗРАБОТКА ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ГИДРОКСИДОВ ПО «МЕХАНИЗМУ ОРИЕНТИРОВАННОГО НАРАЩИВАНИЯ»

*чл.-корр. РАН Буянов Р.А., д.х.н. Криворучко О.П.*

Современные теории кристаллизации опираются на представления Гиббса-Фольмера о закономерностях и условиях образования зародышей кристаллов из растворов. Однако оказалось, что вследствие крайне малых растворимостей аморфных осадков ряда гидроксидов трехвалентных металлов, механизм их кристаллизации не укладывается в рамки классических представлений.

Исследования в этой области завершились разработкой новой теории кристаллизации этого класса веществ. Основным ее положением является переход аморфных малорастворимых гидроксидов под маточным раствором в кристаллическое состояние не через растворение и раствор, а по иному механизму, получившему название «механизм ориентированного наращивания». Суть его состоит в том, что при осаждении гидроксидов в общем случае процесс образования аморфных осадков включает следующие стадии:

**мономер ↔ димер ↔ полиядерные гидроксокомплексы (ПГК) ↔ первичные частицы (ПЧ) → агрегаты первичных частиц (АПЧ).**

Первичные частицы имеют сложную полимерную структуру с оксо- и ол-связями и молекулярным весом многие десятки тысяч. Их структура возникает при осаждении в условиях, крайне удаленных от равновесия. В результате после установления в маточном растворе химического равновесия она становится термодинамически неустойчивой. Это вызывает внутреннюю перестройку (старение) каждой «ПЧ» с сохранением ее индивидуальности. Такая перестройка состоит в постоянной оксоляции, потере воды, формировании упорядоченных областей вплоть до образования монокристалла в пределах каждой «ПЧ». Частицы, кристаллизация в

объеме которых завершена, названы «центрами кристаллизации» (ЦК). По своим свойствам они близки к монокристаллам. «ПЧ», в которых сформированы лишь некоторые зачатки кристаллической структуры, названы «зародышами» (З). Они замечательны двойственным характером своих свойств. С одной стороны, они приобрели определенную анизотропию свойств и способны к направленному избирательному взаимодействию с «ЦК». С другой стороны, лабильность свойств остатков полимерной структуры позволяет им прирастать к соответствующим граням «ЦК». Таким образом, «З» является строительным материалом в процессе построения крупных «вторичных» кристаллов (ВК).

В каждый данный момент времени имеет место определенное распределение частиц по степени окристаллизованности. Образование «ВК» идет до полной утилизации «ПЧ» и «З» по схеме (см. рис.).

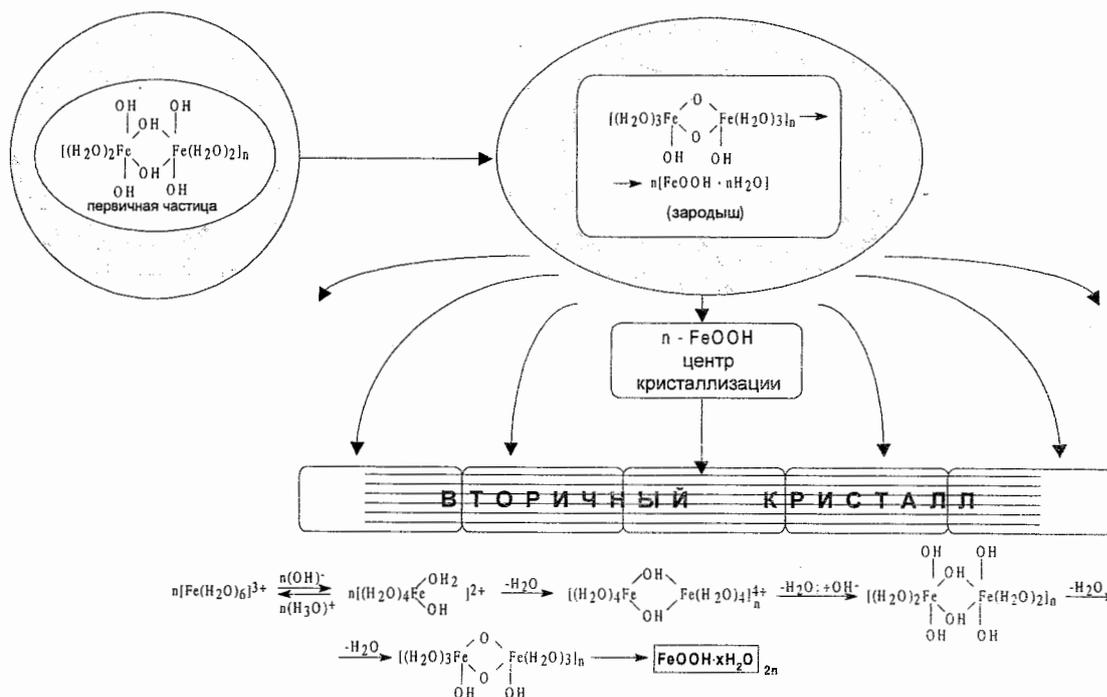


Рис. Схема зарождения первичных и роста вторичных кристаллов по «механизму ориентированного наращивания».

Изложенные представления предопределили самостоятельные разделы и проблемы новой теории кристаллизации:

1. Закономерности и механизм гидролитической поликонденсации, образование «ПГК» в растворах и конденсированных структур «ПЧ» и «АПЧ». Их строение и свойства.
2. Закономерности и механизмы, термодинамика и кинетика эволюции полиядерных структур осадков гидрогелей в процессе старения. Кристаллизация по «механизму ориентированного наращивания» и образование «ВК» с различными характеристиками.

3. Свойства и эволюция «ВК», в частности, при термических, механохимических и других видах воздействия.

По каждому из этих разделов раскрыты закономерности всех стадий процесса от образования «ПГК» до построения «ВК». В частности, сформулировано правило «наследственности», согласно которому кристаллическая структура «ЦК» и «ВК» запрограммирована в структуре «тупиковых» «ПГК» уже на стадии их образования.

Сформулированы пути управления процессами кристаллизации, позволяющие целенаправленно регулировать свойства получаемых продуктов.

#### Литература:

1. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Рыжак И.А. Кинетика и катализ, 1972, т.13, № 2, с.470-478.
2. Буянов Р.А., Криворучко О.П. Кинетика и катализ, 1976, т.17, № 3, с. 765-775.
3. Буянов Р.А., Криворучко О.П. Изв. СО АН СССР, 1982, № 6, с.28-35.
4. Криворучко О.П., Буянов Р.А. «Научные основы приготовления катализаторов», Материалы Всесоюзного совещания, Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1984, с.67-79.
5. Буянов Р.А., Криворучко О.П. Сб. «Проблемы современного катализа». Международная конференция. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1988, т.2, с.309-318.

### 2.3. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ ПРИ СТАРЕНИИ АМОРФНЫХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ГИДРОКСИДОВ

*д.х.н. Криворучко О.П., чл.-корр. РАН Буянов Р.А.,  
д.х.н. Федотов М.А., к.х.н. Тарабан Е.А.*

Понимание механизма формирования и эволюции гидроксидов на молекулярном уровне позволяет управлять важнейшими свойствами получаемых из них целевых продуктов (катализаторов, носителей, керамики и т.д.).

Нами раскрыт неизвестный ранее механизм формирования малорастворимых гидроксидов и на его основе сформулированы теоретические положения, объясняющие взаимосвязь и взаимообусловленность всех этапов генезиса гидроксидов и оксидов [1-5]. Согласно этим представлениям, промежуточными веществами при формировании гидроксидов служат полиядерные гидроксокомплексы (ПГК) осаждаемых аква-катионов (III, IV). В отличие от литературных данных, нами показано, что при поликонденсации образуется ограниченный набор комплексов. В ряду взаимных превращений формируются и накапливаются «ключевые» полиядерные гидроксокомплексы, из которых образуются частицы золь (первичные частицы). Следовательно, «ключевыми» являются такие комплексы, которые на последующих этапах формирования гидроксида не расходуются на построение комплексов с иной ядерностью и структурой. Отсюда вытекает важный вывод о том, что минимальный теоретически достижимый размер ПЧ определяется размерами ключевых комплексов (15-20 Å с учетом гидратной оболочки). Однако, типичным является взаимодействие

между собой нескольких ключевых комплексов с образованием ПЧ с размерами 30-60 Å. Теория предсказывает наличие субструктуры в ПЧ и возможность образования при дегидратации ультрамикropор (5-10 Å) в объеме ПЧ, что подтверждается экспериментом.

Для выбранного аква-катиона направление процессов поликонденсации существенно зависит от его абсолютной концентрации в растворах и природы аниона исходной соли. Анионы, которые могут входить в первую координационную сферу рассматриваемого аква-катиона, оказывают наибольшее влияние на направление процессов поликонденсации и структуру формирующихся ПГК. По степени влияния на процессы поликонденсации и свойства осадков анионы можно расположить в ряд:  $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{Cl}^- \cong \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ .

Для каждого аква-иона существует область осаждения, определяемая значениями pH и температуры, в которой аморфные гидроксиды «наследуют» структуру и размеры «ключевых» форм ПГК. Здесь ближний порядок в аморфных гидроксидов генетически связан со структурой соответствующего ПГК, и осадок содержит столько разновидностей аморфных гидроксидов, сколько структурно- и химически-различимых «ключевых» ПГК образуется в растворе на стадиях, предшествующих образованию осадков. На основе исследования большого числа систем мы пришли к выводу о том, что образование осадков гидроксидов включает следующие общие стадии:

**мономер  $\leftrightarrow$  димер  $\leftrightarrow$  ключевой ПГК  $\rightarrow$  первичная частица  $\rightarrow$  неупорядоченные (упорядоченные) агрегаты ПЧ  $\rightarrow$  гель.**

В структуре, химическом составе и последовательности расположения функциональных групп атомов ключевых ПГК «запрограммирована» информация о ходе эволюции аморфных гидроксидов при старении вплоть до перехода их в кристаллическое состояние. Знание структуры ключевых ПГК и их содержания в исходных растворах позволяет количественно предсказывать фазовый состав продуктов старения.

Процессы поликонденсации в смешанных растворах солей M(III)-M(II) или  $M_1(III)$ - $M_2(III)$  подчиняются некоторым общим закономерностям:

1. На начальных этапах процессов поликонденсации аква-катионов из них формируются лабильные малоядерные смешанные комплексы M(III)-M(II) со временем жизни порядка мс. В дальнейшем они перестраиваются в другие формы комплексов. Поэтому их роль сводится к изменению направления процессов поликонденсации аква-ионов M(III) вследствие промежуточного взаимодействия между аква-катионами M(III) и M(II). То же самое характерно и для систем  $M_1(III)$ - $M_2(III)$ .
2. В системах  $M_1(III)$ - $M_2(III)$  и в особенности M(III)-M(II) при поликонденсации формируются стабильные ключевые гетероядерные комплексы при условии, что на промежуточных этапах один из компонентов существует в форме моноядерного гидроксокомплекса.

3. В смешанных растворах солей трехвалентных металлов на стадиях, предшествующих образованию ПЧ, как и в случае индивидуальных систем, формируются полиядерные гидроксокомплексы. Взаимодействие осуществляется между ПГК соосаждаемых компонентов. Необходимым условием такого взаимодействия является структурная «совместимость» самих полиядерных гидроксокомплексов или промежуточных продуктов их старения. Для «несовместимых» ПГК при соосаждении из смешанных растворов формируются ПЧ индивидуальных гидроксидов, а для «совместимых» – первичные частицы со смешанной полимерной структурой. Исследование механизма формирования различных по своей природе гидроксидов позволило нам разработать классификацию уровней взаимодействия компонентов в соосажденных гидроксидов, сформулировать принципиально новые представления о строении аморфных гидроксидов и возможности регулирования их свойств путем управления процессами поликонденсации аква-ионов осаждаемых металлов в растворах.

#### Литература:

1. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Федотов М.А., Плясова Л.М. Ж. неорган. химии, 1978, т.23, с.1798-1803.
2. Криворучко О.П., Буянов Р.А. «Развитие теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов и ее применение в научных основах приготовления катализаторов». Всесоюзная школа по катализаторам. Лекции. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1981, ч.3, с.122-150.
3. Буянов Р.А., Криворучко О.П. React. Kinet. Catal. Lett., 1987, v.35, № 1-2, p.293-302.
4. Федотов М.А., Тарабан Е.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А. Ж. неорган. химии, 1990, т.35, № 5, с.1226-1230.
5. Федотов М.А., Тарабан Е.А., Буянов Р.А. Ж. неорган. химии, 1993, т.38, № 11, 1849-1854.

#### 2.4. ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА НОСИТЕЛЯХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ Mo, W и Re – НОВЫЙ КЛАСС ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАТЕЗИСА ОЛЕФИНОВ

*д.х.н. Старцев А.Н., д.х.н. Кузнецов Б.Н., д.х.н. Ермаков Ю.И.*

Реакция метатезиса олефинов, открывая в начале 60-х годов, привлекла внимание многих исследователей благодаря необычному характеру превращения молекул олефинов, когда из двух одинаковых молекул образуются две новые с более короткой и более длинной, чем у исходных молекул, углеводородной цепочкой. Данная реакция нашла применение во многих новых и неожиданных каталитических процессах. Наиболее активными каталитическими системами являются лишь соединения на основе Mo, W и Re. Обычно данную реакцию проводят в мягких условиях в гомогенной среде с участием сокатализаторов. На гетерогенных катализаторах реакция метатезиса ненасыщенных молекул протекает лишь при повышенной температуре,

причем она не отличается высокой селективностью, что приводит к быстрой дезактивации катализаторов.

Нами создан новый класс гетерогенных катализаторов, которые проявляют высокую активность в очень мягких условиях (25-50°C) с высокой селективностью. Данные катализаторы получали закреплением на поверхности носителя металлоорганических и металлокомплексных соединений Mo, W и Re.

В качестве исходных соединений использовали:  $\pi$ -аллильные комплексы  $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$  и  $\text{W}(\text{C}_4\text{H}_7)_4$ ,  $\eta^4$ -диеновые комплексы  $\text{MoL}_3$  и  $\text{WL}_3$ , где L – бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен, ацетилацетонатные комплексы  $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  и  $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , оксалатные комплексы  $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  и  $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ .

Изучено взаимодействие данных металлокомплексов с поверхностью  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что в большинстве случаев протекает химическое взаимодействие металлокомплексов с поверхностными OH-группами оксидного носителя по механизму лигандного замещения. В случае анионных комплексов молибдена реакция с поверхностью оксида алюминия протекает по механизму ионного обмена с сохранением структуры остовного фрагмента металлокомплексов. Активность, селективность и стабильность работы полученных катализаторов в реакциях метатезиса пропилена и гексена-1 заметно превосходят традиционные каталитические системы.

#### Литература:

1. Kuznetsov B.N., Startsev A.N., Yermakov Yu.I. J. Molec. Catal., 1980, v.8, № 2, p.135-145.
2. Startsev A.N., Boddanovic H., Bonnemann H., Rodin V.N., Yermakov Yu.I. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1986, p.381-382.
3. Startsev A.N., Klimov O.V., Khomyakova E.A. J. Catal., 1993, v.139, № 1, p.134-141.
4. Klimov O.V., Khomyakova E.A., Startsev A.N. Catal. Lett., 1993, v.19, № 2, p.189-195.

## 2.5. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

*к.х.н. Рындин Ю. А., д.х.н. Кузнецов Б. Н., д.х.н. Ермаков Ю. И.*

В начале семидесятых годов разработаны методы приготовления нанокластеров активных металлов на оксидных и углеродных подложках, основанные на взаимодействии металлоорганических соединений с поверхностными функциональными группами этих носителей с последующим восстановлением закрепленных металлокомплексов [1]. Найдено примерное постоянство удельной каталитической активности в ряде реакций синтеза и превращения углеводов в широком интервале размеров металлических частиц 3-20 нм. Отклонения от правила Борескова, наблюдаемые для наночастиц нанесенных металлов, обусловлены особенностями их структуры и электронных свойств.

Предложены новые подходы к приготовлению нанесенных биметаллических кластеров, основанные на методе «поверхностной сборки». Трудновосстанавливаемые элементы III-VII групп, присутствующие в виде поверхностных низковалентных ионов, являются центрами стабилизации нанокластеров активного металла, обладающих высокой термической устойчивостью к спеканию и необычными каталитическими свойствами в гидрировании СО и превращениях углеводов.

На основании этой концепции предложен механизм т. н. «сильного взаимодействия металл-носитель» (СВМН), в рамках которого особенности адсорбционных и каталитических свойств металлов VIII группы на оксидах переходных элементов, в том числе и лантанидов, связаны с образованием на границе «металл-оксид» смешанных активных центров, состоящих из атомов металла и катионов подложки [2, 3].

#### Литература:

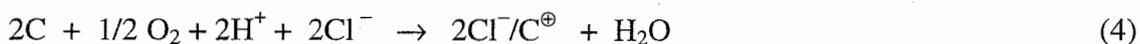
1. Ioffe M.S., Kuznetsov B.N., Ryndin Yu.A., Yermakov Yu.I. 6<sup>th</sup> Int. Congr. Catal., London. Proceed., 1976, v.1, p.131- 138.
2. Yermakov Yu.I., Ryndin Yu.A. 5<sup>th</sup> Intern. Symp. RННС, Novosibirsk. Proceed., 1986, p.1019-1040.
3. Alekseev O.S., Nosova L.V., Ryndin Yu.A. 10<sup>th</sup> Int. Congr. Catal., Budapest. Proceed., 1993, v.1, p.837- 847.

## 2.6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

*Симонов П.А., к.х.н. Романенко А.В., д.х.н. Лихолобов В.А.*

Физико-химические процессы, которые протекают при пропитке углеродного носителя раствором соли металла, в значительной мере определяют состояние нанесенного металлического катализатора.

Нами показано, что в системе воздух/раствор  $H_2PdCl_4$  /углерод могут иметь место следующие процессы [1,2]



Преимущественное протекание того или иного процесса зависит, с одной стороны, от химической природы поверхности угля, его текстурных характеристик и гранулометрии, а с другой – от условий нанесения и состава раствора предшественника катализатора (см. таблицу).

**высокое** ← соотношение  $\text{PdCl}_2:\text{Pd}^0$  в адсорбированных соединениях → **низкое**

|   |  |
|---|--|
| 1. Порошковый углеродный носитель   | 1. Гранулированный носитель  |
| 2. Низкая температура   | 2. Высокая температура   |
| 3. Высокая концентрация $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ в растворе (пропитка по влагеёмкости или интенсивное перемешивание суспензии) | 3. Низкая концентрация $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ (адсорбция из избытка растворителя) |
| 4. Присутствие растворенных лигандов, уменьшающих величину $E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0}^0$                                   | 4. Отсутствие указанных лигандов   |
| 5. Присутствие растворенных окислителей (например, $\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , и др.: <i>пути 1 или 4</i> )         | 5. Отсутствие соокислителей (инертная атмосфера)                                     |
| 6. Низкая удельная поверхность носителя   | 6. Высокая поверхность угля  |
| 7. Высокая концентрация кислородсодержащих группировок кислотного типа ( <i>пути 4</i> )  | 7. Высокое содержание основных центров   |
| 8. Преадасорбция кислот ( <i>пути 1-3</i> )   | 8. Отсутствие этой обработки   |

Процесс (1) протекает по механизму электрохимического восстановления ионов металлов, а не за счет окисления углеродной матрицы до поверхностных и газообразных окислов углерода (что являлось общепринятой точкой зрения на природу редокс процессов с участием углерода) [2]. Каждая частица угля при контакте с электролитом становится своеобразным короткозамкнутым гальваническим элементом: те фрагменты её *внешней* поверхности, которые обладают наименьшей работой выхода электрона, служат катодом, на котором происходит восстановление окислителя (т.е.  $\text{Pd}^{2+}$ ) до тех пор, пока на оставшейся (внутренней) поверхности угля, которая служит анодом, не сформируется двойной электрический слой (ДЭС). Закономерности возникновения и роста частиц палладия в этом случае аналогичны закономерностям осаждения металлов электролизом растворов их солей; по реакции (1) обычно образуются грубодисперсные (более 100 Å), микроблочные частицы Pd [2].

Ионы  $\text{Cl}^-$  в ДЭС способны обмениваться на металлокомплексные анионы в соответствии с реакцией (2). Пары  $\text{Cl}^-/\text{C}^\oplus$  локализуются преимущественно на внешней поверхности гранул углей [2], рядом с частицами  $\text{Pd}^0$ , вероятно, из-за ограниченной подвижности дырок  $\text{C}^\oplus$ , обмен анионов  $\text{Cl}^-$  на палладийсодержащие анионы приводит к концентрированию сорбированных  $\text{PdCl}_4^{2-}$  анионов снаружи гранул носителя, что впоследствии, при восстановлении адсорбированных предшественников, приводит к образованию областей с высокой локальной концентрацией частиц металлического палладия. Такие катализаторы характеризуются низкой устойчивостью к спеканию.

Образование поверхностных  $\pi$ -комплексов  $\text{PdCl}_2$  с  $>\text{C}=\text{C}<$  фрагментами углеродной матрицы (реакция (3)) также можно рассматривать как один из путей формирования

ДЭС (путь 4), конкурентный восстановлению  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (реакция (1), путь 1). При установлении адсорбционного равновесия эти  $\pi$ -комплексы  $\text{PdCl}_2$  оказываются равномерно распределенными по поверхности носителя [2]. Они классифицированы по их устойчивости к действию элюентов: различают центры слабой ( $A_1$ ), сильной ( $A_2$ ) и очень сильной ( $A_3$ ) адсорбции [1]. Сравнительное изучение ряда углеродных носителей, таких как графит, сажи, активные угли, филаментарный углерод и Сибунит (включая и химически модифицированные) [1, 3-5], а также фуллерены ( $\text{C}_{60}$ , луковичные фуллерены), выявило, что центры  $A_1$  состоят из гексагонов на фрагментах базальных граней кристаллитов углерода, в то время как центры  $A_2$ , по-видимому, являются некоторой совокупностью  $>\text{C}=\text{C}<$  фрагментов боковых и базальных граней, которая представляет собой поверхностную ступеньку; центры  $A_3$  локализованы в микропорах. Соотношение количеств этих центров для углей, традиционно используемых в качестве носителей:  $A_1:A_2:A_3 \sim 1:1:0.1$  [4]. В процессе сушки поверхностные комплексы  $\text{PdCl}_2$ , координированные на центрах  $A_1$  и  $A_2$ , диссоциируют, причём образуются кластеры  $(\text{PdCl}_2)_n$  с размером 16-18 Å ( $n \sim 70$ ), которые при восстановлении водородом дают частицы металлического палладия 12-50 Å в диаметре. Дисперсность палладиевых катализаторов, полученных этим путём, мало зависит от количества нанесенного металла и степени окисленности поверхности носителя [5], но сильно зависит от субструктурных характеристик (например, степени трехмерной упорядоченности углеродного носителя).

Таким образом, дисперсность и характер распределения по зерну носителя частиц металлического палладия определяется соотношением различных поверхностных форм их сорбированных предшественников. Полученные нами знания о закономерностях формирования этих предшественников металла не только позволили целенаправленно синтезировать нанесенные палладиевые катализаторы с заранее заданными свойствами, но и открыли новые подходы к синтезу катализаторов на основе других благородных металлов, нанесенных на углеродные носители.

#### Литература:

1. Симонов П.А., Семиколенов В.А., Лихолобов В.А., Боронин А.И., Ермаков Ю.И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1988, № 12, с. 2719-2724.
2. Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P., Moroz E.M., Boronin A.I., Chuvilin A.L., Likhonobov V.A. Carbon, 1997, v.35, № 1, p.73-82.
3. Симонов П.А., Чувилин А.Л., Лихолобов В.А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1989, № 9, с.1952.
4. Симонов П.А., Мороз Э.М., Лихолобов В.А., Плаксин Г.В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1990, № 7, с.1478-1483.
5. Simonov P.A., Moroz E.M., Chuvilin A.L., Kolomiichuk V.N., Boronin A.I., Likhonobov V.A. 6<sup>th</sup> Intern. Symp. on Sci. Bases for the Preparation of Heterogen. Catalysts, 1994, Louvain-la-Neuve, Belgium. Abstr., v.3, p.201.

## 2.7. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ, ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ, И ИЗУЧЕНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

*д.х.н. Семиколенов В.А., д.х.н. Лихолобов В.А., д.х.н. Ермаков Ю.И.*

Перспективным направлением в изучении факторов, определяющих каталитические свойства активного центра, является целенаправленный синтез комплексов, закрепленных на поверхности твердых носителей. Такие системы могут сочетать в себе свойства как гомогенных комплексов – возможность регулирования природы центрального атома и его лигандного окружения, так и гетерогенных систем – получение на поверхности координационно ненасыщенных структур.

На основе реакции поверхностных гидроксильных групп с функционализированными этоксисиланами разработаны методы закрепления на поверхности силикагеля широкого набора моно-, би- и тридентантных лигандов, содержащих донорные атомы азота, серы и фосфора [1-3]. Обнаружено, что закрепленные лиганды располагаются на поверхности в виде «островков» на расстоянии ~1,0 нм друг от друга с расстоянием между островками ~3-4 нм. Показано, что устойчивость комплексов палладия с закрепленными на силикагеле органическими лигандами в условиях каталитической реакции определяется тремя основными факторами:

- адсорбционным равновесием с комплексом в растворе, которое определяет смывание активного металла;
- способностью закрепленного лиганда стабилизировать нольвалентные соединения палладия, что препятствует разрушению комплекса до металлического палладия;
- превращением закрепленного лиганда в координационной сфере палладия под действием реакционной среды.

Изучены каталитические свойства закрепленных моноядерных комплексов палладия в различных реакциях превращения олефинов. Показано, что изменение каталитической активности координированного иона палладия в основном определяется прочностью связи закрепленный лиганд – палладий.

На основе закрепленного дифосфинового лиганда проведен синтез закрепленных биядерных комплексов палладия с различной структурой фрагмента  $Pd_2$ . Показана взаимосвязь между структурой активного биядерного центра и его каталитической активностью в гидрировании олефинов [2].

Разработан метод постепенного наращивания числа атомов палладия в закрепленном полиядерном комплексе. Исследовано влияние количества атомов палладия в закрепленном полиядерном комплексе на электронное состояние палладия, его каталитические свойства в гидрировании олефинов и в структурно-чувствительной реакции диспропорционирования циклогексена. Показано, что каталитические свойства

закрепленных полиядерных комплексов, содержащих более трех атомов палладия, приближаются к свойствам дисперсного металлического палладия [3].

Предложен метод получения закрепленных палладий-кобальтовых фосфиновых комплексов. Показано, что каталитическая активность гетероатомных комплексов в реакции гидроформилирования пропилена существенно превосходит активность гомоядерных комплексов [4]. Наблюдаемый синергетический эффект обусловлен тем, что присутствие палладия в составе активного центра облегчает стадию активации водорода и гидрогенолиз ацилкобальткарбонильного интермедиата, а присутствие кобальта обеспечивает активацию молекулы оксида углерода и её присоединение к олефиновой связи.

Таким образом, проведенное исследование иллюстрирует применение идеи гетерогенизации металлокомплексов для решения фундаментальных проблем катализа.

#### Литература:

1. Семиколонов В.А., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. Кинетика и катализ, 1977, т.18, № 5, с.1294-1300.
2. Семиколонов В.А., Михайлова Д.Х., Собчак Я.В., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. Кинетика и катализ, 1980, т.21, № 2, с.526-529.
3. Семиколонов В.А., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. Кинетика и катализ, 1981, т.22, № 6, с.1475-1479.
4. Moroz B.L., Semikolenov V.A., Likholobov V.A., Yermakov Yu.I. Chem. Commun., 1982, p.1286-1287.

## 2.8. СТРУКТУРА ПОЛИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) И ПРОДУКТОВ ИХ АДСОРБЦИИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

*Троицкий С.Ю., д.х.н. Лихолобов В.А.*

Синтез полиядерных гидроксокомплексов палладия (II) (ПГК) с их последующей адсорбцией углеродными материалами (УМ) – часто встречающаяся стадия приготовления катализаторов Pd/C. Активные металлические центры в таких катализаторах получают восстановлением сорбированных частиц окисленных форм палладия подходящим восстановителем. Однако, в литературе практически не уделено внимания исследованию структуры ПГК, процессов их адсорбции, составу и структуре образующихся при этом адсорбированных продуктов.

Сложность исследования ПГК связана с их нестабильностью, невозможностью выделить из раствора без разрушения. Традиционные методы исследования ПГК предполагают математическую обработку данных УФ-спектроскопии или потенциометрии. Однако, при большой массе ПГК точность измерений и расчетов оказывается недостижимой для получения однозначных выводов.

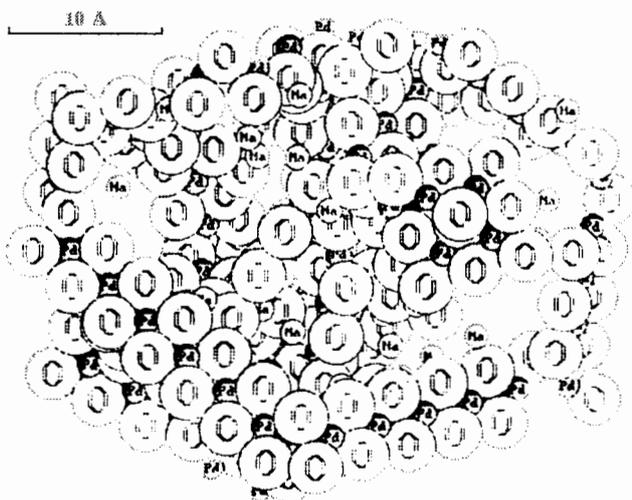
В наших работах впервые было приведено комплексное исследование состава и строения ПГК физико-химическими методами: УФ- и  $^{17}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{133}\text{Cs}$  ЯМР-спектроскопии [1,2], а также методами МУР, РФА, РРА, EXAFS.

При гидролизе  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , происходящем при добавлении щелочи в раствор  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  при значениях pH порядка 4, происходит замещение Cl-лигандов на OH-группы, сопровождающееся образованием ПГК. Добавление в раствор  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  1 эквивалента NaOH приводит к выделению в раствор двух Cl-ионов, из которых один остаётся связанным с ПГК как компонент двойного электрического слоя.

$^{133}\text{Cs}$  ЯМР спектры Cs-содержащих ПГК характеризовались наличием двух сигналов, один из которых соответствовал ионам  $\text{Cs}^+$ , находящимся во «внешнем» по отношению к ПГК растворе, другой – ионам, входящим во внутренние полости ПГК. Сходные с этими изменениями наблюдались в спектрах ЯМР  $^{23}\text{Na}$  и  $^{39}\text{K}$ . Таким образом, было установлено, что ионы щелочных металлов входят в состав ПГК.

При добавлении щелочи в растворы  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  эквимольная часть ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  подвержена гидролизу, при этом все O-содержащие соединения Pd находятся в составе больших полимерных образований. Измерение концентрации ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  при варьировании NaOH/Pd позволило установить, что в состав ПГК входит 2 OH-группы на 1 атом Pd, и был сделан вывод, что ПГК палладия описываются формулой  $[\text{NaPd}(\text{OH})_2]_n \cdot n\text{Cl}$ . При этом ионы  $\text{Cl}^-$  находятся в сольватном окружении и с Pd(II) химически не связаны, а катионы  $\text{Na}^+$  связаны со структурой ПГК.

Полученные кривые распределения ПГК по размерам в растворах с разными соотношениями NaOH/Pd свидетельствуют о том, что в растворах преобладают частицы с диаметром порядка 35 Å. Частицы больших диаметров образуются в результате агломерации нескольких первичных частиц в глобулы. Характер распределения не зависит от соотношения NaOH/Pd, однако старение растворов приводит к уменьшению диаметров частиц. Оба метода (ПЭМ и МУР) привели нас к выводу, что начальные частицы ПГК содержат около 100-150 атомов Pd.



Компьютерная модель ПГК палладия, построенная на основе данных физико-химических исследований, представлена ниже.

Методом EXAFS были измерены расстояния вокруг Pd в частицах ПГК в растворах и суспензиях. Было установлено, что ПГК имеет нитевидное строение, без  $3^x$ -мерной упорядоченности. Атомы Pd соединены друг с другом через одинарные или двойные кислородные мостики. «Нити»

Pd-O-Pd сшиты ионами щелочных металлов, их связь с ПГК осуществляется таким же образом, как в комплексах этих ионов с краун-эфирами. Двойные мостики имеют углы связи Pd-O-Pd  $90^\circ$  – как в кристаллической решетке PdO, а одинарные –  $105^\circ$ , как в молекуле воды.

Методом РРА определены межатомные расстояния в частицах ПГК, находящихся в суспензии. Найдено, что эти расстояния аналогичны расстояниям в кристаллической решетке PdO. При этом соотношение максимумов в кривых РРА показывает, что в свежеприготовленных образцах интенсивность пиков, относящихся к линейным фрагментам кристаллической решетки PdO, ниже, чем в идеальной структуре. Состаривание или сушка образцов ПГК приводит к более совершенной  $3^x$ -мерной упорядоченности и формированию структуры PdO.

Полученные данные позволяют разработать новые приёмы получения систем Pd/C и открывают возможности в варьировании их каталитических свойств.

#### Литература:

1. Троицкий С.Ю., Федотов М.А., Лихолобов В.А. Коорд. химия, 1990, т.16, № 12, с.1675-1677.
2. Троицкий С.Ю., Чувилин А.Л., Кочубей Д.И., Новгородов Б.Н., Коломийчук В.Н., Лихолобов В.А. Известия РАН, сер. хим., 1995, № 10, с.1901-1905.
3. Троицкий С.Ю., Федотов М.А., Лихолобов В.А. Известия РАН, сер. хим., 1993, № 4, с.675-680.
4. Троицкий С.Ю., Чувилин А.Л., Богданов С.В., Мороз Э.М., Лихолобов В.А. Известия РАН, сер. хим., 1996, № 6, с.1366-1372.

## 2.9. НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБОНИЛОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*к.х.н. Кузнецов В.Л.*

Разработан метод приготовления нанесенных катализаторов, основанный на адсорбции моноядерных и кластерных карбонильных комплексов переходных металлов (Fe, Co, Rh, Ru, Re и др.) на поверхности оксидных и углеродных носителей. Метод позволяет получать катализаторы, содержащие как ультрадисперсные частицы металла VIII группы (~1-5 нм), так и поверхностные ионы металлов, связанные с поверхностью носителя через атомы кислорода. Этим методом могут быть получены как монокомпонентные катализаторы, так и многокомпонентные (при адсорбции гетероядерных кластеров). Метод позволяет избежать загрязнения катализаторов анионами кислотных остатков.

**Адсорбция карбонильных комплексов** на поверхность оксидных носителей может быть реализована за счет взаимодействия комплексов:

- с основными гидроксильными группами с образованием поверхностных анионных карбонильных комплексов;

- с Льюисовскими кислотными центрами с образованием аддуктов (Льюисовский центр – карбонильная группа – атом металла комплекса);
- с поверхностными лигандами, предварительно закрепленными на поверхности носителя и способными замещать карбонильную группу комплекса с образованием координационной связи с атомом металла (фосфины, поверхностные соединения олова (II));

Предложены принципиально новые подходы к приготовлению закрепленных металлокомплексов, включающие взаимодействие карбонильных соединений с поверхностными гидридными комплексами и реакцию гидридокарбонильных комплексов с поверхностными группировками основного типа.

**Формирование дисперсных частиц металла** достигается путем пиролиза адсорбированных комплексов в вакууме или протоке инертного газа или водорода. Наиболее дисперсные системы были получены с использованием носителей, изначально прочно связывающих карбонильные комплексы. Установлено влияние на дисперсность наносимого металла условий пиролиза (в частности, высокая скорость пиролиза приводит к образованию на поверхности носителя большого количества зародышей металла и, как следствие, к формированию высокодисперсных частиц металла размером около 1-2 нм). Кроме этого, на дисперсность формирующихся металлических частиц также оказывают влияние изменение условий нанесения комплекса; природы оксидного носителя; предварительных обработок носителя, влияющих на поверхностную концентрацию различных реакционно-способных групп.

Окисление нанесенных карбонильных комплексов приводит к формированию **ультрадисперсных оксидных частиц металла**, в предельных случаях имеющих эпитаксиальную природу.

Катализаторы, полученные с использованием карбонильных комплексов, были использованы для исследования закономерностей протекания ряда каталитических реакций (гидрирования СО, метатезиса пропилена, а также газификации углеродных материалов), для которых был установлен ряд важных закономерностей.

#### Литература:

1. Kuznetsov V.L., Bell A.T., Yermakov Yu.I. J. Catal., 1980, v.65, p.374-389.
2. Лисицын А.С., Кузнецов В.Л., Ермаков Ю.И. Кинетика и катализ, 1982, т.23, № 4, с.919-924, с.925-931.
3. Данилюк А.Ф., Кузнецов В.Л., Ермаков Ю.И. Кинетика и катализ, 1983, т.24, № 4, с.919-925, с.926-930; J. Molec. Catal., 1989, v.46, p.209-208.
4. Kuznetsov V.L., Romanenko A.V., Mudrakovskii I.L., Mastikhin V.M., Shmachkov V.A., Yermakov Yu.I. 8<sup>th</sup> Intern. Congr. on Catal., Berlin, Verlag-Chemie, Weinheim. Abstracts, 1984, v.5, p.3-14.
5. Lisitsyn A.S., Golovin A.V., Chuvilin A.L., Kuznetsov V.L., Romanenko A.V., Danilyuk A.F., Yermakov Yu.I. Applied Catal., 1989, v.55, p.235-259.

## 2.10. НОВЫЙ КЛАСС КАТАЛИЗАТОРОВ И НОСИТЕЛЕЙ – САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ МЕЗОФАЗЫ С МЕЗОПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

к.х.н. Романников В.Н., д.х.н. Фенелонов В.Б.

В 90-х годах начало формироваться принципиально новое направление нанотехнологии неорганических материалов. Оно основано на осаждении или соосаждении неорганического материала (I) с сурфактантом (S), т.е. ПАВ, которое приводит к самосборке жидкокристаллических мезофаз. После удаления сурфактанта образуются пористые мезофазы с регулярной, например, гексагональной упаковкой цилиндрических пор калиброванного размера в нанометровом диапазоне. Структура таких MMS (сокращение от Mesoporous Mesophases System) формируется по механизму копирования поверхностной структуры органических мицелл и поэтому отличается от получаемой в обычных условиях осаждения. Основные успехи пока достигнуты при синтезе MMS на основе силикатов.

Авторами проведены работы по изучению механизмов формирования термостабильных *несиликатных* MMS, анализу их структурных, текстурных и других физико-химических характеристик, включая свойства поверхности и каталитическое поведение. Базовая концепция исследований состоит в том, что наиболее эффективное взаимодействие, приводящее к формированию MMS, реализуется в системах с участием ионогенных сурфактантов ( $S^-$  или  $S^+$ ) и ионных форм неорганического материала ( $I^+$  или  $I^-$ ) по реакционным механизмам  $S^-I^+$  или  $S^+I^-$ . Установлено, что в отличие от самостабилизирующихся силикатных Si-MMS, ионные MMS на основе оксидов переходных металлов при удалении ПАВ полностью разрушаются. Поэтому в этом случае реализация ионного механизма на жидко-кристаллической стадии не является достаточным условием получения термостабильных MMS. Ключевой здесь становится стадия стабилизации, которая осуществлена заменой лигандов у атома переходного металла в сформированной MMS до удаления ПАВ. Такая трансформация состава MMS обеспечивает достаточно полную поликонденсацию неорганического компонента и последующее удаление ПАВ без коллапса структуры.

Для исследования текстурных характеристик MMS с гексагональной упаковкой цилиндрических мезопор разработан новый метод расчета, согласно которому размер мезопор  $d_{Me} = 1.4(\epsilon_{Me})^{1/2} a_0$ , где  $a_0$  – параметр гексагональной решетки,  $\epsilon_{Me}$  – объемная доля мезопор. Суммарная удельная поверхность фазы MMS  $A_{\Sigma} = 4.0/\rho d_{Me} [1.102(1+h_w/d_{Me})^2 - 1] + f_{SV}/\rho D_{Me}(1-\epsilon_{Me})$ . Первый член этого уравнения характеризует поверхность мезопор, а второй – внешнюю поверхность микроблоков (частиц) мезофазы с коэффициентом формы  $f_{SV}$  и средним размером  $D_{Me}$  ( $\rho$  – плотность,  $h_w$  – толщина стенок фазы MMS).

Использование развиваемого подхода для синтеза MMS на основе диоксида циркония показало, что после термообработки при 550-600°C Zr-MMS имеет аморфную

структуру с плотностью по гелию  $\sim 3.4$  г/см<sup>3</sup> и суммарную удельную поверхность до 530-560 м<sup>2</sup>/г, из которых 480-530 м<sup>2</sup>/г составляет поверхность мезопор с калиброванным размером 3.0-3.5 нм. По данным спектроскопических исследований поверхность таких мезопор химически однородна, т.е. составлена из однотипных центров, в отличие от многообразия поверхностных центров в известных кристаллических формах диоксида циркония. В связи с этим Zr-MMS представляет значительный интерес как основа для создания высококислотных катализаторов для процессов низкотемпературного превращения углеводородов.

Подобный подход позволяет получать стабильные MMS на основе оксидов других переходных металлов и смешанных оксидных систем, и является основой стратегии получения нового класса катализаторов и носителей в виде самоорганизующихся мезофаз с мезопористой структурой.

#### Литература:

1. Romannikov V.N., Zaikovskii V.I., Paukhstis E.A. Int. Symp. on Zeolites and Microporous Crystals, Tokyo, Japan. Proceed., 1997, p.17.
2. Romannikov V.N., Fenelonov V.B., Paukhstis E.A., Derevyankin A.U., Zaikovskii V.I. Microporous Materials, 1998, in print.
3. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.U. Microporous Materials, 1998, to be published.

## 2.11. ФОРМИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА ПРИ ОТЖИГЕ АЛМАЗОВ

*к.х.н. Кузнецов В.Л.*

Оптимизация взрывного метода синтеза ультрадисперсных алмазов (УДА,  $d \sim 2-6$  нм), привела к открытию в продуктах взрыва графитоподобных квазисферических частиц с луковичной структурой (УЛС). Было установлено, что частицы УЛС, состоящие из вложенных друг в друга фуллереноподобных оболочек, формируются непосредственно при отжиге УДА. Было также открыто формирование углеродных нанотрубок и других замкнутых искривленных форм углерода на поверхности микронных алмазов.

Исследование алмазов различной дисперсности (взрывных ультрадисперсных алмазов (УДА) со средним размером частиц 2.0 и 5.0-6.0 нм, синтетических и природных алмазов микронных размеров) комплексом физических методов (ПЭМВР, РФЭС, КР, квантово-химических методов и метода молекулярной механики) позволило выявить основные закономерности формирования на поверхности алмазов замкнутых фуллереноподобных структур углерода (в том числе углерода луковичной структуры, нанотрубок углерода).

С использованием измерений плотности алмазов *in situ* (путем регистрации изменений поглощения образцами гамма-излучения) в интервале 1300-1900 К были

получены кинетические параметры графитизации, позволяющие контролировать формирование на поверхности алмазов фуллереноподобных структур углерода.

При исследовании отжига УДА установлено:

а) температура начала превращения алмаза в УЛС зависит от размера его частиц (так, превращение частиц размером  $\sim 2$  нм начинается при 1400 К, превращение частиц размером  $\sim 5-6$  нм завершается при 1800 К);

б) процесс начинается с поверхности и развивается внутрь частиц, при этом внутренние отслаивающиеся графитоподобные слои замыкаются на внешние атомы трансформирующегося алмазного ядра, а края внешних графитоподобных оболочек замыкаются на внутренние формирующиеся графитоподобные оболочки;

в) наиболее высокие скорости превращения характерны для алмазных граней (111);

г) промежуточные продукты превращения представляют собой вложенные друг в друга полусферы с остатками алмазного ядра и квазисферические частицы со спиралеобразными слоями.

При исследовании отжига алмазов микронных размеров установлено, что:

а) превращение, как и в случае УДА, начинается с поверхности образцов;

б) наиболее выгодным является превращение граней (111) алмаза, в частности, на границах переходов «алмаз – графитоподобный углерод» наблюдаются переходы 3-х алмазных граней (111) в две графитоподобные (далее «3-2 переходы»).

в) формирующиеся графитоподобные слои замыкаются с образованием на поверхности алмаза нанотрубок, многослойных полусфер, вытянутых замкнутых образований, конусов, складок наноразмеров.

Установлено, что процесс образования замкнутых наноструктур является самоорганизующимся в силу сочетания двух топологических процессов: сжатия вдоль образующихся графитоподобных граней (001) по сравнению с гранями алмаза (111) и существенного расширения частицы перпендикулярно плоскостям формирующихся графитоподобных граней (0001). Рост графитоподобных частиц на поверхности алмаза может начинаться путем первоначального отслаивания графитоподобных граней вдоль поверхности граней (111) алмаза и замыканием образующихся графитоподобных граней на отжигаемую поверхность алмаза, а также путем графитизации краев граней (111) алмаза, выходящих на поверхность алмаза, с реализацией «3-2 переходов» и замыканием краев растущих слоев. По-видимому, наиболее энергетически выгодными центрами инициирования роста поверхностных замкнутых структур являются поверхностные дефекты (ступеньки, ямки, выступы и др.).

В результате выполненных исследований впервые был предложен способ получения на поверхности алмазов замкнутых фуллереноподобных структур углерода, заключающийся в осуществлении контролируемого отжига алмазных образцов. Выявленные черты графитизации алмазов делают более ясным механизм формирования алмазных пленок и роли графитоподобного углерода, образующегося на

начальных стадиях формирования алмаза в условиях вакуумного напыления. Полученные новые формы углерода представляют интерес как с точки зрения современной химии углерода, касающейся химии искривленных углеродных материалов, так и с точки зрения создания на их основе холодных эмиттеров для вакуумной электроники.

#### Литература:

1. Kuznetsov V.L., Mal'kov I.Yu., Chuvilin A.L., Moroz E.M., Kolomiichuk V.N., Shaikhutdinov Sh.K., Butenko Yu.V. Carbon, 1994, v.32, № 5, p.873-882.
2. Kuznetsov V.L., Mal'kov I.Yu., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V. Chem. Phys. Letters, 1994, v.222, p.343-348.
3. Kuznetsov V.L., Mal'kov I.Yu., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V., Gutakovskii A.K., Stankus S.V., Khairulin R.A. Materials Research Society Symp. Proceed., 1995, v.359, p.105-110.
4. Obraztsova E.D., Kuznetsov V.L., Loubnin E.N., Pimenov S.M., Pereverzev V.G. «Nanoparticles in Solids and Solutions», NATO ASI Series 3 (High Technology), 1996, v.18, Edit. by J.H. Fendler and I. Dekany, p.485-496.
5. Kuznetsov V.L., Butenko Y.V., Chuvilin A.L., Boronin A.I., Kvon R.I., Koshcheev S.V., Stankus S.V., Khairulin R.A. 23<sup>rd</sup> Biennial Conf. on Carbon, Pennsylvania, Extended Abstracts and Program, 1997, v.2, p.326-327.

## 2.12. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТИПА СИБУНИТ

*д.х.н. Семиколенов В.А., к.х.н. Плаксин Г.В.*

Актуальной проблемой в приготовлении нанесенных катализаторов является получение углеродных носителей с определенной микрокристаллической и пористой структурой. Принципиально новый метод получения таких углеродных материалов основан на осаждении пиролитического углерода на поверхности дисперсного технического углерода с последующей активацией полученного углеродного композита. Совокупность углеродных носителей, приготовленных данным методом, получила название Сибунит.

Нанесение пиролитического углерода на сформованные гранулы технического углерода приводит к образованию макропористых носителей с узким распределением пор по размерам. Показано, что ключевыми факторами, определяющими размер и объем крупных пор, являются размер первичных глобул технического углерода, способ их упаковки в агрегаты и количество нанесенного пиролитического углерода [1,2]. Формирование тонких пор происходит на стадии активации композита паровоздушной смесью. При этом за счет выгорания рыхлых форм углерода первоначально образуются микропоры, которые последовательно превращаются в супермикропоры и далее в мезопоры [3,4]. В результате активации формируется пористая матрица из пиролитического углерода в виде «слепок» формы глобул исходного технического углерода.

Структура и химический состав поверхности формируются в ходе дополнительных обработок углеродного носителя. Высокотемпературная прокалка носителя в инертной атмосфере приводит к его частичной графитизации [5]. Происходит упорядочение структуры поверхностных слоев углерода, которое сопровождается уменьшением объема тонких пор и выравниванием геометрии поверхности. В результате такой обработки пористая матрица приобретает вид многогранника, образованного блоками графитоподобного углерода с выходом на поверхность преимущественно базальных граней. Показано, что степень графитизации возрастает с повышением температуры прокалики и уменьшением кривизны поверхности носителя, которая, в свою очередь, зависит от размера первичных глобул технического углерода, использованного для приготовления композита. Прокалка носителя в окислительной атмосфере приводит к выравниванию энергетических неоднородностей поверхности за счет выгорания наиболее реакционноспособных участков. В противоположность этому, прокалка в среде газообразных углеводородов приводит к покрытию поверхности носителя слоем «рыхлого» пиролитического углерода, обладающего высокой реакционной способностью. Химическое модифицирование такого носителя в мягких условиях позволяет создать высокую концентрацию поверхностных функциональных групп. Таким образом, проведенное исследование позволило представить общую схему формирования структуры композиционных углеродных носителей и выяснить факторы, оказывающие существенное влияние на их структурные характеристики.

#### Литература:

1. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Чувиллин А.Л., Плаксин Г.В., Суrowикин В.Ф., Ермаков Ю.И., Семиколонов В.А. Химия твердого топлива, 1990, № 2, с.125-129.
2. Суrowикин В.Ф., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В., Семиколонов В.А., Оккель Л.Г. Химия твердого топлива, 1995, №3, с.62-68.
3. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В., Суrowикин В.Ф., Семиколонов В.А. Химия твердого топлива, 1990, № 4, с.124-128.
4. Плаксин Г.В., Суrowкин В.Ф., Фенелонов В.Б., Семиколонов В.А., Оккель Л.Г. Кинетика и катализ, 1993, т.34, № 6. с.1079.
5. Плаксин Г.В., Семиколонов В.А., Зайковский В.И., Мороз Э.М., Гаврилов В.Ю. Кинетика и катализ, 1997 г. (в печати).

### 2.13. СОСТАВ И СОСТОЯНИЕ $\text{PMoV}$ и $\text{PWV}$ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ МНОГОЯДЕРНОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

*к.х.н. Максимовская Р.И., д.х.н. Федотов М.А.*

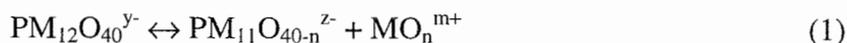
Гетерополикислоты состава  $\text{H}_{3+n}[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]$  (ГПК-п) нашли широкое применение как катализаторы жидкофазного окисления. Состояние и состав в водных

растворах РМoV-ГПК и их вольфрамовых аналогов изучены методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{51}\text{V}$  [1-5].

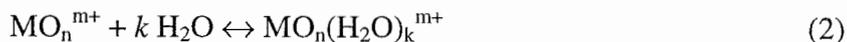
Было найдено [2], что фосформolibденовые ГПК-п с различным числом атомов Vn характеризуются химическим сдвигом (ХС) фосфора и ванадия. С увеличением содержания ванадия в гетерополианионе (ГПА) линии ЯМР  $^{31}\text{P}$  смещаются в слабое, а  $^{51}\text{V}$  – в сильное поле. Причем ГПА с одинаковым n, но с разным взаимным расположением атомов V (позиционные изомеры) при  $n \geq 2$  наблюдаются по разным линиям [1,2]. Проведенные исследования показали, что ГПА с разными n ( $n = 1-6$ ) существуют в растворе как таковые; было обнаружено, что препараты ГПК, синтезированные известными методами и охарактеризованные химическим анализом как индивидуальные, представляют собой смеси ГПК с разным n, их изомеров и оксованадиевых форм. Если для ГПА с  $n = 1-2$  достигается содержание основного ГПА более 90%, для более высоких n содержание примесных ГПА превышает 30%. Для ГПА с  $n = 1-4$  спектрами ЯМР  $^{17}\text{O}$  показано соответствие их структуры в растворе структуре Кеггина, при большем n число атомов M в ГПА превышает 12.

Протонирование ГПА приводит к изменению ХС линий ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^{51}\text{V}$ . Обнаружено, что ГПА-0 и ГПА-1 не протонируются в водных растворах вплоть до 3-7 N HCl или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ГПА-2 протонируются при  $\text{pH} < 1.5$ , акцептируя 1 протон. ГПА-3 и -4 протонируются уже в слабокислых растворах. Высокозаряженные ГПА протонируются с понижением заряда до  $\sim -4$ . Таким образом, в растворе наблюдается протонирование теми протонами, которые составляют последние ступени диссоциации многоосновных ванадийзамещенных ГПК. Разные позиционные изомеры ГПА-n протонируются в разной степени. В большей степени протонируются анионы с соседними атомами V(V) в одном триплете. При прочих равных условиях протонирование РWV-ГПА происходит в более кислых растворах, чем для РМoV-ГПА, что соответствует большей кислотности РWV-ГПК. В достаточно кислых растворах ГПА-n диссоциируют с отщеплением  $\text{VO}_2^+$  и образованием ГПА-n с меньшими n.

Атомы O ГПА находятся в состоянии медленного обмена с водой, характеристики которого были определены в [3-4] по скорости изотопного обмена  $^{16}\text{O} \leftrightarrow ^{17}\text{O}$ . Обмен атомами O между ГПА и водой включает стадии диссоциации ГПА:



где M=Mo(VI), W(VI), V(V), и обмена кислородом между оксикатионами и водой при сольватации оксикатиона:



Лимитирующей является стадия (1). Скорость обмена по разным позициям различна. Наиболее быстро обмениваются концевые атомы O в группах O=V, медленней и с почти одинаковой скоростью – атомы O в группах O=W и V-O-W, наиболее медленно – атомы в группах W-O-W. Во всех случаях скорость обмена в

растворах PWV ГПК значительно почти на два порядка ниже, чем в растворах PMoV ГПК, [4]. Скорость обмена кислорода зависит от числа атомов V. Для PMoV ГПА скорость обмена уменьшается в ряду ГПА-0 > ГПА-1 > ГПА-2. Для раствора PMo<sub>12</sub>-ГПК равновесие устанавливается при 20°C за 10 минут. PW<sub>12</sub>-ГПК при тех же условиях равновесие не наступает и за несколько месяцев. Введение в PW-ГПА атома V резко ускоряет обмен, и изотопное равновесие при 20° устанавливается за 20 суток. С увеличением содержания ванадия скорость обмена падает. С повышением pH раствор подходит к области стабильности ненасыщенных ГПА, и скорость обмена возрастает.

Полученные данные показывают, что лабильность фрагментов структуры, в том числе, фрагментов, содержащих ванадий, значительно выше в PMoV ГПА, чем в изоструктурных PWV ГПА. По-видимому, это один из факторов, определяющих высокую эффективность PMo ГПК в качестве обратимых окислителей в реакциях жидкофазного окисления олефинов, для которых существенна достаточная равновесная концентрация оксикатиона VO<sub>2</sub><sup>+</sup> в растворе.

#### Литература:

1. Казанский Л.П., Федотов М.А., Птушкина М.Н., Спицын В.И. Докл. АН СССР, 1975, т.224, № 4, с.866-868.
2. Максимовская Р.И., Федотов М.А., Мاستихин В.М., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. Докл. АН СССР, 1978, т.240, № 1, с.117-120.
3. Федотов М.А., Максимовская Р.И. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с.128-131.
4. Федотов М.А., Максимовская Р.И., Бегалиева Д.У., Ильясова А.К. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, № 7, с.1477-1480.
5. Максимовская Р.И., Федотов М.А. Ж. неорган. химии, 1985, т.30, № 1, с.103-108.

## 2.14. ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ, СОСТАВ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ НАНЕСЕННЫХ ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

*д.х.н. Захаров В.А.*

Исследованы процессы формирования и состав нанесенных катализаторов циглеровского типа, содержащих хлориды титана и хлориды ванадия на носителях различной природы (силикагель, хлорид магния). На примере силикагеля, содержащего различные типы поверхностных функциональных групп, обеспечивающих разные формы связывания с тетрахлоридом титана (ковалентное, донорно-акцепторное) показано, что во всех случаях поверхностные соединения Ti(IV) разлагаются при взаимодействии с алюминийорганическим активатором. Основным направлением этих превращений является образование фазы TiCl<sub>3</sub>, которая и выступает в качестве активного компонента в системах SiO<sub>2</sub>/TiCl<sub>n</sub>/AlR<sub>3</sub>.

Максимальная активность достигается в нанесенных системах, получаемых при взаимодействии с высокодисперсным хлоридом магния, имеющим разупорядоченную

кристаллическую структуру. Нами впервые с использованием методов ИКС и ЭПР идентифицированы в хлориде магния поверхностные координационно-ненасыщенные ионы магния, имеющие хлорные вакансии и проявляющие свойства льюисовских кислотных центров. Установлена взаимосвязь между концентрацией этих центров и степенью упорядоченности кристаллической структуры хлорида магния. Показано, что прочное связывание хлоридов титана и ванадия с хлоридом магния протекает с участием поверхностных кислотных центров. Полученные нами результаты позволяют с единых позиций объяснить определяющее влияние степени упорядоченности кристаллической структуры традиционных циглеровских катализаторов на основе  $TiCl_3$  и нанесенных систем  $TiCl_4/MgCl_2$  на активность в полимеризации олефинов: в обоих случаях в формировании активного компонента и активных центров участвуют поверхностные координационно-ненасыщенные ионы металла, имеющие хлорные вакансии.

Методом ЭПР исследовано состояние ионов титана и ванадия в нанесенных системах  $TiCl_4/MgCl_2/AlR_3$ ,  $TiCl_3/MgCl_2$ ,  $VCl_4/MgCl_2$ . Установлена существенная неоднородность поверхностных хлоридов титана и ванадия в этих системах, проявляющаяся в присутствии трех групп соединений – изолированных ионов, поверхностных соединений и высокодисперсных частиц. Активные центры этих систем включены в состав поверхностных ассоциатов или частиц  $(TiCl_3)_n$ ; изолированные ионы  $Ti^{3+}$  являются неактивным состоянием. Роль носителя – хлорида магния заключается в стабилизации высокодисперсного состояния поверхностных ассоциатов  $(TiCl_3)_n$ .

Установлено, что повышенная активность нанесенных титанмагниевого катализаторов по сравнению с традиционным циглеровским катализатором ( $TiCl_3/AlR_3$ ) определяется повышенной концентрацией активных центров (в 10-100 раз). Максимальное число активных центров достигается при введении в состав магнийхлоридного носителя модифицирующих добавок со свойствами льюисовских кислот. Константы скорости роста для обоих катализаторов близки. Это свидетельствует о близком строении активных центров в обеих системах, включающих ион  $Ti^{3+}$  в хлорном окружении.

Установлена роль отдельных компонентов в нанесенных титанмагниевого и ванадиймагниевого катализаторах в регулировании морфологии полиолефинов, молекулярной структуры сополимеров и констант сополимеризации. Показано определяющее влияние природы переходного металла (Ti, V) на константы сополимеризации.

На основе этих результатов развиты подходы к синтезу новых высокоэффективных нанесенных катализаторов для различных технологий.

#### Литература:

1. Захаров В.А. Кинетика и катализ, 1980, т.21, с.892-903.
2. Zakharov V., Makhtarulin S., Poluboyarov V., Anufrienko V. Makromol. Chem., 1984, v.185, p.1781-1793.

3. Захаров В.А., Перковец Д.В., Букатов Г.Д., Сергеев С.А., Мороз Э.М., Махтарулин С.И. Кинетика и катализ, 1988, т.29, с.903-908.
4. Захаров В.А., Микенас Т.Б., Махтарулин С.И., Полубояров В.А., Панкратьев Ю.Д. Кинетика и катализ, 1988, т.29, с.1267-1272.
5. Zakharov V., Paukshtis E., Mikenas T., Volodin A., Vitus E., Potapov A. Macromol. Symp., 1995, v.89, p.55-61.

## 2.15. КАТАЛИЗ АНИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ОКСИДАМИ

*д.х.н. Юрьева Т.М., д.х.н. Плясова Л.М.*

Оксиды переходных металлов используются в качестве катализаторов большого круга химических процессов, в том числе процессов, протекающих в области невысоких температур (ниже 450°C). Для таких реакций наиболее эффективны катализаторы, сформированные при низких температурах. Известно, что часто низкотемпературные катализаторы проявляют значительно более высокую удельную (отнесенную к 1 м<sup>2</sup>) каталитическую активность. Выяснение причин особых свойств оксидов, полученных при низких температурах, имеет принципиальное значение для теории и практики катализа.

Было проведено исследование характера изменения состава и структуры ряда простых оксидов и оксидов сложного состава по мере их формирования с ростом температуры с одновременным изучением их каталитических свойств в ряде реакций. Показано, что как простые, так и многокомпонентные оксиды формируются в результате терморазложения исходных гидроксосоединений в два этапа через образование оксидов, из структуры которых не полностью удалены анионы соединения-предшественника, то есть через образование анионно-модифицированных (а.-м.) оксидов [1-3]. Разложение гидроксосоединения с образованием а.-м. оксида и переход последнего в хорошо окристаллизованный(ые) оксид(ы) с удалением примесных анионов разделено по температуре и прослеживается эффектами на термических кривых. А.-м. оксиды существуют в области температур между наблюдаемыми термическими эффектами и представляют собой самостоятельный класс соединений, промежуточный между гидроксосоединениями и оксидами.

А.-м. оксиды имеют, как правило, структуры, относящиеся к структурным типам соответствующих высокотемпературных оксидов, а в случае многокомпонентного оксида – доминирующего оксида. Однако, благодаря присутствию примесных анионов, структуры а.-м. оксидов дефектны, менее упорядочены и, как следствие, ионы металлов отличаются структурой ближайшего окружения кислородом. Замечательное свойство а.-м. оксидов – наследовать катионный состав соединений-предшественников – в случае многокомпонентного состава катализаторов приводит к образованию а.-м. оксидов сложного состава, которые не могут быть получены спеканием оксидов. Это приводит к двум следствиям:

- 1) образованию аномальных твердых растворов на основе а.-м. оксидов со стабилизацией ионов металлов в ином анионном окружении;
- 2) переходу части ионов металлов оксидов в иную степень окисления.

Такие соединения могут генерировать в условиях активации и реакции состояния, отличные от состояний, получаемых из смеси высокотемпературных оксидов, что обуславливает различие их каталитических свойств. Таким образом, исключительные каталитические свойства низкотемпературных образцов, наблюдаемые для различных реакций, есть следствие образования а.-м. оксидов и твердых растворов на их основе.

Здесь приведем только некоторые примеры проявления исключительных свойств а.-м. оксидов сложного состава.

1. Образование аномальных медноцинкалюминиевых твердых растворов обеспечивает стабилизацию ионов меди в виде плоскоквдратных кластеров малого размера [5]. В среде водорода в области 180-250°C эти ионы проявляют способность обратимо замещаться протонами с выходом на поверхность твердого раствора эпитаксиально связанных с ней плоских металлических частиц. Именно это свойство обеспечивает каталитический синтез метанола [4].
2. Стабилизация в разной степени окисления ионов кобальта или никеля в твердом растворе на основе а.-м. оксида магния обеспечивает протекание реакций окисления по различным механизмам и с различной энергией активации. Это обуславливает высокую активность в широкой температурной области [1].

На основании таких представлений развит метод низкотемпературного синтеза через соединения-предшественники требуемых структуры и состава [1], что открывает возможность регулировать каталитические свойства.

#### **Литература:**

1. Юрьева Т.М. Кинетика и катализ, 1995, т.26, № 3, с.686-692.
2. Litvak G.S., Minyukova T.P., Demeshkina M.P., Plyasova L.M., Yurieva T.M. React. Kinet. Catal. Lett., 1986, v.31, № 2, p.403-408.
3. Плясова Л.М., Юрьева Т.М. Сибирский химич. ж., 1993, № 1, с.96-100.
4. Yurieva T.M., Plyasova L.M., Makarova O.V., Krieger T.A., J. Molec. Catal. A: Chemical, 1996, v.113, p.455-468.
5. Hadzhieva F.S., Anyfrienko V.F., Yurieva T.M., Vorobiev V.N., Minyukova T.P. React. Kinet. and Catal. Lett., 1986, v.30, p.85-90.

## 2.16. ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДЫ – ПОЛИМЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА В МЕМБРАННОМ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИИ: СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ, СТРУКТУРНЫЕ РЕЛАКСАЦИИ И МЕХАНИЗМ ТРАНСПОРТА ГАЗОВ

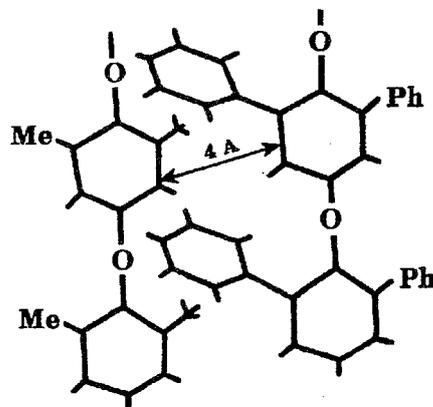
*д.х.н. Ильинич О.М.*

Необходимость создания эффективных методов разделения разнообразных газовых смесей стимулирует проведение фундаментальных и прикладных исследований в области мембранного газоразделения. Одной из актуальных проблем при этом является разделение смесей низших парафинов и олефинов – продуктов ряда каталитических процессов. Нашими работами была впервые установлена повышенная селективность разделения подобных смесей мембранами на основе полимеров класса полифениленовых эфиров (полифениленоксидов) [1]. Последующие исследования механизма транспорта газов показали, что в разделении газовых смесей полифениленоксидными мембранами определяющую роль играет молекулярно-ситовой эффект, обусловленный регулярной микропористостью надмолекулярной структуры полимеров.

Установлено, что полимеры класса полифениленоксидов в широкой области температур проявляют в отношении транспорта газов характерные свойства твердых ультрамикропористых сорбентов с порами молекулярных размеров [2]. Такие поры сформированы непрерывной трехмерной сетью межмолекулярных микропустот, генетически присущей надмолекулярной структуре полифениленоксидов и образующей свободный объем этих полимеров (см. рисунок).

Именно через эти микропоры осуществляется диффузия газовых молекул в полифениленоксидных мембранах. В механизме разделения газовых смесей полифениленоксидными мембранами определяющая роль принадлежит молекулярно-ситовому эффекту жесткой микропористой полимерной матрицы, образованной макромолекулами.

Структура свободного объема полифениленоксидов, исследованная методами низкотемпературной адсорбции газов и ЯМР-спектроскопии  $^{129}\text{Xe}$  [3], соответствует модели трехмерной решетки типа «горло-полость», подобной существующей в цеолитах; при этом каждая полость может иметь более двух горл. Эффективные диаметры горл близки к 4 Å при 77 К, увеличиваясь примерно до 5 Å с повышением температуры до комнатной. Именно горла пор обуславливают молекулярно-ситовые эффекты при разделении газовых смесей, тогда как сорбционная емкость полифениленоксидов определяется объемом полостей.



*Рис. Фрагмент надмолекулярной структуры полифениленоксида.*

Исследованы изменения проницаемости и структуры свободного объема полифениленоксидных мембран под воздействием определенных газов [4]. Установлено, что резкое повышение газопроницаемости мембран, происходящее при высоких относительных давлениях легких парафинов и олефинов, обусловлено увеличением диаметра горл межмолекулярных микрополостей по механизму, родственному интеркаляции неорганических материалов. Однако, в отличие от последних, релаксации структуры свободного объема полифениленоксидов обратимы в широком диапазоне условий.

Наши исследования показали, что к веществам с молекулярно-ситовыми свойствами относятся не только известные неорганические материалы (цеолиты, определенные типы углей и слоистых глин), но и новый класс веществ – органические полимеры семейства полифениленоксидов. Транспорт газов в этих полимерах осуществляется по трехмерной решетке связанных между собой межмолекулярных микропустот, образующей свободный объем и обуславливающей проявление молекулярно-ситового эффекта при разделении газовых смесей.

#### Литература:

1. Замараев К.И., Ильинич О.М., Семин Г.Л., Чертова М.В., Хлебников Б.М. Полимерная газоразделительная мембрана. Патент РФ № 1768256, опубл. БИ № 38, 1992.
2. Il'initich O.M., Fenelonov V.B., Gavrilov V.Yu., Okkel L.G., Zamaraev K.I. Separation Technology, Elsevier, 1994, p.573-581.
3. Il'initich O.M., Fenelonov V.B., Okkel L.G., Lapkin A.A., Terskikh V.V., Zamaraev K.I. Macromolecules, 1997 (in press).
4. Il'initich O.M., Lapkin A.A., Zamaraev K.I. J. Membrane Sci., 1995, v. 98, p.287-290.

## 2.17. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ КАТИОНОВ НА СВОЙСТВА $Al_2O_3$

*д.х.н. Исмагилов З.Р., д.х.н. Шкрабина Р.А.,  
к.х.н. Корябкина Н.А., к.х.н. Ушаков В.А.*

Известно, что химическое модифицирование оксидов алюминия путем введения добавок различных элементов позволяет значительно изменять свойства конечного продукта.

Для высокотемпературных процессов, осуществляемых в условиях движущегося или псевдооживленного слоя, механическая прочность и термическая стабильность алюмооксидных носителей являются наиболее важными. Поэтому необходимо разработать научные основы выбора модифицирующих добавок и приготовления модифицированного оксида алюминия.

Поскольку в настоящее время чисто теоретически или умозрительно невозможно однозначно предсказать действие модифицирующих добавок, нами выполнены

систематические исследования по изучению механизма действия катионов Mg, Ca, La, Ce, Si, а также их комбинаций – Mg-La, Mg-Ce, La-Si - на свойства оксида алюминия с целью установления физико-химической природы повышения механической прочности и термической стабильности в алюмооксидных системах.

В экспериментальной части основное внимание было уделено исследованию низкотемпературных модифицированных систем, содержащих <10% вес. добавок в пересчете на оксид. К началу экспериментальных работ нами была предложена гипотеза о том, что свойства низкотемпературного модифицированного оксида алюминия ( $T_{\text{прок}} \leq 600^\circ\text{C}$ ) определяются характером взаимодействия вводимого катиона с кислородным соединением алюминия, т.е. зависят от типа соединения алюминия. Если взаимодействие добавки начинается с гидроксидом алюминия, это должно приводить к значительным текстурным изменениям формирующихся устойчивых протошпинельных структур на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Эти текстурные изменения, сопровождающиеся изменением удельного объема материала, должны приводить к изменению прочности гранулированного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Результаты наших исследований оксидов алюминия, модифицированных катионами магния и кальция, а также систем La-, Ce-, Fe-, Ba-, Ni- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволило сделать следующий вывод:

– изменение механической прочности низкотемпературного оксида алюминия в отсутствие твердофазного спекания обеспечивается только за счет изменения морфологической структуры при переходе от модифицированного гидроксида к модифицированному оксиду по сравнению с «чистыми» гидроксидом/оксидом алюминия.

Эффективность вводимого катиона как упрочняющей добавки зависит от вида вводимого соединения, содержащего этот катион, и его количества, а также типа противоиона (в случае использования соответствующей соли). При этом валентность и радиус вводимого в гидроксид алюминия катиона определяют тип образующегося низкотемпературного смешанного соединения, а также его механическую прочность и термическую стабильность. Так, для катионов  $\text{Me}^{2+}$ , легко образующих шпинельные структуры с оксидом алюминия, нами показано, что чем больше радиус  $\text{Me}^{2+}$  и, следовательно, больше  $\Delta r$  между  $\text{Me}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , тем менее стабильна образующаяся шпинель при высоких температурах. Поэтому использование таких элементов как медь или железо неэффективно в качестве упрочняющей добавки. С другой стороны, для катионов со значительным  $\Delta r$  между  $\text{Me}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  свойственно формирование стабильных алюминатов (характерный пример – формирование алюминатов кальция и бария), и такие катионы, так же как и  $\text{Mg}^{2+}$ , являются эффективными упрочняющими добавками. При взаимодействии  $\text{Me}^{3+}$  с гидроксидом формирование алюминатов более предпочтительно, и их введение в гидроксид также обеспечивает упрочнение оксида алюминия. Этот вывод нами подтвержден результатами исследования систем La- и Fe- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Для повышения термической стабильности низкотемпературного оксида алюминия необходимо предотвратить или замедлить диффузию  $Al^{3+}$  в не характерные для низкотемпературных форм  $Al_2O_3$  тетраэдрические позиции, ведущую к формированию  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ -  $Al_2O_3$ , и замедлению диффузии  $Al^{3+}$  в октаэдрические позиции, ведущей к формированию  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ .

Из вышеприведенных данных мы заключили, что введение  $Me^{n+}$  в гидроксид алюминия для повышения термической стабильности не может быть эффективным, поскольку либо образуются недостаточно стабильные шпинельные структуры, либо формируется класс алюминатов.

Для максимального торможения полиморфных превращений с одновременной стабилизацией пористой структуры и  $S_{уд}$  мы предложили вводить модифицирующие добавки в  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , а не в гидроксид. Действие конкретного стабилизирующего катиона определяется его предпочтением в заполнении тетра- или октаэдрических позиций в оксиде алюминия. Например, введение  $Mg^{2+}$  или  $Ni^{2+}$ , занимающих тетраэдрические позиции в  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , приводит к формированию стехиометрической шпинели за счет распада нестехиометрической шпинели с образованием  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , т.е. низкотемпературная фаза не стабилизируется. Нами показано, что катионы, занимающие в  $\gamma$ - $Al_2O_3$  октаэдрические позиции, такие как трехвалентные катионы La, Cr, Fe, Ce, значительно тормозят полиморфные превращения и являются эффективными стабилизирующими добавками.

Данные по модифицированию алюмооксидных систем отдельными катионами двух- или трехвалентных металлов позволили нам теоретически предсказать, что введением в  $Al_2O_3$  одновременно двух элементов, различающихся механизмом взаимодействия с оксидом алюминия и предпочтением в заполнении катионных позиций, можно создать новый класс носителей, обладающих уникальными свойствами, в которых одновременно возрастает как механическая, так и термическая стабильность.

Детальные исследования свойств систем  $Mg-La/Al_2O_3$ ,  $Mg-Ce/Al_2O_3$  и  $Si-La/Al_2O_3$  подтвердили высказанную гипотезу.

В системе  $Mg-La/Al_2O_3$  с общим содержанием добавок до 8% вес. смешанный твердый раствор со структурой, близкой к  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , фиксируется даже при  $1300^\circ C$ . При этом механическая прочность гранул достигает  $\sim 40$  МПа при  $550^\circ C$  и  $\sim 75$  МПа при  $1300^\circ C$ . В системе  $Si-La/Al_2O_3$  аморфизованный  $\gamma$ - $Al_2O_3$  устойчив вплоть до  $1200^\circ C$ .

Таким образом, установлен механизм действия модифицирующих добавок на механическую и термическую стабильность низкотемпературного оксида алюминия.

Основные результаты работ опубликованы в журналах «Кинетика и катализ», «Applied Catalysis», «Catalysis Today» в 1991-1997 гг.

#### Литература:

1. Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., Ушаков В.А., Лаусберг М., Мороз Э.М., Исмагилов З.Р. Кинетика и катализ, 1996, т.37, № 1, с.116-123.

2. Корябкина Н.А., Шкрабина Р.А., Ушаков В.А., Мороз Э.М., Лаусберг М., Исмагилов З.Р. Кинетика и катализ, 1996, т.37, № 1, с.124-131.
3. Корябкина Н.А., Шкрабина Р.А., Ушаков В.А., Лаусберг М., Мороз Э.М., Исмагилов З.Р. Кинетика и катализ, 1997, т.38, № 1, с.128-132.
4. Koryabkina N.A., Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Ushakov V.A., Moroz E.M. Appl. Catal., 1991, v.72, p.63-69.
5. Koryabkina N.A., Shkrabina R.A., Ushakov V.A., Ismagilov Z.R. Catal. Today, 1996, v.29, p.427-431.

## 2.18. ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*чл.-корр. РАН Буянов Р.А., д.х.н. Золотовский Б.П., д.х.н. Криворучко О.П.*

*Термохимическая активация (ТХА)* – процесс извлечения в неравновесных условиях из устойчивой исходной кристаллической структуры гидроксида некоторых ее элементов или замена их другими, не свойственными исходному веществу, с формированием метастабильных промежуточных структур твердой фазы (*продукт ТХА*), обладающих повышенной энергией и реакционной способностью.

Физико-химические основы термохимической активации установлены на примере кристаллического тригидроксида Al(III) – гиббсита, изучены природа и свойства формирующегося продукта. Термохимическая активация осуществима в особых условиях регулируемого нагрева, когда происходит процесс дегидратации гидроксида, но его слоистая кристаллическая решетка не успевает перестроиться в шпинельную решетку оксида. В результате образуется продукт, обладающий элементами слоистой структуры исходного вещества, в котором ионы алюминия находятся в 4-, 5- и 6-координированном состоянии по кислороду; структура этого продукта не соответствует его химическому составу, близкому к оксидному. Продукт ТХА находится в неравновесном состоянии и обладает повышенным запасом энергии и повышенной реакционной способностью.

Исследование свойств продукта ТХА гиббсита показало, что он является уникальным соединением, позволяющим синтезировать широкий ассортимент носителей и сорбентов. Установление закономерностей термохимической активации гиббсита явилось принципиальной научной основой для создания малоотходной технологии получения алюмооксидных катализаторов, носителей и сорбентов.

### Литература:

1. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. Известия СО АН СССР, сер. хим. наук, 1986, № 11, вып. 4, с.39-44.
2. Zolotovskii B.P., Taraban E.A., Buyanov R.A. Flash Reaction Processes. NATO ASI Series, Series E: Appl. Sci., 1995, v.282, p.73.
3. Золотовский Б.П., Буянов Р.А., Бухтиярова Г.А., Тарабан Е.А., Мурин В.И., Грунвальд В.Р., Демин В.В., Сайфуллин Р.А. Ж. прикл. химии, 1997, т.70, № 2, с.299-305.

## 2.19. $\pi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

*д.х.н. Золотовский Б.П., чл.-корр. РАН Буянов Р.А., д.х.н. Криворучко О.П.*

Открыта новая модификация оксида алюминия –  $\pi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\pi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуется при термообработке продуктов механохимической активации тригидроксидов алюминия. Температурная область существования – до 700°C. Отличительной особенностью этой модификации является наличие в структуре ионов алюминия в координации 5 по кислороду наряду с ионами алюминия в координации 4 и 6. Установлено три обязательных фактора, определяющих формирование (на базе соединений со слоистой структурой) атомов алюминия, координированных пятью атомами кислорода:

- структура исходного соединения содержит атомы алюминия в кислородных октаэдрах, в состав которых входят ОН-группы;
- при термическом, механохимическом и других способах обработки, приводящих к дегидроксилированию, сохраняется слоистость структуры;
- молекулярная вода, образующаяся в процессе дегидроксилирования, покидает первую координационную сферу атомов алюминия.

Определен механизм формирования 5-координированного состояния алюминия. Структура тригидроксидов алюминия базируется на пакете из двух плотноупакованных слоев гидроксильных ионов, между которыми в октаэдрических позициях расположены ионы алюминия; пакеты между собой удерживаются водородными связями. Активация тригидроксидов алюминия приводит к сдвигу гидроксильных пакетов и расщеплению кристаллов на тонкие пластины. Во взаимодействие вступают ОН-группы, расположенные на общем ребре для двух алюмогидроксидных октаэдров. При этом происходит дегидроксилирование, в результате образуются мостиковый  $\text{O}^{2-}$  и молекулярная вода, которая далее при термической дегидратации удаляется из первой координационной сферы алюминия, и формируются два 5-координированных алюминия, расположенные рядом. Определено, что эти ионы представляют собой «парные» льюисовские центры.

Установлено, что  $\pi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  по своим свойствам (структура, наличие 5-координированного алюминия, последовательность фазовых превращений при кристаллизации и термообработке) близок к продукту термохимической активации гиббсита.

Позже образование 5-координированного алюминия было установлено при термической и механохимической активациях слоистых алюмосиликатов – каолинита и пирофиллита.

### Литература:

1. Криворучко О.П., Мاستихин В.М., Золотовский Б.П., Парамзин С.М., Клевцов Д.П., Буянов Р.А. Кинетика и катализ, 1985, т.26, с.763-764.

2. Парамзин С.М., Золотовский Б.П., Криворучко О.П., Мастихин В.М., Литвак Г.С., Буянов Р.А., Плясова Л.М., Клевцов Д.П. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1989, № 2, вып. 1, с.33-39.
3. Золотовский Б.П., Парамзин С.М., Пельменщиков А.Г., Паукштис Е.А., Клевцов Д.П., Ермолаева Н.В., Буянов Р.А., Жидомиров Г.М. Кинетика и катализ, 1989, т.30, с.1439-1443.
4. Золотовский Б.П., Лойко В.Е., Мастихин В.М., Литвак Г.С., Плясова Л.М., Буянов Р.А. Кинетика и катализ, 1990, т.31, с.1014-1020.

## 2.20. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ ПАРАФИНОВ

*к.х.н. Пахомов Н.А., чл.-корр. РАН Буянов Р.А.*

Разработка научных основ приготовления нанесенных биметаллических катализаторов превращения углеводородов неразрывно связана с определением природы активного компонента в них и раскрытием механизма модифицирующего действия добавок, в том числе и неактивных в целевой реакции. В рамках решения этой проблемы был проведен цикл исследований, посвященных изучению природы и закономерностей формирования активного компонента в нанесенных на шпинельные носители биметаллических Pt-Cu, Pt-Zn, Pt-In, Pt-Sn, Pt-Pb, Pt-Ge катализаторов дегидрирования низших парафиновых C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> углеводородов в среде водорода и водяного пара [1-4]. Экспериментально доказано, что активными компонентами в них являются частицы сплавов платины с модифицирующей добавкой. При этом установлено наличие зависимости каталитических свойств как от химического состава нанесенных сплавов, определяемого природой и содержанием добавки, так и от их кристаллической структуры и состава поверхности. Установлено, что наибольшей каталитической активностью и селективностью по сравнению с чистой платиной обладают твердые растворы гранцентрированной кубической (ГЦК) структуры с содержанием неактивного металла не более 25 ат.% и интерметаллические соединения типа Pt<sub>3</sub>Sn, Pt<sub>3</sub>In и т.п. Твердые растворы с более высоким содержанием второго элемента и сплавы других кристаллических структур имеют значительно более низкую каталитическую активность. Поскольку степень обогащения поверхности сплава неактивным металлом по отношению к объемному составу определяется как природой второго компонента в сплаве, так и составом газовой среды, то целенаправленный выбор модифицирующей добавки и кристаллической структуры сплава обусловлен конкретными условиями проведения процесса дегидрирования.

Сформулированы теоретические и экспериментальные подходы к приготовлению нанесенных биметаллических катализаторов дегидрирования низших парафинов с заданным составом и структурой активного компонента. Определяющим звеном процесса формирования нанесенных сплавов является протекание реакции взаимодействия наносимых компонентов как с носителем, так и между собой на различных этапах приготовления катализаторов, начиная со стадии нанесения

исходных компонентов и кончая стадией эксплуатации. Нами установлены основные типы таких взаимодействий и проанализировано их влияние на процесс образования активных сплавов ГЦК структуры.

Показано, что закономерности сорбции наносимых компонентов из бинарных растворов существенным образом различаются для добавок образующих (Pt-Sn система) и не образующих с платиной комплексные соединения. Обнаружена одновременная сорбция хлорплатинат-аниона и катионов модифицирующих элементов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{In}^{3+}$ ) на поверхности шпинельных носителей амфотерной и основной природы из кислых водных растворов [2]. При этом адсорбция хлорплатинат-иона протекает по механизму анионного обмена с ОН-группами носителя. Закрепление модифицирующих добавок осуществляется по механизму катионного обмена соответственно с поверхностными катионами цинка (магния) или алюминия.

Показано, что нанесенные дисперсные частицы модифицированной и немодифицированной платины на шпинельных носителях по сравнению с традиционными носителями – оксидом алюминия и силикагелем – обладают повышенной устойчивостью к спеканию в окислительных средах и в среде водяного пара [1]. Стабилизация платины связана как с высокой термостабильностью структуры шпинелей, так и с образованием поверхностных и объемных платино-цинковых (или платино-магниевого) соединений шпинельной структуры, обладающих более высокой устойчивостью к термической диссоциации в отличие от поверхностных алюмо-платиновых оксидных комплексов.

Модифицирующие добавки по характеру их взаимодействия с носителями и платиной в процессе термических обработок разделены на две группы [1,3]: а) добавки, образующие с платиной на стадии окислительной обработки сложные оксидные соединения типа  $\text{CuPt}_3\text{O}_6$ , а с носителем – поверхностные и объемные твердые растворы или алюминаты; б) добавки, образующие поверхностные соединения с носителем в процессе восстановления и не взаимодействующие с платиной в процессе окислительной термообработки. Характерным представителем второй группы являются добавки олова. Степень взаимодействия добавок с носителями зависит от кристаллической структуры и удельной поверхности последних. Так, она наивысшая для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и наименьшая для шпинелей. Это налагает жесткие ограничения на выбор среды активации катализаторов. Предварительное восстановление высушенных Pt-Sn, Pt-Cu и Pt-In катализаторов, нанесенных на Zn-Al и Mg-Al шпинели, приводит к преимущественному восстановлению добавок до нульвалентного состояния и формированию грубодисперсных сплавов, обогащенных неактивным металлом, что вызывает дезактивацию катализаторов. При предварительном восстановлении Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов процесс осложнен образованием поверхностных алюминатов типа  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$  и здесь удается получить активные сплавы ГЦК структуры.

Оптимальным методом синтеза биметаллических катализаторов, содержащих активные сплавы, является восстановление предварительно окисленных образцов с

заданным оптимальным соотношением компонентов. Для всех изученных систем установлена экстремальная зависимость активности реакции дегидрирования, а следовательно и содержания активного сплава, от соотношения «добавка/Pt» в катализаторе [1]. Положение экстремума существенным образом может изменяться при изменении природы добавки при сохранении природы носителя и наоборот. При сохранении этих параметров постоянными положение экстремума зависит от метода и условий нанесения компонентов (пропитка или адсорбция, совместное или раздельное нанесение и т.п.). Для Pt-Sn катализаторов установлено, что процесс формирования сплавов в случае совместного нанесения компонентов определяется природой присутствующих в растворах Pt-Sn комплексов.

#### Литература:

1. Пахомов Н.А., Буянов Р.А. В сб.: Научные основы приготовления и технологии катализаторов. Пленарные доклады. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 1996, с.241-246.
2. Pakhomov N.A., Buyanov R.A. Studies in Surface Science and Catalysis. Preparation of Catalysts VI. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1995, v.105, p.1101-1110.
3. Пахомов Н.А., Зайцева Н.А., Мороз Э.М. Кинетика и катализ, 1992, т.32, № 2, с.426-434.
4. Пахомов Н.А., Буянов Р.А. Ж. прикл. хим., 1997, т.70, № 7, с.1133-1144.

## 2.21. УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ: ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СИСТЕМАТИЗАЦИЯ

*к.х.н. Жейвот В.И.*

Изучение углеродных графитоподобных материалов методами молекулярной газовой хроматографии и адсорбции с привлечением электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифракции позволило выявить свойства, с одной стороны, объединяющие их как класс адсорбентов, а с другой – определяющие их многообразие.

Исследования межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат – углеродный сорбент показали, что адсорбция на углеродной поверхности осуществляется в основном за счет дисперсионного (неспецифического) взаимодействия с ней молекул адсорбатов, давая типичный для этого класса адсорбентов порядок элюирования компонентов: ненасыщенные углеводороды на всех изученных углеродных сорбентах выходят, например, перед насыщенными [1].

Проведена систематизация углеродных графитоподобных материалов в соответствии с их нанотекстурой [2,3]. Показано, что различие в компоновке углеродных слоев в объеме нанотекстуры определяет строение поверхностных углеродных слоев и, соответственно, специфику их адсорбционных и газохроматографических свойств [3]. При этом, адсорбционный потенциал неспецифического взаимодействия всех углеродсодержащих материалов,

определяемый атом – атомным взаимодействием поверхностного углерода, значительно выше по сравнению с таковым для других адсорбентов, в частности, оксида алюминия или силикагеля (см. рис.). Внутри самого класса углеродных сорбентов он изменяется в соответствии с их нано- и адсорбционными характеристиками и варьируется в широком диапазоне значений. Наименьшим адсорбционным потенциалом обладают углеродные сорбенты, поверхность которых составлена базисными гранями структуры кристалла графита (см. кривые 7 и 8), наибольшим — микропористые адсорбенты (кривая 1) и углеродные материалы, поверхность которых образована торцевыми гранями структуры кристалла графита (кривая 2). Это дает возможность использовать углеродные сорбенты как для разделения, так и концентрирования веществ с широким интервалом температур кипения.

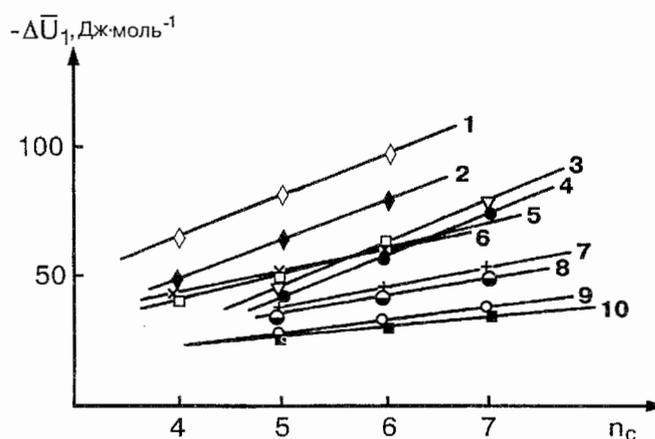


Рис. Зависимость дифференциального мольного изменения внутренней энергии,  $-\Delta\bar{U}_1$ , при адсорбции *n*-парафинов на углеродной поверхности от числа C-атомов в молекуле парафина. 1 - углеродное молекулярное сито [3]; 2 - C/Ni [3]; 3 - C/Cu-Ni + 40% C [1]; 4 - C/Fe [1]; 5 - SiO<sub>2</sub> + 39% C [1]; 6 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 40% C [1]; 7 - ацетиленовая сажа [2, 3]; 8 - графитированная термическая сажа [2, 3]; 9 - SiO<sub>2</sub> [1]; 10 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1].

Направленное модифицирование углеродных сорбентов путем отложения на их поверхности высококипящих органических веществ разной химической природы (от неполярных до соединений ионного характера) позволило получить адсорбенты с новыми химическими и хроматографическими свойствами поверхности и провести их систематизацию в соответствии с характером распределения заряда на поверхности. Модифицированная таким образом поверхность графитированных саж характеризовалась либо отсутствием на ней каких-либо функциональных групп, либо несла некоторый избыточный положительный заряд, либо избыточную электронную плотность [1,2,4].

#### Литература:

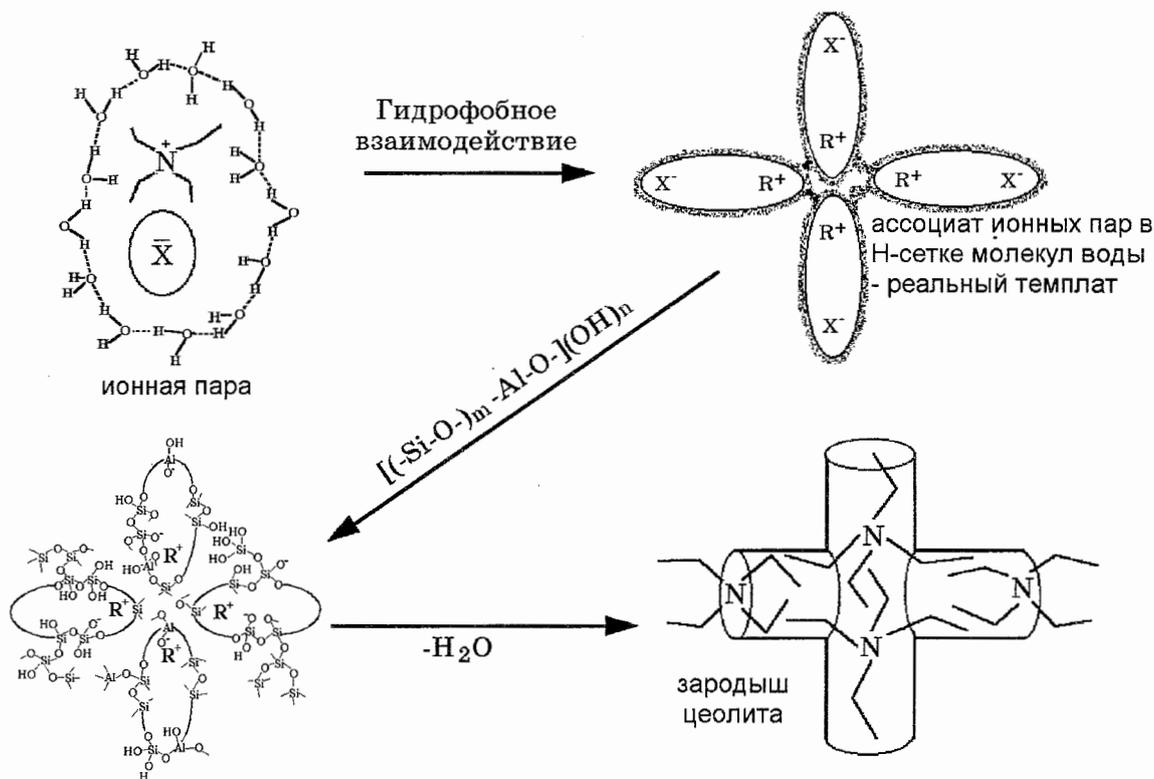
1. Zheivot V.I. 21<sup>st</sup> Symp. on Chromatography, Stuttgart. Preprints, 1996, p.169.
2. Zheivot V.I. 2<sup>nd</sup> Intern. Conference on Carbon Black, Mulhouse (France). Extended Abstracts, 1993, p.61.

3. Жейвот В.И., Мороз Э.М., Зайковский В.И., Шалаева М.Е., Малахов В.В., Цикоза А.А. Докл. акад. наук, 1995, т.343, № 6, с.781-784.
4. Воронцов В.В., Ковалева Н.В., Рудась В.И.(Жейвот). V Всесоюзная конф. по газовой хроматографии, Таллин. Тезисы докл., 1969, с.48.

## 2.22. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦЕОЛИТНЫХ ФАЗ

Токтарев А.В., д.х.н. Ионе К.Г.

Обнаруженные закономерности кристаллизации широкопористых цеолитов, в особенности в присутствии такого темплата как тетраэтиламмонийный катион, объяснены моделью, по которой механизм и структурная селективность зародышеобразования цеолитной фазы подчиняются законам клатратообразования с формированием упорядоченной системы типа «гость – хозяин», где в роли «хозяина» выступает сетка водородсвязанных молекул воды, а структуроопределяющим агентом является ионная пара  $R^+-(H_2O)_{0.1}-X^-$  ( $R^+$  – органический катион,  $X^-$  – неорганический анион), состоящий из гидрофобного и гидрофильного участков. Такая упорядоченная гидратная система «гость – хозяин» является фактическим темплатом, на котором происходит образование зародыша цеолитной фазы.



Данная модель дает объяснения следующим общим экспериментальным положениям, известным в синтезе цеолитов.

- Образование нескольких структур при использовании одного и того же органического темплата за счет различной взаимной упаковки ионных пар, если

изменяется концентрация органического катиона (например, ZSM-12 и Beta), или различной пространственной упаковки ионных пар и гидратированных катионов щелочных металлов – минерализаторов, если изменяется относительная концентрация органического катиона и неорганического катиона (например, морденит и ZSM-25), или изменяется природа самого неорганического катиона (например, Beta и ZSM-20).

- Влияние природы используемых реагентов на фазовую чистоту продукта кристаллизации может иметь несколько причин. Такое влияние может проявляться в зависимости от природы неорганического аниона в составе ионной пары вводимой соли. Наиболее ярко этот феномен имеет место в синтезе ZSM-25. С другой стороны, поскольку стабилизация ионных пар на частично заряженной поверхности аморфной двуокиси кремния благоприятна, природа используемого источника двуокиси кремния является существенным фактором, определяющим фазовую чистоту продукта кристаллизации (ZSM-12, ZSM-20 или ZSM-25).
- Существование температурного диапазона формирования цеолитной фазы является простым следствием стабильного существования комплекса «гость – хозяин» в определенном температурном интервале (ZSM-20, ZSM-12, ZSM-25).
- Существование критических концентраций воды в реакционной системе следует из самой природы комплексного темплата, где вода выступает в роли структурного компонента.

#### Литература:

1. Toktarev A.V., Ione K.G. Stud. Surf. Sci. and Catal., 1997, v.105, p. 333-340.
2. Toktarev A.V., Ione K.G., O'Rear D.J. Studies on Crystallization of ZSM-25 Zeolite, submitted for presentation on the 12<sup>th</sup> Intern. Zeolite Conf., Baltimore, 5 - 9 July 1998.
3. Schmidt W., Toktarev A.V., Schüth F., Ione K.G., Unger K. A Comprehensive Study on the Crystallization and the Properties of Zeolite Beta and Isostructural Materials Containing Iron, Gallium and Boron. Microporous Materials, (to be published).

## 2.23. ЭЛЕКТРОЛИТЫ В НАНОПОРАХ: РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ, КВАЗИ-ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ВОДЫ

*к.х.н. Аристов Ю.И.*

К настоящему времени надежно установлено, что перевод вещества в ультрадисперсное (с размером частиц менее 100 нм) состояние может привести к изменению его физико-химических свойств. Такое изменение наступает либо когда его характерные геометрические размеры в одном, двух или трех измерениях оказываются соизмеримыми с масштабом того или иного физического явления, либо когда начинают проявляться поверхностные эффекты. В ультрадисперсных системах поверхностные

эффекты могут проявляться особенно ярко, т.к. доля поверхностных атомов в наночастицах составляет десятки процентов.

Нами было обнаружено и исследовано влияние размера пор на физико-химические свойства кристаллогидратов и водных растворов неорганических солей ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{MgCl}_2$  и др.), диспергированных в нанопорах различных матриц (силикагель, оксид алюминия, пористый уголь, аэрогель). Эти матрицы обладают достаточно узким и контролируемым распределением пор по размерам (от 3.5 до 34 нм), что позволяет изменять дисперсность импрегнированной соли в соответствующих (достаточно широких) пределах.

Была обнаружена существенная разница в характере сорбционного равновесия «водяной пар – дисперсная соль» при переходе от мезо- к микропористым матрицам. В мезопорах первые порции воды сорбируются с образованием низших (моно- и двухводных) кристаллогидратов соли (при этом сорбционное равновесие моновариантно). В микропорах не наблюдается образование кристаллогидратов даже при концентрациях соли более 40 М, что связано с сильным понижением их температуры плавления за счет размерных эффектов в нанопорах (отсутствие в этих системах фазовых переходов «кристаллизация-плавление» вплоть до температуры 120 К было показано методом ДСК). Именно этот эффект приводит к образованию в порах суперконцентрированных растворов, которые содержат менее одной молекулы воды на 2-3 иона и по своим свойствам приближаются к *ионным жидкостям*.

Оказалось, что давления пара над диспергированным в мезопорах и массивным растворами практически совпадают, в то время как над раствором в микропорах оно заметно выше, что может быть связано с изменением структуры раствора электролита в микропорах. Действительно, в соответствии с классическими представлениями Дебая-Хюккеля, массивный раствор электролита структурирован, так что каждый ион окружен «атмосферой» («шубой») из других ионов. Если размер пор гораздо больше размера «шубы», стенки поры не мешают формированию нормальной структуры раствора, и его свойства близки к таковым для массивной системы. В узких порах нормальная структура раствора не может сформироваться из-за стерических затруднений, в результате химический потенциал воды возрастает, что приводит к росту давления над раствором.

Другой тип *термодинамического* размерного эффекта был обнаружен нами при исследовании диаграммы плавкости диспергированного в мезопористой матрице раствора, для которого кривая ликвидуса и эвтектическая точка лежат примерно на 10-30°C ниже, чем для массивной системы. Такое понижение температуры плавления связано с увеличением вклада поверхностной энергии при диспергировании. В микропористой системе нами не было обнаружено никаких тепловых эффектов, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов первого рода вплоть до  $T = 100-120$  К. По нашему мнению, это может быть связано с тем, что размер пор слишком мал, чтобы внутри них мог образоваться критический зародыш, необходимый

для начала кристаллизации. Исследование свойств такого раствора при низких температурах методами ДТМА и ЯМР позволило обнаружить его низкотемпературный переход в стеклообразное состояние.

При изучении кристаллизации диспергированных растворов в мезопорах обнаружен *динамический* размерный эффект – кристаллизация в порах протекала только при наличии геометрической связанности раствора, т.е. при больших степенях (> 95%) заполнения пор раствором. В этом случае даже редко возникающий единичный центр кристаллизации мог привести к распространению фронта кристаллизации на весь объем раствора. При нарушении связанности кристаллизация протекала только в локальном объеме вблизи возникшего центра.

Установлено, что как характер сорбционного равновесия, так и особенности низкотемпературных фазовых переходов в системе «вода – дисперсная соль» не зависят от природы соли, что указывает на определяющее влияние размерных эффектов на механизм сорбции и фазовых переходов в порах.

Развитый нами физико-химический базис позволил разработать новые селективные сорбенты воды на основе пористой матрицы и внесенной в ее поры гигроскопичной соли. Они обладают повышенной сорбционной емкостью (до 0.8 г/г), низкой точкой росы (-55°C и ниже) и легко регенерируются. Сорбенты могут быть изготовлены в виде порошка, гранул и блоков любой конфигурации. Возможными областями их применения являются бесфреоновые сорбционные устройства нагрева/охлаждения, системы кондиционирования воздуха, глубокой осушки газов и получения пресной воды из атмосферы, а также различные теплозащитные покрытия.

#### Литература:

1. Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. React. Kinet. Catal. Lett., 1996, v.59, № 2, p.325-334.
2. Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. React. Kinet. Catal. Lett., 1996, v.59, № 2, p.335-342.
3. Аристов Ю.И., Токарев М.М., Ди Марко Г., Каччиола Г., Рестучча Д., Пармон В.Н. Ж. физ. хим., 1997, т.71, № 2, с.253-258.
4. Аристов Ю.И., Токарев М.М., Каччиола Г., Рестучча Д. Ж. физ. хим., 1997, т.71, № 3, с.391-394.
5. Aristov Yu.I., Di Marco G., Tokarev M.M., Parmon V.N. React. Kinet. Catal. Lett., 1997, v.61, № 1, p.147-160.

## 2.24. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*д.х.н. Дзисько В.А.*

Проведенные в 50-70х годах экспериментальные исследования [1-3] показали, что активность катализаторов постоянного химического состава пропорциональна величине удельной поверхности и степени использования зерна, определяемых

пористой структурой. Это позволило сформулировать основополагающий вывод о постоянстве удельной каталитической активности и обусловило необходимость создания в катализе нового направления по разработке физико-химических основ приготовления катализаторов с заданными составом и объемно-текстурными характеристиками. В рамках этого направления выполнен цикл исследований закономерностей формирования объемно-текстурных параметров (удельной поверхности и пористой структуры) при генезисе оксидных каталитических систем [4,5]. Наиболее детально изучены силикагель и оксид алюминия, как типичные представители аморфных и кристаллизующихся веществ.

При исследовании силикагеля установлено, что на начальных стадиях синтеза продукты гидролиза соответствующих солей подвергаются быстрой полимеризации и конденсации с образованием относительно устойчивых полимолекул, являющихся первичными элементами осадка. Их размер, независимо от пересыщений, примерно одинаков ( $4,0 \pm 1,0$  нм) и определяет максимально достижимую величину поверхности. Значительный избыток свободной энергии этих частиц приводит к дальнейшим превращениям: кристаллизации и укрупнению. На гидролитических стадиях (осаждение, старение, промывка, начальные этапы сушки) рост частиц определяется срастанием (коалесценцией) частиц и переносом малых субъединиц структуры по механизмам поверхностной диффузии и переконденсации. Эти процессы регулируются изменением температуры и pH среды, природы, содержания и места локализации примесных ионов вследствие влияния этих факторов на электрофизические свойства поверхности и состояние ионно-сольватной оболочки коллоидных частиц. В ряде случаев определены полуколичественные соотношения между параметрами приготовления и текстурой дисперсных материалов. Так, влияние ионов натрия отвечает соотношению  $\ln S = \ln S_0 - \beta[Na]$ , где  $S_0$  – поверхность первичных частиц золя. Показано, что закономерности усложняются при протекании фазовых превращений и кристаллизации, особенно в многокомпонентных системах.

Проанализированы закономерности формирования пористой структуры и прочности при грануляции катализаторов методами таблетирования порошков и экструзионного формования паст. На примере ванадий-силикагелевых катализаторов окисления диоксида серы установлена связь между формуемостью и структурно-механическими свойствами паст. Разработаны принципы оценки формовочных и реологических свойств катализаторных паст на основе количественных измерений модулей быстрой и медленной эластической и пластической деформаций и анализа тройных диаграмм развития деформаций. Установлены закономерности изменения этих характеристик при введении электролитов и поверхностно-активных веществ. На основе оптимизации структурно-механических и реологических свойств материалов разработан оригинальный метод синтеза носителей и катализаторов бипористой структуры, наиболее эффективной для диффузионно-контролируемых реакций.

Установлено, что на стадии термического разложения гидроксидов и солей текстура образующихся оксидов определяется комплексом факторов: химической природой и

текстурой исходных веществ, наличием примесей, составом газовой среды, продолжительностью и температурой нагрева. Для реакций типа  $aA=B+C$  изменение дисперсности вследствие фазовых превращений обусловлено изменением мольных объемов (истинных плотностей  $\rho$ ), обуславливающим появление в продуктах разложения дополнительного объема пор  $\Delta V = aM_A/\rho_A M_B - 1/\rho_B$ . В большинстве случаев размер элементов структуры, образующих поверхность оксидов, составляет примерно  $4,5 \pm 1,5$  нм. Близкие размеры частиц многих оксидов, независимо от их химической природы, обусловлены тем, что в отсутствие спекания скорость образования зародышей новой фазы существенно выше скорости их роста вследствие низких значений коэффициентов диффузии и пространственных затруднений, создаваемых пористой структурой. Нижний предел размеров частиц оксидов, равный  $\sim 3,0$  нм, определяется их устойчивостью в условиях термического разложения. Большой размер частиц некоторых оксидов, вероятно, обусловлен их легкой спекаемостью уже в процессе термического разложения исходных веществ. Спекание определяется как термодинамическими факторами, связанными с геометрическими параметрами (зависимость химического потенциала от кривизны поверхности частиц разного размера), так и с кинетическими: величины активационного барьера для начала миграции частиц, коэффициентов их диффузии и т.д. Кинетические факторы обычно зависят от химических свойств рассматриваемых материалов, условий термообработки. Например, присутствие в газовой фазе продуктов разложения исходных веществ (водяного пара,  $CO_2$ , оксидов азота) увеличивает процессы молекулярного переноса и тем самым способствует снижению дисперсности.

На основе выявленных общих закономерностей генезиса разработан широкий набор катализаторов и носителей для различных процессов.

#### Литература:

1. Дзисько В.А. Каталитическая активность окисных катализаторов в процессе разложения этилового спирта. В сб. «Гетерогенный катализ». М: Госхимиздат, 1955, с.430.
2. Дзисько В.А. Удельная активность окисных катализаторов. В сб. «Научные основы подбора и производства катализаторов», Новосибирск: Институт катализа, 1964, с.857.
3. Дзисько В.А. Успехи химии, 1974, т.43, № 6, с.977-1005.
4. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. «Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов». Новосибирск: Наука, 1978, 380 с.
5. Дзисько В.А. «Основы методов приготовления катализаторов», Новосибирск: Наука, 1983, 260 с.

**МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ****3.1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

*д.ф.-м.н. Кочубей Д.И.*

Огромное разнообразие и специфичность свойств катализаторов и каталитических реакций делают их изучение чрезвычайно сложной задачей. При разработке и синтезе катализаторов, а затем в процессе их работы необходимо следить за кристаллохимическими и морфологическими характеристиками, дисперсностью, степенью окристаллизованности, общей текстурой, фазовым составом, химическими свойствами поверхности.

В процессе работы катализаторов, при изучении механизма их действия, необходимо знать свойства активных центров на поверхности катализатора, происходящие на ней физические и химические явления на различных стадиях каталитических реакций.

Эти задачи усложняются тем, что катализаторы являются высокодисперсными, во многих случаях аморфными многокомпонентными соединениями, а интересующие нас явления протекают на поверхности и в приповерхностных слоях. Достоверная информация в таких случаях может быть получена лишь применением комплекса физических и физико-химических методов. Их совокупная информация определяет возможность развития современной науки о катализе и катализаторах.

Исследования стандартно начинаются с установления морфологии и элементного состава катализатора комплексом методов электронной микроскопии (ЭМ), рентгеновской дифракции (РД) и рентгеновского малоуглового рассеяния (МУР), включая методы аномальной дифракции и аномального МУР в Сибирском центре

синхротронного излучения. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и ограничения, и достоверная информация может быть получена только при использовании целого комплекса методов. Так, ЭМ не пригоден для систем с широким распределением активной компоненты пор по размерам. РД и МУР имеют ограничения в измерениях размеров частиц. Для исследования морфологии катализаторов применяется также метод сканирующей туннельной микроскопии.

Для технологических целей определяются общая удельная поверхность, удельная поверхность активной фазы, пористость и распределение пор по размерам адсорбционными методами.

Анализ элементного состава проводится как для объема (флуоресцентная спектроскопия ионносвязанной плазмы (ICP), атомно-адсорбционный, рентгенофлуоресцентный методы), так и для поверхности. Данные о составе поверхности на разной глубине могут быть получены при помощи фотоэлектронной спектроскопии (XPS) с разными энергиями возбуждающих рентгеновских квантов или вторичной ионной масс-спектропии (SIMS). В Институте поставлена методика измерений методом SIMS элементного состава поверхности непроводящих объектов.

Установление фазового состава в Институте проводится для окристаллизованных и аморфных объектов как *in situ*, так и *ex situ*. Окристаллизованные катализаторы исследуют методом рентгеновской дифракции, включая метод полнопрофильного анализа и анализ дефектности образцов, для аморфных определяется радиальное распределение атомов методами рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS) и рентгеновского диффузного рассеяния. Для высокодисперсных образцов применяется также метод электронографии.

Для определения структуры и дефектности оксидных катализаторов в Институте широко используются методы ИК спектроскопии и электронной спектроскопии диффузного рассеяния (ЭСДО). Активно применяется также метод ядерной магнитной спектроскопии (ЯМР) на ядрах различных химических элементов для установления координационного окружения ионов этих элементов в катализаторе.

Валентное состояние и электронную структуру катализаторов определяют методом ЭСХА спектроскопии.

На охарактеризованных катализаторах исследуются формы адсорбции реагентов и измеряется сила адсорбционных центров для кислотного катализа, для чего используются методы ИК спектроскопии молекул-зондов. Активно изучаются превращения реагентов на отдельных стадиях гетерогенных процессов методами ЯМР и ИК спектроскопии.

### 3.2. РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

*к.х.н. Бобров Н.Н.*

Каталитические свойства – активность, селективность и стабильность – являются важнейшими характеристиками катализаторов. Для контроля этих свойств необходимо измерять скорости реакций в присутствии катализаторов, однако такой кинетический подход осложняется рядом факторов. Во-первых, скорость химической реакции зависит от температуры реакции, состава контактирующей с катализатором (контактной) реакционной смеси и давления. Во-вторых, в реальных условиях проведения каталитических процессов химические превращения сопровождаются процессами массо- и теплопереноса, которые могут существенно исказить информацию о скорости каталитических реакций [1]. Поэтому мы используем два методических подхода для оценки каталитических свойств.

Первый подход заключается в том, чтобы тем или иным образом учесть влияние всех вышеперечисленных факторов. Для этого в слое катализатора осуществляется изотермический режим идеального вытеснения, при котором изменения состава смеси вдоль слоя катализатора вызваны только протеканием химических реакций. Реально в установках лабораторного масштаба такой режим реализуется только в т.н. «однорядных» реакторах [1], в которых зерна катализатора располагаются друг за другом в трубчатом реакторе с внутренним диаметром, близким размеру зерен. Для уменьшения влияния тепловых эффектов зерна катализатора чередуются с зернами инертного теплоносителя, а сам однорядный реактор размещается в высокоэффективном термостате с кипящим слоем песка. Поскольку зерна катализатора работают при различных составах контактной смеси, для расчета скорости реакции приходится использовать предположения о кинетике реакций и дифференциальные уравнения.

Второй подход заключается в том, чтобы искусственно устранить влияние факторов, осложняющих измерения каталитической активности. Для этого каталитический процесс осуществляется в режиме идеального смешения, при котором все размещенные в реакторе зерна катализатора работают при практически одинаковых условиях. В этом случае скорость реакции рассчитывается по простейшим алгебраическим уравнениям материального баланса, а состав контактной смеси практически совпадает с составом смеси, выходящей из реактора.

Для реализации режима идеального смешения необходимо совместить каталитический реактор с перемешивающим устройством, производительность которого во много раз больше скорости подачи реакционной смеси на реактор. Мешалка может быть размещена как внутри реакционного объема, так и вне его.

При размещении мешалки внутри реактора [2] ее температура совпадает с температурой слоя катализатора, что облегчает работу с высококипящими жидкостями и высокими давлениями. Однако, в таких реакторах невозможно измерить реальную

скорость потока, проходящего через слой катализатора, а тепловые эффекты могут оказывать существенное влияние на изотермичность слоя катализатора.

Этих недостатков лишены проточно-циркуляционные реакторы [3], в которых перемешивающее устройство – циркуляционный насос – размещено вне реакционного объема при более низкой, чем реактор, температуре. В таких реакторах расход смеси через слой катализатора легко измерить, а влияние тепловых эффектов реакций можно оперативно проконтролировать путем сравнения температур над слоем и в слое катализатора. Для любых экзо- и эндотермических процессов можно обеспечить изотермичность слоя катализатора.

Наиболее сложной проблемой при оценке каталитической активности является учет влияния состава контактной смеси. Как правило, для большинства катализаторов редко имеются данные о кинетике, которые были бы достаточно надежны для организации высокоточных испытаний активности.

Замечательной особенностью проточно-циркуляционных реакторов является неизменность степени безградиентности слоя катализатора при вариациях скорости подачи смеси на реактор. В случае одномаршрутных и некоторых двухмаршрутных процессов это позволяет использовать интерполяционные и итерационные методы приведения состава контактной смеси к заданному значению. В результате удалось разработать эффективные методики экспериментов [3,4], позволяющие получить наборы однопараметрических зависимостей каталитической активности от степени заполнения катализатором реакционного объема (контроль изотермичности слоя), температуры и состава контактной смеси (кинетические модели и уравнения) и размеров зерен (диффузионные эффекты). Особенно важно получать однопараметрические зависимости активности при изменении состава, текстуры и методов приготовления катализаторов. Это позволяет организовать массовые высокоточные испытания новых катализаторов на стадии их разработки, несмотря на то, что кинетические модель и уравнения для них заведомо неизвестны.

Институт катализа является единственной в мире организацией, где усовершенствованные проточно-циркуляционные и другие методы высокоточной оценки каталитических свойств нашли массовое применение. В Институте разработаны серии каталитических установок различного назначения, комплектующиеся из стандартизованных узлов. Отработаны технологии сборки и наладки установок, обеспечены надежность, простота и долговечность их работы.

Примером комплексного подхода к решению проблемы оценки активности катализаторов является система контроля качества катализатора ИК-4-25 для паровой конверсии СО, в которой:

- проточно-циркуляционные реакторы нормального давления обеспечивают контроль технологического процесса приготовления катализатора на всех его стадиях,
- однорядные реакторы повышенного давления (2 МПа) контролируют качество готовых катализаторов в условиях, максимально приближенных к реальным.

Использованные методы и техническая структура установок, включающая автоматическое управление и обработку информации от ПЭВМ, обеспечивают высокую воспроизводимость параметров испытаний и их результатов [5]. Погрешность определений констант скорости реакции для контрольных образцов не превышает 7% отн.

#### Литература:

1. Боресков Г.К. В кн. «Гетерогенный катализ», М., Наука, 1986, с.154-175.
2. Берти Дж. Лабораторные реакторы для каталитических исследований. «Катализ в промышленности», М.: Мир, 1986, т.1, с.50.
3. Бобров Н.Н. Проточно-циркуляционный микрореактор. Патент 2078611 Россия, БИ 13, 1997.
4. Бобров Н.Н. Устройство для определения каталитической активности. Патент 2085938 Россия, БИ 21, 1997.
5. Бобров Н.Н., Аракельян В.В. В сб. «Стандартизация методов, приборов и установок контроля качества промышленных катализаторов», Новосибирск, 1991, с.62-80.

### 3.3. РАЗРАБОТКА УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫХ МЕТОДОВ И ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

*к.х.н. Бобров Н.Н.*

Одной из нерешенных проблем фундаментальной науки о гетерогенном катализе является неоднозначность трактовки такого важнейшего для катализаторов понятия, как каталитическая активность.

Высокоточные испытания активности катализаторов основаны на экспериментальных определениях удельных скоростей химических реакций при заданных температурах, давлениях и составах контактирующих с катализатором (контактных) реакционных смесей. Однако, долгое время кинетический контроль катализаторов осуществлялся в очень ограниченном масштабе из-за нерешенности ряда сложных методических и технических проблем, что приводило к высокой трудоемкости и стоимости экспериментов, а также недостаточной достоверности кинетической информации.

Важнейшим результатом работы является то, что удалось разработать общие для многих процессов и катализаторов методические подходы к точным определениям стационарной каталитической активности. В основу последних положены особая организация каталитических экспериментов в проточно-циркуляционных реакторах и использование интерполяционных и итерационных методов определений скоростей каталитических реакций при заданных составах контактных смесей [1].

Практическая реализация методов возможна вследствие того, что в проточно-циркуляционном реакторе степень безградиентности сохраняется неизменной при

вариациях времени контакта, а состав выходящей из реактора конечной смеси очень близок составу контактной смеси. В этом случае легко организовать типовые кинетические эксперименты путем вариаций скорости подачи на реактор исходной смеси при постоянном ее составе и непрерывном анализе конечной смеси. В результате таких экспериментов получается набор скоростей реакций при различных составах контактной смеси, на основании которого можно определить скорость реакции при заданном составе этой смеси.

При использовании интерполяционного метода вначале экспериментально определяется набор стационарных скоростей реакции при нескольких фиксированных значениях времени контакта. Далее, на основании этих данных, определяется скорость реакции при заданной концентрации ключевого компонента.

Итерационный метод подразумевает экспериментальный подбор такого расхода смеси на реактор, который обеспечивает получение контактной смеси заданного состава.

Разработаны оригинальные методики, позволяющие путем проведения серий типовых кинетических экспериментов эффективно решать следующие важнейшие практические задачи.

1. Контроль изотермичности реакционного объема кинетическим методом.
2. Сравнение активности различных (в том числе, новых) катализаторов при одинаковом составе контактной смеси.
3. Контроль качества выпускаемых промышленных катализаторов.
4. Исследование температурной зависимости каталитической активности при одинаковом составе контактной смеси.
5. Исследование зависимости каталитической активности от состава контактной смеси.
6. Определение эффективных коэффициентов диффузии компонентов контактной смеси в зерне катализатора в реальных условиях каталитических процессов.
7. Определение степени использования активных компонентов нанесенных катализаторов в реальных условиях каталитических процессов.

Интерполяционный метод можно использовать как при ручном, так и автоматическом управлении экспериментом. Итерационный метод возможен только при полной автоматизации эксперимента.

Для технической реализации рассматриваемых методик был разработан и серийно выпускался набор оригинальных технических средств.

Созданы современные автоматизированные проточно-циркуляционные установки для процессов глубокого окисления и гидрирования различных веществ, синтеза метанола и окисления метанола в формальдегид, окисления диоксида серы, паровой конверсии метана и оксида углерода, парциального окисления и аммонолиза пропилена

и пропана, очистки от окислов азота, пяти процессов сероочистки, электрохимических процессов на мембранных материалах и многих других каталитических процессов.

При использовании общих для всех указанных процессов методических подходов их реализация зависит от тех или иных особенностей процессов. Рассматриваемые методики наиболее эффективны в случае одномаршрутных и некоторых двухмаршрутных процессов, так как при решении вышеперечисленных практических задач они позволяют получать однопараметрические зависимости. Таких процессов очень много, и они имеют важнейшее промышленное значение. Применение усовершенствованных методик позволило во много раз сократить затраты времени и средств на получение информации о каталитической активности и, самое главное, резко повысить надежность этой информации. Например, в течение ряда лет в ИК и других организациях с использованием наших методов и аппаратуры испытываются тысячи образцов катализаторов глубокого окисления, при этом погрешность определений активности контрольного катализатора не превышает 7,5%.

В некоторых случаях можно говорить о создании новых инструментов исследований [2], дающих возможность получить качественно новую информацию о каталитических процессах [3]. Созданы и активно используются новые учебные программы по курсу химической кинетики и оригинальные учебные установки [4].

Таким образом, создана система новых взглядов и знаний о методах испытаний активности катализаторов, что позволяет надеяться на быстрый прогресс в деле их стандартизации [5].

#### **Литература:**

1. Бобров Н.Н. В сб. «Научные основы приготовления катализаторов», Новосибирск, 1984, с.232-248.
2. Bobrov N.N., Bobrova I.I., Aristov Yu.I. React. Kinet. Catal. Lett., 1989, v.39, № 2, p.437-442.
3. Bobrova I.I., Bobrov N.N., Davydov A.A. Catal. Today, 1995, v.24, p.257-258.
4. Бобров Н.Н. «Экспериментальная техника исследований каталитических свойств», Изд. НГУ, Новосибирск, 1989, 53 с.
5. Бобров Н.Н., Аракельян В.В. В сб. «Стандартизация методов, приборов и установок контроля качества промышленных катализаторов», Новосибирск, 1991, с.62-80.

### **3.4. РАЗРАБОТКА АДСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ И ПРИБОРОВ**

*к.х.н. Бобров Н.Н.*

Для определений удельной поверхности по БЭТ широко используется динамический метод тепловой десорбции. Корректное применение этого метода для современных пористых материалов со сложной структурой требует проверки установления равновесия на стадии адсорбции газа. Для этого необходимо повторять опыты по адсорбции и десорбции газа при различных временах адсорбции, что удобно делать только на автоматических приборах.

Разработана методика выполнения операций «адсорбция – десорбция», позволяющая многократно повторять эти операции в автоматическом режиме. Ампула с образцом и нагревателем размещается вертикально внутри цилиндрического экрана в сосуде Дьюара с жидким азотом. Низ экрана открыт, верх экрана сообщается с атмосферой через электроклапан. При адсорбции клапан открыт и экран заполняется жидким азотом. При десорбции клапан закрыт и включен нагреватель, при этом жидкий азот выдавливается из экрана в сосуд Дьюара [1]. Применение описанной методики позволило создать уникальный автоматический прибор СОРБОМЕТР, обеспечивающий надежный контроль удельной поверхности любых материалов. По лицензии ИК производство прибора организовано в нескольких фирмах России.

Разработаны новые методы приготовления эталонных смесей для адсорбционных приборов. Для непрерывного приготовления смесей впервые использован метод широтно-импульсной модуляции (ШИМ) стационарных газовых потоков. Теоретически метод ШИМ обеспечивает наивысшую точность и успешно используется для управления электрическими сигналами и потоками жидкостей. Однако, его применение для газов затруднено из-за сжимаемости газов. Удалось найти решение ряда сложных методических и технических проблем использования метода ШИМ для газов, что позволяет готовить эталонные смеси с высокой точностью и возможностью программного изменения состава смеси.

На основе метода ШИМ создан прибор ХЕМОСОРБ для определений активной поверхности нанесенных металлов методом хемосорбции кислорода, а также разработана методика одновременного получения адсорбционной и десорбционной ветвей изотерм адсорбции азота при 77 К методом тепловой десорбции. Для этого методом ШИМ одновременно готовятся две инвертные по составу гелий-азотные смеси, которые затем используются в двух вышеуказанных сорботометрах.

Усовершенствована методика периодического приготовления бинарных эталонных газовых смесей методом введения проб анализируемого газа в поток газа-разбавителя [2]. Для накопления смеси используется мембранный конденсатор (переменный объем при постоянном давлении) в комплекте с инвертором потока и регулятором давления, а пробоотборник имеет три дозы с соотношением объемов 1:10:100. Все это позволяет с помощью одного устройства быстро и точно готовить смеси с концентрацией газа от 0,1 до 99,9 об.%, которые далее могут использоваться как в адсорбционных приборах, так и для калибровки газоанализаторов и хроматографов.

Разработан новый метод обеспечения равновесной концентрации паров жидкости в сатураторе, на основе которого создан прибор ТЕСТЕР-УДА-2Б для определений динамической активности адсорбентов по бензолу и воде согласно ГОСТа. На основе нового метода измерения объемов адсорбированных газов создан компактный прибор ЦЕОСОРБ для определений содержания цеолитов в горных породах методом адсорбции  $\text{CO}_2$ . Разработка метода газохроматографического анализа влажных смесей

при комнатной температуре без предварительного удаления паров воды [3,4] позволила создать учебные установки [5].

Выполнение этих методических разработок создает базу для выпуска отечественных адсорбционных приборов, конкурентоспособных по отношению к лучшим зарубежным образцам.

#### **Литература:**

1. Бобров Н.Н. Блок адсорбера сорбтометра. Патент № 2073860 Россия, БИ № 5, 1997.
2. Бобров Н.Н., Полещук Л.С. Устройство приготовления газовых смесей. Патент № 2046010 Россия, БИ № 29, 1995.
3. Бобров Н.Н., Полещук Л.С. Способ газохроматографического анализа. Патент № 2011989 Россия, БИ № 8, 1994.
4. Бобров Н.Н., Полещук Л.С. Известия Вузов, химия и химическая технология, 1992, т.35, № 9, с.29-35.
5. Бобров Н.Н. Экспериментальная техника исследований каталитических свойств. Изд. НГУ, Новосибирск, 1989, 53 с.

### **3.5. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАБОТ В ОБЛАСТИ ПРОГРАММНО-ИНФОРМАЦИОННОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ В ИК СО РАН**

*к.х.н. Кузнецов В.Л.*

В Институте создан Информационный центр (ИЦ), основной целью которого является комплексное справочно-информационное обслуживание сотрудников института, организаций и отдельных лиц, охватывающее весь спектр сведений о катализе (сырье для производства катализаторов, физико-химические свойства конкретных промышленных катализаторов, каталитические процессы и конечные продукты этих процессов, библиография и адресные данные организаций, производящих и использующих катализаторы и каталитические процессы).

В своей деятельности ИЦ опирается на следующие технические средства: три сервера (HP LF 5/66, дисковая память – 30 GB, 5 CD, Операционная система – Novell 3.12; Sun 10 Server, 4 GB HD, CD, Операционная система – Unix; Intel 2x133, 4GB, 2 CD, Операционная система – Windows NT) и развитая локальная сеть (более 150 ПК).

В ИЦ ИК СО РАН развиваются три направления:

#### ***1. Создание системы информационного обеспечения ИК СО РАН.***

На базе Института катализа СО РАН и компьютерной сети Новосибирского Научного Центра (ННЦ) при участии ГПНТБ СО РАН с 1996 года создается объединенная информационная система по химическим наукам Сибирского Отделения РАН. Создан фонд библиографических и фактографических баз данных, отработана технология получения первоисточников по запросам. Проводится работа по созданию и адаптации библиографических и фактографических баз данных по химии,

осуществляется разработка программного обеспечения удаленного доступа к базам данных по сети Internet.

Создан и поддерживается в рабочем состоянии **БАНК данных «Катализ»**, состоящий из баз данных, содержащих физико-химическую, документальную и библиографическую информацию в области промышленного катализа (см. ниже). Все БАЗЫ логически и программно связаны друг с другом, но могут использоваться и независимо.

## **2. Разработка информационных сетевых технологий организации химических баз данных.**

В ИК создан и поддерживается в рабочем состоянии институтский WWW сервер (<http://www.catalysis.nsk.su>). Подразделениям Института предоставлена возможность представления своих «домашних» страниц.

В настоящее время в Институте катализа СО РАН при участии Вычислительного центра СО РАН, сотрудников ИНХ СО РАН и при поддержке РФФИ создается интегрированная информационная система (ИИС) «Катализ и физические методы исследования».

Эта ИИС будет представлять собой единую информационную среду, объединяющую:

- систему регистрации экспериментальных результатов (спектральных данных и данных электронной микроскопии),
- сохранение результатов измерений в системе распределенных баз данных,
- различные БД о свойствах химических соединений (физические, химические, технологические характеристики), различного рода данные физико-химических методов исследования катализаторов и каталитических систем, библиографическую информацию в области катализа.

Для создания такой распределенной информационной системы в рамках проекта осуществляется следующий круг работ:

- организация сбора спектральной информации и данных электронной микроскопии в машиночитаемом виде через интерфейсы «прибор – компьютер», а также путем обработки графических данных;
- создание интерфейсов «прибор – компьютер» для ввода спектральной информации в машиночитаемом виде;
- разработка реляционных баз данных для спектральных характеристик катализаторов и их ЭМ изображений в рамках единого информационного пространства с использованием гипертекстовых СУБД с доступом к ним по сети Internet (WWW-технологии, язык HTML, cgi интерфейс, Java);
- разработка интерфейсов между создаваемыми базами данных и программами, используемыми для обработки экспериментальных данных, молекулярного

моделирования структуры активных центров и их спектральных характеристик, а также библиографическими и фактографическими базами данных ИС «Катализ»;

- подключение ряда баз данных ИС СО РАН к распределенной информационной системе.

### **3. Молекулярное моделирование химических объектов.**

В настоящее время Институтом приобретена и осваивается версия комплекса программ для молекулярного моделирования HyperChem.

#### **БАНК данных «Катализ»**

1. БАЗА фактографических данных **«Отечественные промышленные катализаторы и процессы»** интегрирует физико-химическую, патентную, конъюнктурную и др. информацию обо всех (более 450 наименований) отечественных катализаторах, применяемых в настоящее время в промышленности. Объем базы – 3 Мбайт.
2. БАЗА **«Зарубежные промышленные катализаторы и процессы»** содержит фактографические данные и рекламно-документальную информацию о промышленных катализаторах (2135 наименований), выпускаемых и используемых за рубежом. Объем БАЗЫ – 6 Мбайт.
3. БАЗА данных **«Фирмы»** содержит адресные и справочные данные о зарубежных фирмах - разработчиках, изготовителях и потребителях катализаторов, фирмах, осуществляющих химические процессы с использованием катализаторов, лицензирующих каталитические технологии, выпускающих оборудование для производства катализаторов (6700 записей). Объем БАЗЫ – 3 Мбайт.
4. БАЗА данных **«Справочник фирм»** содержит адресные данные и основные направления деятельности фирм-разработчиков, изготовителей катализаторов. 388 фирм и 2255 ссылок по направлениям деятельности этих фирм сведены в реляционную СУБД. Объем базы – 1 Мбайт.
5. БАЗА адресных данных **«Организации, предприятия, НИИ, ВУЗы, работающие в области катализа»** содержит информацию о 1500 организациях России и стран СНГ, имеющих дело с катализом. Объем БАЗЫ – 3 Мбайт.
6. БАЗА данных **«Важнейшие химические продукты крупнотоннажных химических производств»** содержит обзорную информацию о 100 наиболее важных продуктах крупнотоннажных химических производств в стране и за рубежом. Объем БАЗЫ – 2.2 Мбайт (состояние на 1992 год).
7. БАЗА данных **«Оборудование для производства катализаторов»**. Объем БАЗЫ – 0.45 Мбайт. (состояние на 1993 год).
8. БАЗА данных **«Персоналии»** содержит информацию о специалистах в области фундаментального и прикладного катализа, являющихся экспертами в своих областях деятельности. Объем БАЗЫ – 0.95 Мбайт.

9. БАЗА данных «Промышленные катализаторы газоочистки» содержит фактографические данные о катализаторах очистки газовых выбросов, применяемых в промышленности страны в настоящее время. Объем базы – 0.3 Мбайт (состояние на 1992 год).
10. БАЗА данных «Цеолиты» содержит физико-химические и технологические данные о цеолитах, применяемых в каталитических производствах (260 наименований). Объем базы – 0.75 Мбайт.
11. БАЗА данных «Носители и силикагели» содержит фактографические данные о носителях (260 марок) и силикагелях (88 марок). Объем базы – 0.62 Мбайт.
12. БАЗА данных «Нетрадиционная энергетика» содержит библиографические данные (1093 ссылки) рефератов и патентов о химических аккумуляторах тепла и веществ, аккумулирующих солнечную энергию. Объем базы – 1.3 Мбайт. (состояние на 1993 год).

#### **Литература:**

1. Кузнецов В.Л., Майер Л.И., Большакова Т.С., Альперина Г.Л., Сидоров В.Н., Угай А.Е., Мазов Н.А., Федотов А.В. «Информационная система «Катализ», в сб. «Информационные системы в науке-95» под ред. Журавлева Ю.И., Калининко Л.А., Хохлова Ю.Е., «Фазис», Москва, 1995, с.64-65.
2. Мазов Н.А., Кузнецов В.Л., Майер Л.И., Большакова Т.С., Альперина Г.Л., Сидоров В.Н., Угай А.Е., Федотов А.В. «Информационная система «Катализ», труды 2-й межд. конф.», Крым-95. Библиотеки и ассоциации в меняющемся мире: новые технологии и новые формы сотрудничества», ГПНТБ России, Москва, 1995, т.1, с.250-252.

### **3.6. ДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ КАТАЛИЗА: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ**

*д.х.н. Бальжинимеев Б.С.*

За последние 10-15 лет в области фундаментального катализа произошел качественный сдвиг в сторону изучения структуры катализаторов и механизма их действия на атомно-молекулярном уровне. Это стало возможным благодаря появлению новых физических методов и приборов, компьютерной техники и особенно развитию динамических подходов к исследованию каталитических реакций. Динамический подход заключается в экспериментальном и теоретическом исследовании спектра времён релаксаций различных физико-химических процессов, включая стадии собственно катализа, «возбуждённых» в результате скачкообразного вывода каталитической системы из стационарного или равновесного состояния. Как правило, экспериментальный релаксационный спектр анализируется лишь с точки зрения протекания стадий каталитического (химического) превращения. В то же время не учитывается изменение состояния катализатора, неизбежно возникающее при столь резких возмущениях. Методология предлагаемого подхода базируется на концепции Г.К. Борескова о воздействии реакционной среды на свойства катализатора и позволяет

в ряде случаев разделить и исследовать химическую (детальный механизм реакции) и физическую (состояние катализатора) составляющие единой системы «реакционная среда – катализатор». В экспериментальном отношении этот подход основан на сочетании кинетических и изотопных релаксационных методов со спектроскопическими исследованиями *in situ*. Это позволяет, с одной стороны, установить динамическую, а иногда и количественную взаимосвязь между скоростью реакции и составом адсорбированного слоя, а с другой стороны, выявить природу сторонних (физических) процессов изменения состояния катализатора и их влияние на каталитическую активность. В теоретическом отношении для расшифровки и моделирования релаксационных спектров наряду с классическим лэнгмюровским приближением использованы обобщенные статистические модели решеточного газа, основанные на методе Монте Карло, которые более правильно отражают динамику физико-химических процессов на реальной поверхности катализатора.

Применение идей динамического подхода для исследования механизма и кинетики конкретных каталитических реакций (окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , *o*-ксилола во фталевый ангидрид, эпоксидование этилена и др.) привело к впечатляющим результатам. Так, в реакции окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , протекающей на ванадиевых катализаторах, показано, что активные комплексы V(V) формируются в результате быстрых процессов комплексообразования ванадия с участием продукта реакции  $\text{SO}_3$ . Установлено, что реакция протекает с участием только координационно-ненасыщенных комплексов V(V), а стадия их окисления – восстановления является буферной. Окисление двух молекул  $\text{SO}_2$  молекулярным кислородом протекает во внутренней координационной сфере V(V) через промежуточные оксо-, пероксо- и сульфитные комплексы. Количественно определен вклад «химической» (детальный механизм реакции) и «физической» (количество активных комплексов) составляющих в наблюдаемую скорость реакции. Сформулирована кинетическая модель, описывающая в широкой области давлений и температур практически все известные в литературе кинетические зависимости. В реакции эпоксибования этилена на серебряных катализаторах установлен механизм переноса изотопной метки от  $\text{O}_2$  в продукты реакции через различные активные состояния адсорбированного кислорода, надёжно оценены их концентрации, а также константы скоростей стадий образования этиленоксида и продуктов глубокого окисления.

На основе молекулярных представлений о механизме и кинетике каталитических реакций сформулирована методология конструирования высокоэффективных катализаторов и процессов.

В соответствии со схемой, приведенной ниже, реализована процедура целенаправленного конструирования новых катализаторов синтеза серной кислоты и оксида этилена. Оптимизация химического состава активного компонента, а также пористой структуры носителя привела к разработке высокоактивного низкотемпературного сернокислотного катализатора, устойчивого к процессу дезактивации (кристаллизации соединений V(IV)). Для процесса эпоксибования

этилена за счет достижения оптимальной формы и размера частиц Ag, а также подавления вторичных реакций превращения этиленоксида создан новый высокоселективный (88-92% по этиленоксиду) катализатор на основе углеродного носителя типа Сибунит.

При конструировании новых каталитических процессов кинетические модели реакций окисления  $\text{SO}_2$ , *o*-ксилола положены в основу разработанных в Институте высокоэффективных нестационарных технологий получения серной кислоты и фталевого ангидрида.



#### Литература:

1. Бальжинимаев Б.С., Иванов А.А. Релаксационные методы в гетерогенном катализе. I и II. Препринты Института катализа, Новосибирск, 1985.
2. Bal'zhinimaev B.S., Ivanov A.A., Lapina O.B., Mastikhin V.M., Zamaraev K.I. Faraday Discus. Chem. Soc., 1989, v.87, p.133-147.
3. Бальжинимаев Б.С., Пинаева Л.Г. Кинетика и катализ, 1995, т.36, № 1, с.60-69.
4. Булушев Д.А., Бальжинимаев Б.С. Кинетика и катализ, 1996, т.37, № 1, с.149-155.
5. Resnyanskii E.D., Myshlyavtsev A.V., Elokhin V.I., Bal'zhinimaev B.S. Chem. Phys. Lett., 1997, v.264, p.174-179.

### 3.7. МЕТОДЫ РЕНТГЕНОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В КАТАЛИЗЕ

*д.х.н. Плясова Л.М.*

Результаты исследования фазовых и структурных характеристик катализаторов имеют фундаментальное значение как физико-химическое обоснование для осуществления научных подходов к вопросам приготовления катализаторов и регулирования их каталитических свойств. Поэтому при исследовании катализаторов широко используются структурные методы. Однако, катализаторы представляют собой специфические объекты, и к ним неприменимы методы классического рентгеноструктурного анализа. Эта специфика обусловлена высокой дисперсностью, иногда вплоть до аморфизации, дефектностью, малыми концентрациями активного компонента, возможностью обратимого взаимодействия компонентов катализатора в условиях реакции. Такие особенности накладывают свой отпечаток на постановку структурных методов исследования катализаторов.

В связи с этим в Институте катализа СО РАН получили развитие следующие методические направления порошковой рентгенографии и электронной микроскопии:

**Прецизионная структурная рентгенография**, базирующаяся на эксперименте высокой точности, включая уникальные возможности синхротронного излучения, в сочетании с разработкой оригинального программного обеспечения. Разработана система программ «Поликристалл» для исследования объемной структуры высокодисперсных и частично разупорядоченных материалов [1]. Программы позволяют проводить уточнение кристаллических структур и определять тип и концентрацию протяженных дефектов упаковки.

**Рентгенография in situ** реализована на базе разработанной камеры-реактора, позволяющей моделировать условия приготовления, активации и работы катализаторов. Возможно проведение исследований фазового состава и структурных характеристик фаз на воздухе, в инертте, в водороде, оксидах углерода, углеводородах, в газовых смесях с водяным паром при температурах до 500°C [2].

**Рентгенография аморфных и ультрадисперсных материалов** развита на базе метода функций радиального распределения в применении к высокодисперсным многокомпонентным системам. Найдены приемы выделения информации об активном компоненте в нанесенных катализаторах путем построения разностных кривых интенсивности и радиального распределения. Наряду с традиционной информацией о межатомных расстояниях и координационных числах, возможно получение данных о размерах упорядоченных областей  $< 2$  нм, степени взаимодействия компонентов, кристалличности [3].

В области **электронной микроскопии** развивается направление электронной микроскопии высокого разрешения, включающее компьютерный анализ изображений при изучении реальной (регулярной и дефектной) структуры объема и поверхности

катализатора. Разработана единственная в России программа моделирования электронномикроскопических изображений высокодисперсных кристаллических структур, в том числе менее 2 нм. Для исследования процессов формирования катализаторов методом *in situ* в колонне электронного микроскопа реализована система видеозаписи электронномикроскопических изображений для электронного микроскопа УЕМ-100-СХ [4,5].

Использование созданных методик позволяет получать информацию о фазовых и структурных характеристиках гетерогенных катализаторов разного уровня – от рутинных характеристик фазового состава и дисперсности до определения их реальной структуры на атомномолекулярном уровне, в том числе и в контролируемых условиях.

#### Литература:

1. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. Ж. структ. хим., 1996, т.37, № 2, с.379-382.
2. Plyasova L.M., Solovieva L.P., Krieger T.A., et.al. J. Molec. Catal., 1996, v.105, № 1-2, p.61-66.
3. Мороз Э.М. Успехи химии, 1992, т.61, № 2, с.356-383.
4. Kryukova G.N., Tsybulya S.V. J. de Physique IV, 1997, v.7, p.517-518.
5. Криворучко О.П., Зайковский В.И., Замараев К.И. Докл. акад. наук, 1993, т.329, № 6, с.744-748.

### 3.8. РАЗВИТИЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА РАДИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

*д.х.н. Мороз Э.М.*

Традиционные методы рентгенографического анализа (качественный и количественный фазовый анализ, полнопрофильный структурный анализ, гармонический анализ формы дифракционных пиков) успешно применяются для исследования хорошо окристаллизованных и грубодисперсных систем с размерами кристаллитов  $\sim 100\text{--}1000 \text{ \AA}$ . Однако большинство гетерогенных катализаторов и носителей для них – это высокодисперсные многокомпонентные системы с размером области когерентного рассеяния  $< 2 \text{ нм}$ . Дифракционные пики на кривой рассеяния рентгеновских лучей от таких материалов сильно размыты, имеют слабую интенсивность и налагаются друг на друга. Ценную информацию о фазовом составе, структурных и субструктурных характеристиках высокодисперсных систем могут дать методы, основанные на интегральном анализе измеренной кривой интенсивности, полученной в широком интервале углов рассеяния. Таким методом является метод радиальных функций распределения (РФР) атомов или электронов, обычно применяемый для изучения ближнего порядка в газах, жидкостях и аморфных материалах.

При адаптации этого метода в применении к высокодисперсным многокомпонентным системам основное внимание было уделено прецизионности

эксперимента, методов расчета и приемам извлечения информации о каждом компоненте в отдельности [1].

1. Эксперимент проводится на коротковолновом излучении с использованием монохроматора на дифракционном пучке методом сканирования интенсивности рассеяния по точкам, с накоплением в каждой точке  $(2-10) \cdot 10^3$  импульсов в зависимости от химического состава и дисперсности компонентов.
2. Особенностью метода расчета РФР, применяемого нами, является проведение двойной нормировки (по дальней области углов и по площадям под кривыми интенсивности рассеяния) и использование экспериментальных факторов рассеяния. Разработаны критерии достоверности РФР, касающиеся нормировки экспериментальной интенсивности и значений промежуточных параметров расчета. Проанализированы факторы, приводящие к несоблюдению этих критериев и появлению ложных пиков: неправильный учет фона, комптоновское рассеяние, ошибки в задании химического состава и др.
3. Введено рассмотрение разностных кривых интенсивности, получаемых на основе исправленных на фон, поляризацию, поглощение, приведенных к электронным единицам исходных экспериментальных кривых, как тест аддитивности многокомпонентной системы.
4. Найдены приемы выделения парциальных РФР в многокомпонентных системах путем расчета коэффициентов, учитывающих неаддитивность, либо с использованием эффекта аномального рассеяния рентгеновского излучения вблизи края поглощения выбранного элемента.
5. Показана возможность применения метода РФР для оценки размеров кристаллитов металла (при размерах  $<30 \text{ \AA}$ ). Такое определение основано на закономерном понижении площадей пиков РФР и исчезновении дальних координационных пиков при увеличении дисперсности.
6. Предусмотрено построение модельных кривых РФР по известным структурным данным для определения дефектности реальных объектов.

Важным преимуществом метода РФР по сравнению с другими структурными методами, основанными на дифракции рентгеновских лучей, является то, что основная информация, получаемая из него, – межатомные расстояния в структуре – практически не зависит от размеров частиц и может быть получена для любых объектов, включая кластерные.

Преимуществом метода РФР перед методом EXAFS, основанном на анализе дальней тонкой структуры спектров поглощения элементов, является возможность получения абсолютных значений межатомных расстояний и координационных чисел, а также информации о нескольких координационных сферах в структуре.

Используя разработанный методологический подход для исследования катализаторов, на основании полученных из РФР количественных параметров

структуры (равновесные межатомные расстояния, координационные числа) и субструктуры (среднеквадратичные смещения атомов, размеры кристаллитов) были установлены некоторые закономерности формирования структуры носителей и нанесенных металлических катализаторов.

1. Получены новые структурные данные для низкотемпературных оксидов алюминия и выяснен механизм структурной перестройки при превращениях  $\gamma(\eta) \rightarrow \delta(\theta) \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1, 2].
2. Найдены различия структурных и субструктурных характеристик высокодисперсных массивных и нанесенных металлов с близкими средними размерами [3].
3. В зависимости от носителя в восстановленных монометаллических катализаторах найдено три типа состояния активного компонента: основное – металлическое (на всех носителях), ионизированное в виде фазы взаимодействия (на оксидах алюминия, алюмосиликатах), атомарнодисперсное (на углеродных носителях) [1, 4]. Показана определяющая роль носителя в формировании фазового состава высокодисперсных биметаллических катализаторов [5].

#### Литература:

1. Мороз Э.М. Успехи химии, 1992, т.61, № 2, с.356–383.
2. Ушаков В.А., Мороз Э.М. Кинетика и катализ, 1985, т.26, № 4, с.1200–1206.
3. Богданов С.В., Мороз Э.М., Цырульников П.Г., Дроздов В.А., Поповский В.В. Кинетика и катализ, 1988, т.29, № 2, с.498–501.
4. Мороз Э.М., Ушаков В.А., Космамбетова Г.Р., Шепелин А.П., Левицкий Э.А. Кинетика и катализ, 1988, т.29, № 6, с.1446–1451.
5. Мороз Э.М. Кинетика и катализ, 1993, т.34, № 1, с.31–41.

### 3.9. МЕТОД ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ *IN SITU* ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

к.х.н. Кригер Т.А., д.х.н. Плясова Л.М.

Важность исследований катализаторов в условиях *in situ* трудно переоценить, так как поверхность и объемная структура катализатора существенным образом зависят от реакционных условий (газовой среды, температуры и давления).

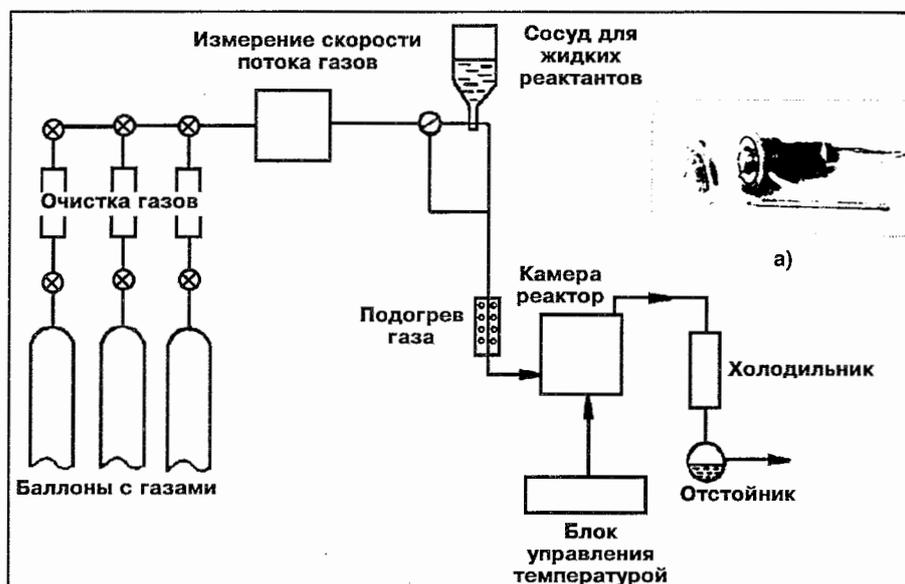
Успех таких исследований для катализа в значительной степени связан с развитием метода высокотемпературной рентгенографии *in situ*, позволяющего получать достоверную информацию о структуре катализатора в условиях, приближенных к условиям его эксплуатации, с одновременной оценкой реакционной способности наблюдаемых состояний.

К моменту начала наших работ направление *in situ* исследований в рентгенографии катализаторов только начинало формироваться. Для проведения таких экспериментов

не было даже стандартной аппаратуры. К тому же каждая каталитическая реакция имеет свою специфику, поэтому подбор условий высокотемпературного рентгенографирования для каждого катализатора – задача индивидуальная, решаемая для исследования конкретных систем и под конкретную исследовательскую задачу. Развитие метода нами проводилось в двух направлениях: создание рентгеновской камеры, в которой возможно моделирование условий, приближенных к условиям каталитического реактора, и сохранение при этом прецизионности рентгенографического эксперимента с получением максимальной информации о состоянии твердофазного катализатора.

Были сформулированы основные общие требования к созданию камеры-реактора – наличие протока реакционных газов, изоляция стенок камеры и нагревателя от агрессивных сред, отсутствие градиентов по температуре и концентрации газов внутри реактора. С учетом этих факторов разрабатывались схемы установок и камеры-реактора. Принципиальная схема установки представлена на рисунке.

Основными узлами установки являются рентгеновский дифрактометр, камера-реактор, система обеспечения реакционными газами, система очистки и подогрева газов, система контроля и поддержания температуры.



Исторически с развитием рентгеновской техники камеры-реакторы для исследования катализаторов создавались модифицированием стандартных высокотемпературных камер (КРВ1200, ГПВТ-1500, УВД-2000, НТК-10) [1]. Одна из последних, наиболее удачных, разработок камеры-реактора [2] также представлена на рисунке (а). Представленная камера-реактор позволяет проводить исследования в контролируемой атмосфере (окислительной, инертной, восстановительной) в диапазоне температур от комнатной до +500°C, предусмотрен проток газов. В реакционном объеме (5 см<sup>3</sup>) имеется возможность создания вакуума до 10<sup>-4</sup> торр, определения различных структурных характеристик образцов с одновременным анализом реакционных газов. Форма окна для рентгенографирования исключает наложение

дифракционных рефлексов материалов окна (бериллия) на дифрактограмму исследуемого образца. Ослабление интенсивности в результате поглощения бериллием при такой форме окна не зависит от угла дифракции и не приводит к искажению относительных интенсивностей рефлексов на дифрактограммах. В камере-реакторе, при использовании специальных вкладышей-кювет, практически отсутствует температурный градиент по поверхности образца, к минимуму сведен температурный градиент по объему.

На эталонных образцах проанализировано влияние температуры и среды на дифракционную картину для возможности учета дополнительных погрешностей, возникающих под действием условий эксперимента. Все это позволило проводить прецизионные дифракционные эксперименты в условиях каталитических реакций, под действием температуры и среды, и с высокой степенью точности определять структурные характеристики образцов, вплоть до определения атомной структуры.

Установка, включающая разработанную камеру-реактор, использована для исследования динамики фазовых превращений, определения активных компонентов ряда катализаторов и каталитических реакций [3-5]. Разработанная камера-реактор и установка в целом могут быть использованы для исследования широкого круга твердофазных реакций в порошковых материалах и реакций газ-твердое тело.

#### **Литература:**

1. Плясова Л.М. Применение высокотемпературной рентгенографии к исследованию катализаторов. Сб. «Методы исследования катализаторов, 1. Рентгенография катализаторов», Новосибирск, ИК СО АН СССР, 1977, с.85-109.
2. Vishnevskii A.L., Molchanov V.V., Krieger T.A., Plyasova L.M. Conf. on Powder Diffraction and Crystal Chemistry, St.-Petersburg, Russia. Proceed., 1994, p.206.
3. Плясова Л.М., Юрьева Т.М., Кригер Т.А., Макарова О.В., Зайковский В.И., Соловьева Л.П., Шмаков А.Н. Кинетика и катализ, 1995, т.36, № 3, с.464-472.
4. Макарова О.В., Юрьева Т.М., Кригер Т.А., Зайковский В.И. Кинетика и катализ, 1994, т.35, № 3, с.406-411.
5. Юрьева Т.М., Плясова Л.М., Кригер Т.А., Макарова О.В. Кинетика и катализ, 1995, т.36, с.769-773.

### **3.10. ПОСТАНОВКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

*к.ф.-м.н. Кустова Г.Н., д.х.н. Юрченко Э.Н.*

Несмотря на большие потенциальные возможности методов колебательной спектроскопии в исследовании катализаторов, в большинстве отечественных и зарубежных работ авторы до сих пор ограничиваются идентификацией фазового состава катализатора, не используя всей содержащейся в экспериментальных спектрах информации.

Основой информации, получаемой спектральными методами, является экспериментальный колебательный спектр. Задача состоит в том, чтобы правильно интерпретировать его и обратить в источник структурной информации.

Для анализа спектров упорядоченных кристаллов хорошо разработаны методы теоретико-группового анализа. Для несовершенных кристаллов методов интерпретации спектров практически не существует.

Методы колебательной спектроскопии имеют преимущество перед традиционными структурными методами при исследовании строения перспективных для использования в качестве катализаторов аморфных или плохоокристаллизованных соединений, дефектных кристаллов. Возможность применения колебательной спектроскопии к изучению различных нарушений в кристалле связана с тем, что колебательный спектр многоатомных кристаллов зависит от симметрии рассматриваемой системы. Появление структурных дефектов вызывает изменение симметрии колебаний их атомов, что приводит к нарушению правил отбора, определяющих число полос соответствующего (ИК, КРС) спектра.

Кроме того, чувствительность динамических методов к виду и концентрации дефектов гораздо выше, чем у дифракционных методов анализа. Это дает возможность исследовать методами колебательной спектроскопии строение дефектов в кристаллах, недоступных для дифракционных методов.

В книгах [1,2] изложены разработанные нами на основании известной кристаллической структуры идеальных кристаллов и принципов теории групп подходы к исследованию строения несовершенных кристаллов. Основой этих подходов является анализ изменений правил отбора в колебательных спектрах при переходе от идеального кристалла к кристаллу с различными дефектами.

С использованием этих подходов были исследованы наиболее часто встречающиеся в катализе группы дефектных тел, которые образуют нестехиометрические кристаллы и кристаллы со структурной неупорядоченностью.

Прежде всего мы рассмотрели наиболее важную на наш взгляд группу дефектных тел, которую образуют нестехиометрические кристаллы [2]. В этом случае для интерпретации экспериментального спектра нами было предложено моделирование с использованием фактор-группового анализа спектральных проявлений различного заселения вакансий в элементарной ячейке и на поверхности. Сущность фактор-группового анализа заключается в нахождении полного колебательного представления и требует знания положения атомов в элементарной ячейке.

Поскольку в нестехиометрическом кристалле заранее неизвестно какую позиционную симметрию будет иметь сверхстехиометрический атом, мы предположили заполнение вакантных мест в элементарной ячейке. Так, для молибдатов структуры шеелита это были позиции симметрии  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_4$ . Для каждого положения проводился фактор-групповой анализ. То положение сверхстехиометрического атома, для которого выполнялся фактор-групповой анализ и результаты объясняли изменения

в колебательных спектрах и определяет положение атома в элементарной ячейке кристалла.

При формировании гетерогенных катализаторов в процессе твердофазных реакций в кристаллах в результате быстрого разложения солей, гидроксидов и превращения их в оксиды некоторые атомы могут не успевать продиффундировать к новым положениям. Появляется возможность заполнения других мест в кристаллической решетке. Здесь возникают два случая.

1. Атомы несовершенного кристалла находятся вблизи позиций атомов идеального кристалла, и дефект связан с искажением координационного полиэдра;
2. Атомы занимают позиции, запрещенные для структуры идеального кристалла. Эти дефекты могут приводить к искажению решетки и соответствующему изменению симметрии кристалла.

В этом случае для анализа числа и типов колебаний нами предлагается использовать фактор-групповой анализ, который выполняется для идеального кристалла с известной точечной группой симметрии и соответствующим ей набором частных положений с последующей корреляцией до типа симметрии точечной группы, которая будет соответствовать спектру дефектного кристалла. Таким образом мы определяем структурную характеристику дефектного кристалла – точечную группу. Эта информация особенно ценна в том случае, когда пространственные группы идеального и дефектного кристалла рентгенографически неразличимы.

Интерпретация экспериментальных спектров на основе разработанных подходов позволяет описывать строение многих сложных каталитических систем.

Дальнейшие исследования по теории влияния дефектов на колебательные спектры должны быть направлены на возможность отличать по колебательным спектрам твердого тела равномерно распределенные дефекты от ассоциированных, типа кластеров включения.

#### **Литература:**

1. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бачанов С.С. «Колебательные спектры неорганических соединений», Новосибирск: Наука, 1981, 144 с.
2. Кустова Г.Н., Юрченко Э.Н. Анализ влияния дефектности кристаллов твердых катализаторов на их колебательные спектры и задача идентификации дефектов. В кн. «Современная колебательная спектроскопия неорганических соединений», Новосибирск: Наука, 1990, с.84-102.
3. Yurchenko E.N., Kustova G.N. VI Intern. Symp. on Heterogen. Catalysis, Sofia. Proceed., 1987, part 1, p.353-358.

### 3.11. ПРИМЕНЕНИЕ EXAFS – СПЕКТРОСКОПИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ КАТАЛИЗАТОРОВ

*д.ф.-м.н. Кочубей Д.И.*

В конце 70-х годов после публикации Сайерса, Штерна и Литтла во многих странах начались работы по развитию нового структурного метода – EXAFS спектроскопии. Этот метод ориентирован на изучение в первую очередь рентгеноаморфных веществ сложного элементного состава, какими являются катализаторы. В результате измерений для каждого химического элемента может быть отдельно определена структура его локального окружения, то есть, усредненные по направлениям координационные числа и межатомные расстояния для каждой координационной сферы в области расстояний до 5, а в отдельных случаях до 8 Å. В ряде случаев может быть определен дополнительно сорт химического элемента в каждой координационной сфере.

В СССР единственным местом, где проводились и проводятся такие работы является Сибирский Центр СИ (СЦСИ) СО РАН. В этом центре Институт катализа полностью ведет метод (разрабатывает аппаратуру и программное обеспечение, ставит новые методики) и курирует все работы по EXAFS спектроскопии. В настоящее время работают методики пропускания, флюоресценции, рентгеностимулированной оптической люминесценции (XEOL). Измерения проводятся при температурах от 4 К до 600 К на воздухе, в инертной атмосфере или *in situ* в реакционных условиях. Может быть определена структура окружения элементов, начиная с титана.

Группа EXAFS спектроскопии Института катализа, являясь единственной в стране, имеет опыт работы с очень широким кругом объектов, начиная с биохимии (исследования замещенных Са-белков), металлоорганической химии и т.д. и кончая объектами материаловедения и физики твердого тела. Однако основной интерес группы лежит в области катализа и исследования высокодисперсных материалов различной природы.

Большое число работ посвящено исследованию металлических катализаторов, как коллоидных, так и нанесенных. Разработана методика фазового анализа активной фазы восстановленных катализаторов. Показано наличие возмущения структуры поверхности металлических кластеров при адсорбции реагентов для платины и палладия. Для коллоидов, переходных металлов, полученных восстановлением солей в растворах, показано наличие двух структурных переходов.

Накоплен большой опыт изучения высокодефектных оксидов и аморфных гидроксидов переменного состава таких металлов, как марганец, медь, цирконий, титан, смешанных оксидов. Показано, что при низкотемпературном синтезе большая часть смешанных оксидов имеет микронеоднородности в результате того, что идет преимущественная кристаллизация одного из оксидов, а катионы второго стабилизируются на поверхности кристаллитов, и только последующая термическая

обработка приводит к переходу к макрокристаллической структуре. Такие же эффекты имеют место при термическом разложении оксидов, например  $MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4$ . При этом наблюдаются катионы, стабилизированные в необычных кристаллографических позициях, что обуславливает необычные каталитические свойства.

Продолжительное время ведутся исследования сульфидных катализаторов на основе  $MoS_2$ ,  $TaS_2$ . Впервые показано наличие окисульфидов и доказано, что координация никеля, как модификатора, происходит в боковой плоскости  $MoS_2$  в плоскоквадратном окружении. Впервые для исследования протекания реакции был использован метод молекулы зонда, в качестве которого использовался селенофен, и показано, что адсорбция селенофена идет к никелю.

Помимо всего перечисленного, выполнены исследования строения большого числа новых полиядерных металлоорганических соединений платины, палладия, молибдена; исследовались фторидные стекла смешанного состава, ВТСП материалы, циркониевые керамики.

#### Литература:

1. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Кулипанов Г.Н., Мазалов Л.Н., Скринский А.Н., Федоров В.К., Хельмер Б.Ю., Шуваев А.Т. «Рентгеноспектральный метод определения структуры аморфных тел. EXAFS-спектроскопия», 1988, Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 306 с.
2. Кочубей Д.И. «EXAFS-спектроскопия катализаторов», 1992, Новосибирск: Наука, Сиб. издат. фирма, 145 с.

### 3.12. СТЕХИОГРАФИЯ И СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*д.х.н. Малахов В.В.*

Проблема определения молекулярного (фазового) состава вещества имеет общехимическое значение. Эта проблема столь же актуальна для физики, минералогии, материаловедения, медицины, экологии и других наук. Молекулярный и фазовый анализ является важнейшим этапом в исследовании природы каждой каталитической системы.

Современные методы молекулярного анализа нуждаются в эталонных образцах индивидуальных соединений. Но в составе анализируемых сложных веществ, в т.ч. катализаторов, часто присутствуют неизвестные или «неузнанные» соединения. Выделение таких соединений в чистом виде для определения их стехиометрических и/или структурных формул связано с большими трудностями или вообще оказывается невозможным. Приготовить же эталонные образцы неизвестных соединений также невозможно.

В последнее время задачи молекулярного и фазового анализа веществ неизвестного состава стало возможным решать на основе новых принципов *стехиографии*. Представление о стехиографии как о новой общей концепции в химическом анализе впервые было сформулировано в наших работах. Существо этой концепции заключается в соединении процессов разделения смесей (хроматографических, электромиграционных, дистилляции, растворения, экстракции и др.) с непосредственным определением в потоке вещества стехиометрии элементного состава индивидуальных соединений. Анализ проводят с использованием стехиограмм – функций изменения во времени мольных отношений скоростей массопереноса элементов из состава анализируемого вещества. Если в процессе разделения поток вещества образует единственное соединение, то в этот период отношения указанных скоростей постоянны и равны стехиометрическим коэффициентам, связывающим элементы в формуле соединения. Фундаментальным свойством стехиограмм индивидуальных соединений является их инвариантность ко всем параметрам процесса разделения: стехиограммы постоянны вне зависимости от изменения во времени концентрации, температуры или гидродинамических характеристик потока вещества. В результате возникает уникальная возможность для определения качественного и количественного молекулярного состава вещества непосредственно, т.е. без использования эталонов и без выделения неизвестных соединений в чистом виде.

Исследования проводятся по 4-м основным направлениям: (1) теория, (2) инструментальное оформление, (3) методология, (4) области приложения и объекты анализа стехиографии и стехиографических методов.

Наибольший опыт накоплен в области фазового анализа гетерогенных катализаторов стехиографическим методом дифференцирующего растворения (ДР). В рамках классической модели сокращающейся сферы выведено уравнение, описывающее степень сорастворения смеси двух фаз. Показано, что при изменении условий динамического режима растворения можно добиться эффективного разделения и определения состава и содержания фаз. Разработан принципиально новый способ стехиографического титрования, позволяющий оптимизировать процесс последовательного растворения фаз, состав, содержание и скорости растворения которых заранее неизвестны. Создан специальный прибор нового типа – стехиограф, что позволило существенно ускорить процессы разработки методик и проведения фазового анализа. Кроме многочисленных гетерогенных катализаторов различных состава и структуры объектами этого метода стали разнообразные синтетические и природные вещества: высокотемпературные сверхпроводники, сегнетоэлектрики, люминофоры, магнитные материалы, неорганические пигменты, природные минералы, атмосферные аэрозоли и др. Их состав, в целом, охватывает уже около 60-ти элементов Периодической системы. При «стехиографировании» расшифровать фазовый состав неизвестных веществ очень часто удается уже в первом эксперименте. Методом ДР охарактеризованы серии образцов систем с ограниченными или непрерывными рядами твердых растворов. Для «монофазных» (по данным рентгеновской дифракции)

образцов установлены случаи полной монофазности, локальной неоднородности в микрообъемах монокристаллов, значительного различия стехиометрии в приповерхностных слоях и в объеме основной фазы. В гетерофазных образцах выявлены случаи вариации стехиометрии основных фаз.

При проведении исследований такого рода не было примеров разночтения результатов ДР с данными других методов фазового анализа, прежде всего рентгенодифракционных. Однако, довольно часто результаты ДР оказываются единственными в своем роде: при определении состава и содержания аморфных модификаций фаз, стехиометрии фаз переменного состава, при фазовом микроанализе.

В настоящее время ведутся работы по созданию стехиографа для ионной хроматографии. Использование этого нового хромато-стехиографа представляется особенно перспективным при определении состава сложных гомогенных каталитических систем, в том числе, на основе различных гетерополисоединений, сульфогталоцианинов металлов и др.

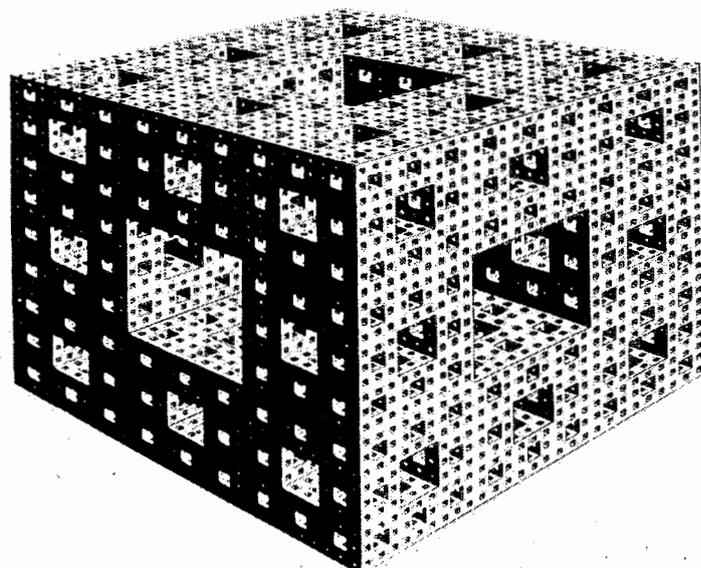
#### **Литература:**

1. Малахов В.В. Докл. АН СССР, 1986, т. 290, № 5, с.1152-1156.
2. Малахов В.В. Ж. аналит. химии, 1994, т.49, № 4, с.349-360.
3. Малахов В.В., Власов А.А. Кинетика и катализ, 1995, т. 36, № 4, с. 503-514.
4. Малахов В.В., Власов А.А., Болдырева Н.Н., Довлитова Л.С. Заводская лаборатория, 1996, т.62, № 2, с.1-9.
5. Vasilyeva I.G., Vlasov A.A., Malakhov V.V., Predtechensky M.R. Thin Solid Films, 1997, v.292, p.85-90.

### **3.13. ФРАКТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ В ГЕТЕРОГЕННОЙ КИНЕТИКЕ**

*к.х.н. Аристов Ю.И.*

Формальная кинетика гетерогенных процессов существенным образом определяется сложной геометрией дисперсной среды и, поэтому, должна опираться на адекватные модели такой среды. Новый подход к описанию сложных геометрических объектов открывают методы фрактальной геометрии (Манделброт, 1978). Эти модели рассматривают дисперсную среду как самоподобный объект, каждая часть которого в общих чертах повторяет объект в целом (классический фрактальный объект – губка Менгера, рис.). Степень нерегулярности (шероховатости) может быть количественно описана величиной фрактальной размерности поверхности  $D$ , которая равна 2 для гладкой и 3 для предельно шероховатой поверхности, плотно заполняющей объем вблизи себя.



Различными физическими методами (МУРР, ТЕМ, ЭСЭ, адсорбция азота) было показано, что широкий круг дисперсных объектов (оксиды различной природы, пористые угли, аэрогели) могут обладать самоподобными (фрактальными) свойствами в диапазоне расстояний от 1 до 10-40 нм. Определена их фрактальная размерность. Показано, что аномально высокие значения фрактальной размерности ( $D > 3$ ), измеренные по адсорбции алифатических спиртов на силикагелях, являются кажущимися и обусловлены стерическими особенностями формирования монослоя в узких порах, причем определяющую роль в этом эффекте играет отношение <толщина монослоя>/<радиус поры>.

Для аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$  установлена связь между величиной  $D$  и условиями приготовления сорбента, что открывает возможности целенаправленного синтеза аэрогелей с заданной фрактальной структурой.

Если многие дисперсные тела являются самоподобными на расстояниях в десятки нанометров, то как это может сказываться на кинетике физических и химических процессов, протекающих на их поверхности, и для каких процессов это может проявляться? Среди изученных нами процессов было выделено два типа реакций, кинетика которых сильно зависит от геометрических характеристик самоподобной среды.

Для процессов первого типа (туннельный перенос электрона, магнитная релаксация, перенос энергии по обменному механизму) скорость элементарного превращения сильно (например, экспоненциально) зависит от расстояния между неподвижными реагентами и их взаимного пространственного расположения. Поскольку это расположение «диктуется» геометрией поверхности, в кинетические уравнения в явном виде входит фрактальная размерность  $D$ . Впервые получены аналитические уравнения, описывающие кинетику упомянутых процессов в среде с произвольной фрактальной размерностью. Для туннельного переноса электрона и обменного переноса энергии

описаны случаи, когда а) количество доноров и акцепторов совпадают, и б) акцепторов много больше, чем доноров. Для магнитной диполь-дипольной релаксации уравнения описывают кинетику электронного спинового эха (ЭСЭ) по механизму спектральной и мгновенной диффузии при малой и большой частоте переверотов спина. Экспериментальное исследование ЭСЭ поверхностных  $F^+$ -центров в оксидах магния разной дисперсности показало хорошее совпадение экспериментальных и теоретических кинетик, при этом значения  $D$ , полученные из наклона соответствующих анаморфоз, хорошо совпали с полученными независимым методом МУРР. Это, с одной стороны, демонстрирует, что временные характеристики релаксации действительно определяются геометрической структурой самоподобной поверхности  $MgO$ , а с другой позволяет предложить новый метод определения фрактальной размерности в диапазоне расстояний 1-50 нм.

Кинетика процессов второго типа (растворение, газификация) может определяться диффузией реагента к поверхности через сложную фрактальную (иерархическую) систему пор. При экспериментальном исследовании и Монте Карло моделировании процессов растворения и газификации пористых твердых тел была обнаружена возможность модификации структуры поверхности как путем создания фрактальной поверхности из изначально гладкой, так и путем сглаживания изначально фрактальной поверхности. Получение фрактальной поверхности путем растворения изначально гладкой может служить одним из конкретных механизмов формирования самоподобных структур. При растворении  $SiO_2$ -аэрогелей в водном растворе  $NaOH$  было обнаружено явление *порогового* распада вторичной иерархической структуры аэрогеля после того, как растворяется критическое число перешейков, соединяющих первичные фрактальные кластеры.

#### Литература:

1. Kutsovskii Ya.E., Aristov Yu.I., Parmon V.N. React. Kinet. Catal. Lett., 1989, v.39, № 2, p.425-430.
2. Gavrilov K.B., Kutsovskii Ya.E., Paukshtis E.A., Okunev A.G., Aristov Yu.I. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1994, v.248, p.159-171.
3. Jarzebskii A.B., Lorenc J., Aristov Yu.I., Lisitza N.V. J. Non-Cryst. Solids, 1995, v.190, p.198-205.
4. Gordeeva L.G., Prokopiev S.I., Zaikovskii V.I., Okkel L.G., Aristov Yu.I. Coal Science & Technology, v.24, Coal Science, Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascon, v.1, 1995, Elsevier, p.511-514.
5. Gavrilov K.B., Okunev A.G., Aristov Yu.I. React. Kinet. Catal. Lett., 1996, v.58, № 1, p.39-48.

### 3.14. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

*акад. Замаев К.И., д.х.н. Мастихин В.М., д.х.н. Лапина О.Б.*

Ученые института катализа были пионерами в применении метода многоядерной ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердом теле к исследованию явлений

гетерогенного катализа. Развита общие подходы к исследованию проблем гетерогенного катализа методом ядерного магнитного резонанса высокого разрешения в твердом теле, заключающиеся в комплексном подходе к исследованию строения твердых катализаторов (массивных и нанесенных), исследованию активных центров поверхности, адсорбционных комплексов и реакций на поверхности твердых катализаторов. Развита методики таких исследований, включающие, например, разработанную впервые в мировой практике оригинальную методику проведения измерений спектров MAS (вращение образца под магическим углом) в запаянных ампулах в условиях контролируемой газовой среды, уникальные методики были разработаны для проведения экспериментов в условиях каталитической реакции при температурах до 650°C, в том числе в расплавах. Получены конкретные результаты для практически важных систем.

1. Установлена связь между параметрами химического сдвига и характером локального окружения для ряда ядер ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ), входящих в состав катализаторов, и эти результаты использованы для исследования конкретных каталитических систем [1, 4, 6].
2. Получены данные ЯМР  $^1\text{H}$  по химическим сдвигам гидроксильных групп большого числа оксидных катализаторов и цеолитов. Построена корреляция между величиной химического сдвига и кислотностью гидроксильных групп, сделано заключение о преобладающем вкладе электронной составляющей в величину химического сдвига, что позволяет использовать её в качестве характеристики протонной кислотности гетерогенных катализаторов [2, 3].
3. Методом многоядерного ЯМР проведено комплексное исследование нанесенных оксидных катализаторов (нанесенный оксид:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) (носители:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) [1-4, 6]. Показано, что на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вначале происходит взаимодействие наносимого оксида с основными OH группами, при увеличении покрытия оксида в реакцию вступают более кислые группы, при нанесении более монослоя не остается свободных для дейтерообмена OH групп. Для образцов, нанесенных на  $\text{TiO}_2$ , напротив, в первую очередь наблюдается взаимодействие с более кислыми OH группами. При нанесении на  $\text{SiO}_2$  во всех случаях остаются доступные для дейтерообмена OH группы, что указывает на неравномерное распределение оксидов по поверхности силикагеля. Параллельные исследования на ядрах наносимого оксида (например,  $^{51}\text{V}$ ) позволили установить строение активного компонента нанесенных ванадиевых катализаторов. Показано, что на каждом конкретном носителе строение поверхностных частиц определяется температурой обработки и концентрацией ванадия и в меньшей степени зависит от метода приготовления катализаторов. При концентрациях ванадия ниже 0.5 монослоя на различных носителях формируются тетраэдрические поверхностные комплексы, тип и степень искажения которых определяются носителем. Увеличение концентрации ванадия сопровождается ассоциацией изолированных частиц с образованием искаженных тетраэдрических и октаэдрических ванадиевых центров.

Охарактеризовано строение ванадиевых центров в таких важных промышленных процессах, как восстановление оксидов азота аммиаком, окисление о-ксилола во фталевый ангидрид и др. Показано, что в реакции окисления о-ксилола наиболее активными являются тетраэдрические частицы с аксиальной симметрией (на  $TiO_2$ ) и искаженные тетраэдры, имеющие разные длины связей (на  $Al_2O_3$ ) [4, 6].

4. Методом MAS ЯМР на ядрах  $^{27}Al$ ,  $^{29}Si$ ,  $^{71}Ga$ ,  $^9Be$ ,  $^{11}B$  получены данные о локальном окружении катионов в оксидных катализаторах и цеолитах. Установлены основные закономерности влияния ближайшего окружения ядер на спектральные параметры. Полученные результаты использованы для изучения строения, катионного распределения, локального окружения катионов в реальных каталитических системах – оксидах алюминия, бинарных оксидных соединениях алюминия и фосфора, в аморфных алюмосиликатных катализаторах и цеолитах. Найдено, что термическая устойчивость катализаторов зависит от состава второй координационной сферы элементов [1].
5. Развита основные подходы к изучению адсорбции: выявлению изменения химической связи молекул в адсорбированном состоянии методами ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ . Для катализаторов парциального окисления сульфидов показана близость природы образующихся комплексов к таковым в гомогенном окислении сульфидов и установлено влияние типа координации на селективность реакции. Установлена природа адсорбированных комплексов олефинов на  $SiO_2$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$  и катализаторе  $Ag/SiO_2$ . Показано, что на поверхности имеет место образования  $\pi$ -комплексов, близких по химической природе к  $\pi$ -комплексам в растворах. Сделан вывод о двухцентровом характере взаимодействия молекулы пропилена с поверхностными центрами  $\gamma-Al_2O_3$  и  $ZnO$ . Для  $CH_4/H-ZSM-5$  предложена модель взаимодействия  $CH_4$  с координационно-ненасыщенными атомами алюминия, располагающимися в пересечении каналов цеолита [1-3].
6. Разработана новая методика определения концентрации и силы Льюисовских кислотных центров оксидных и цеолитных катализаторов по адсорбции слабых азотных оснований  $N_2O$  и  $N_2$  с ЯМР  $^{15}N$  регистрацией адсорбированных комплексов [5].

Основные результаты работы опубликованы в виде монографии [1] и крупных обзоров в ведущих международных научных журналах [2-6]. Всего с начала работы (с 1966 г.) опубликовано более 300 печатных работ.

#### Литература:

1. Мастихин В.М., Лапина О.Б., Мудраковский И.Л. «Ядерный магнитный резонанс в гетерогенном катализе», Новосибирск: Наука, 1992, 224 с. (монография)
2. Mastikhin V.M., Zamaraev K.I. Appl. Magnetic Resonance, 1990, v.2, p. 295-350.
3. Mastikhin V.M., Mudrakovsky I.L., Nosov A.V. Progress in NMR Spectroscopy, 1991, v.23, p. 211-258.
4. Lapina O.B., Mastikhin V.M., Shubin A.A., Krasilnikov V.N., Zamaraev K.I. Progress in NMR Spectroscopy, 1992, v.24, p.457-525.

5. Mastikhin V.M. Colloids and Surfaces, 1993, v.78, p.143-166.
6. Mastikhin V.M., Lapina O.B. Vanadium Catalysts: Solid State NMR, in «Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance», John Wiley&Sons Ltd, 1996, v.8, p.4892-4904.

### 3.15. РАЗВИТИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

д.х.н. Федотов М.А.

Комплексы металлов группы платины являются активным компонентом многих гомогенных катализаторов. Благодаря развитию техники, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) стал наиболее информативным и перспективным методом изучения гомогенных катализаторов как таковых, так и в процессе каталитической реакции. Одним из главных преимуществ метода является возможность исследовать катализаторы и субстраты *in situ*, без разделения и выделения продуктов реакции.

Комплексы платиновых металлов в растворе исследуют для определения их состава методом ЯМР как на ядрах металла, так и ядрах лигандов. До начала наших работ ЯМР платиновых металлов был в сущности ЯМР платины. Усовершенствование датчиков ЯМР, оптимизация ЯМР-эксперимента позволили нам ввести в практику ЯМР других платиновых металлов:  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ . Впервые обнаружен ЯМР  $^{105}\text{Pd}$  [1].

По ЯМР металлов определяют число комплексов данного металла и соотношение их концентраций. В том случае, если известна шкала химических сдвигов (ХС) данного металла, определяется сам комплекс или примерный его состав, а также состояние окисления металла. Наблюдаются только диамагнитные комплексы. Наблюдение спин-спинового взаимодействия ядер металла и лиганда (которое возможно только для  $M = \text{Rh}, \text{Os}, \text{Pt}$  и лигандов, донорные атомы которых имеют спин ядра 1/2), позволяет однозначно определить строение комплекса.

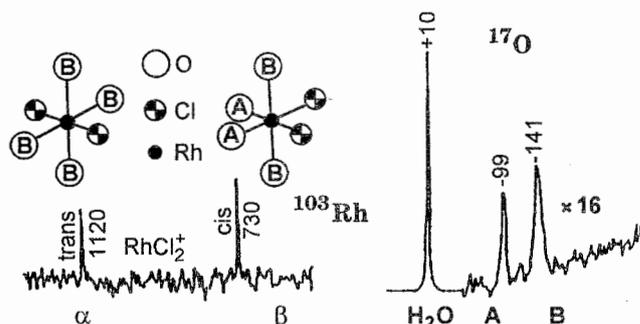
Более универсальным для изучения комплексов является ЯМР на ядрах лигандов. Акт комплексообразования особенно выражен в ЯМР донорных атомов. Однако в большинстве лигандов донорными атомами служат «трудные» для ЯМР атомы: N, O, S и другие. Использование ЯМР  $^{15}\text{N}$  требует изотопно обогащенных препаратов.

Нами открыто явление и развивается концепция **координатного сдвига**, заключающаяся в том, что химический сдвиг донорного атома (N, O и др.) определяется **координатой** комплекса и мало зависит от состава лигандной сферы комплекса (рис., [2-3]). Этот эффект в ЯМР является следствием трансвлияния в химии платиновых металлов. Явление координатного сдвига позволяет по ХС ЯМР донорных атомов лигандов определять координаты комплекса  $L_1 - M - L_2$ , в том числе и для металлов, недоступных для ЯМР (Au, Pd, Ir), и тем самым строение и состав координатной сферы комплекса. С использованием координатного сдвига, свойств

лигандов и ЯМР комплексообразователя обоснована и развита методология определения строения комплексов платиновых металлов в растворе.

Совместное применение ЯМР комплексообразователя и лигандов в ряде случаев однозначно определяет строение комплексов в растворе без выделения в отдельную фазу. Это позволяет следить за химическими превращениями *in situ* и выявлять механизмы реакций. Задача существенно облегчается при применении меченых изотопами  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$  лигандов. С использованием этой методологии сделан существенный вклад в химию благородных металлов [3,4 и ссылки в них]:

- охарактеризован ряд нитро нитрозо хлоро комплексов Ru(II) [4];
- изучена природа полиядерного хлорида родия(III) [5];



- изучены нитрохлороаква комплексы Rh(III), Pd(II), Ir(III), Pt(II,IV) [4];
- изучены и охарактеризованы все аквахлоро комплексы Rh(III) [5];
- определена роль родия в каталитическом окислении фосфора;
- охарактеризованы комплексы Pd(II), Pt(II) с донорным атомом кислорода;
- изучен процесс образования гидроксида Pd(II);
- изучено строение ряда аминок комплексов Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Au(III) [3];
- изучено строение ряда комплексов Pd(II), Pt(II) с аминокислотами.

Примером применения методологии является отнесение линий ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  хлороаквакомплексов Rh(III). Обе линии спектра (рисунок), исходя из методики синтеза и состава раствора, относятся к *trans*- и *cis*-изомерам комплекса  $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . В *trans*-изомере имеются две координаты  $\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\text{OH}_2$ , дающие вклад только в линию В, в спектре ЯМР  $^{17}\text{O}$ , а в *cis*-комплексе одна координата  $\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\text{OH}_2$  дает вклад в линию В, а две координаты  $\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\text{Cl}$  дают вклад в линию А. Экспериментально из спектра ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  определено соотношение концентраций изомеров  $\alpha : \beta = 2:3 \pm 20\%$ , а соотношение концентраций кислорода в линиях спектра  $^{17}\text{O}$   $\text{B}:\text{A} = 1,9 \pm 20\%$ . Если предположить концентрации форм *cis* > *trans*, соотношение  $\text{B}:\text{A}$  должно быть в пределах  $3,4 \div 4,6$ ; при альтернативном предположении *cis* < *trans* соотношение  $\text{B}:\text{A}$  должно быть в пределах  $1,2 \div 1,8$ . Последнее соответствует экспериментально найденному и однозначно относит линию ЯМР родия 730 м.д. [относительно  $\text{Rh}(\text{acac})_3$ ] *cis*-изомеру, а другую – *trans*-изомеру  $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

Таким образом, создан инструмент для определения строения комплексов благородных металлов в растворах, и, в частности, в гомогенных катализаторах.

#### Литература:

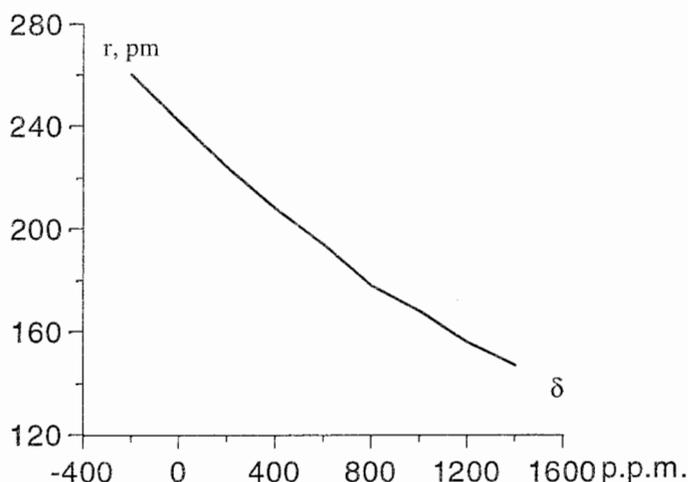
1. Федотов М.А., Лихолобов В.А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, № 9, с.1917-1918.
2. Федотов М.А., Беляев А.В. IV Всесоюзное совещание по спектроскопии координационных соединений, Краснодар. Тезисы докл., 1986, с.82.
3. Федотов М.А., Федотова Т.Н., Голованева И.Ф. Ж. неорган. химии, 1997, т.42, № 6. с.1003-1008.
4. Беляев А.В., Федотов М.А., Венедиктов А.Б., Храненко С.П., Корнев С.В. Изучение нитрокомплексов платиновых металлов методом ЯМР. В кн.: «Благородные металлы: химия и технология». Новосибирск: ИНХ, 1989, с.5-54.
5. Беляев А.В., Федотов М.А., Корсунский В.И., Венедиктов А.Б., Храненко С.П. Коорд. химия, 1984, т.10, № 7, с.911-918.

### 3.16. МЕТОДОЛОГИЯ ЯМР ТЯЖЕЛЫХ ЯДЕР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ V(V), Mo(VI), W(VI) В РАСТВОРАХ

*д.х.н. Федотов М.А., к.х.н. Максимовская Р.И.*

Исследования ГПС методами ЯМР начаты авторами в начале 70-х гг., сначала на «сильных» ядрах  $^{51}\text{V}$  и  $^{31}\text{P}$  [1], затем на  $^{17}\text{O}$  и других ядрах. ЯМР кислорода в отношении ГПС универсален, поскольку кислород – основной элемент ГПС, а химический сдвиг (ХС) ЯМР  $^{17}\text{O}$  сильно зависит от структурной роли атома О. По мере накопления данных о структуре и ХС ЯМР  $^{17}\text{O}$  была выявлена корреляция между ХС ( $\delta$ ) и длиной связи  $r(\text{M}-\text{O})$  (рисунок) [2], которая вместе с данными ЯМР гетероатома и других ядер металлатной сферы позволяет в растворе, без выделения в индивидуальную фазу, устанавливать строение гетерополианионов (ГПА) и оценивать длину связей металл-кислород с чувствительностью  $\approx 20$  м.д./пм [2-3]. Эта корреляция вместе с использованием ЯМР всех ядер ГПА и растворителя позволили развить методологию определения строения и свойств ГПА. Методология базируется на следующих положениях [4]:

- соответствие интенсивности линий ЯМР числу атомов в структуре ГПС;
- резкое различие ХС  $^{17}\text{O}$  концевых, мостиковых и связанных с гетероатомом атомов О, приводящая к характерным спектрам ЯМР  $^{17}\text{O}$  для разных структур;
- корреляция ХС –  $r(\text{M}-\text{O})$ ,
- различие в скорости изотопного обмена структурно различных атомов О;
- использование ЯМР по мере возможности всех ядер ГПС.



ХС гетероатома ГПА в растворе и в твердом ГПС почти равны, что позволяет соотносить оба состояния ГПА. ЯМР металлов показывает число структурно различных атомов М и их соотношение, ширина линий квадрупольных ядер М характеризует степень искажения симметрии окружения атома. Возможности метода ограничены низким природным содержанием изотопа  $^{17}\text{O}$ , низкой чувствительностью ЯМР  $^{183}\text{W}$ , большим квадрупольным уширением линий ЯМР  $^{95}\text{Mo}$  и некоторых гетероатомов.

В методическом плане исследованы:

- влияние разных факторов на параметры ЯМР разных ядер;
- возможности ЯМР  $^{51}\text{V}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{183}\text{W}$  для определения структуры ГПС в растворе.
- кинетика изотопного обмена  $^{16}\text{O}$  -  $^{17}\text{O}$  между атомами О ГПА и водой.
- возможности ЯМР катионов и ядер воды для определения свойств ГПА.
- возможности ЯМР гетероатомов для идентификации ГПС.

Также были разработаны высокочувствительные датчики для жидких образцов.

Созданная методология была использована для контроля сохранения строения ГПС при растворении, контроля строения и создания методик синтеза ГПС. Были исследованы и охарактеризованы многие вольфрамовые и молибденовые ГПС со структурой Кеггина, с однородной и неоднородной металлной сферой и разными гетероатомами, в окисленной и восстановленной формах; фосфорные ГПС со структурой Андерсена-Перлоффа в окисленной и восстановленной формах; ГПС со структурой Декстера-Сильвертона; изо- и гетеромолибдаты и -вольфраматы других структур; ненасыщенные ГПС и их комплексы с диамагнитными и парамагнитными ионами [5].

Для исследования ГПС использован ЯМР до 30 ядер, от  $^2\text{D}$  до  $^{207}\text{Pb}$ . Исследования ГПС и комплексов с ними использованы при создании кислотных и окислительных катализаторов на основе ГПС [5]; ряд комплексов оказался эффективным активным компонентом гомогенных катализаторов.

Данные исследований приведены в более чем 100 публикациях, 7 патентах [3,5].

#### Литература:

1. Казанский Л.П., Федотов М.А., Птушкина М.Н., Спицын В.И. Докл. АН СССР, 1975, т.224, № 4, с.866-868.
2. Максимовская Р.И., Федотов М.А. Ж. структ. химии, 1981, т.22, № 1, с.160-162.
3. Fedotov M.A., Maksimovskaya R.I., Kazansky L.P. React. Kinet. Catal. Lett., 1981, v.16, p.185-189.
4. Федотов М.А. «ЯМР в растворах неорганических веществ». Новосибирск: Наука, СО, 1986, 198 с.
5. Максимовская Р.И. «25 лет гетерополикислот в катализе». Новосибирск: ИК, 1997, 32 с.

### 3.17. НОВЫЙ КЛАСС СПЕКТРОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

*д.х.н. Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н.*

Наиболее полную и однозначную информацию о структуре частиц в твердых телах методы магнитного резонанса позволяют получать при исследовании монокристаллов. Однако, значительно чаще (в случае гетерогенных катализаторов практически всегда) объекты исследования представляют собой совокупность хаотически ориентированных микрокристаллов – поликристаллические порошки. В этом случае информацию получают обычно из максимумов уширенного спектра, т.к. они принадлежат частицам порошка, ориентация которых такова, что магнитное поле случайно оказывается вдоль одной из главных осей тензорной части спинового гамильтониана.

К настоящему времени основные вопросы интерпретации порошковых спектров хорошо разработаны, и результаты реализованы в доступных вычислительных программах. При этом в основе расчетных моделей лежат представления об «идеальном» порошке, который состоит из бесконечно большого числа бесконечно малых микрокристаллов, т.е. практически это соответствует аморфному образцу.

Новый тип спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) открыт в последние годы при изучении гетерогенных катализаторов [1]. В поликристаллических образцах цеолитов после их термоокислородной обработки обнаружены и исследованы в диапазоне температур 77-500 К с помощью спектрометра ЭПР весьма слабые спектры микроволнового поглощения на частоте 9.4 ГГц. Наблюдаемые спектры характеризуются большим набором узких линий во всем рабочем диапазоне магнитных полей (0-0.8 Т) и имеют шумоподобный вид, отличаясь, однако, от естественных шумов строгой воспроизводимостью (рис.).

Проведенные исследования [2,3] показали, что природа шумоподобных спектров связана с реальной поликристаллической структурой образцов. Такие спектры образуются в определенных физических условиях, когда парамагнитные (либо ферромагнитные) соединения характеризуются достаточно узкими резонансными линиями и большой анизотропией магнитных взаимодействий. Шумоподобные

спектры ЭПР занимают промежуточное место между спектрами монокристаллов и «идеальных» порошков. Они оказались весьма характерными для катализаторов, содержащих парамагнитные ионы переходных металлов. Их детальное изучение позволяет получить новую информацию, ранее недоступную исследователям.

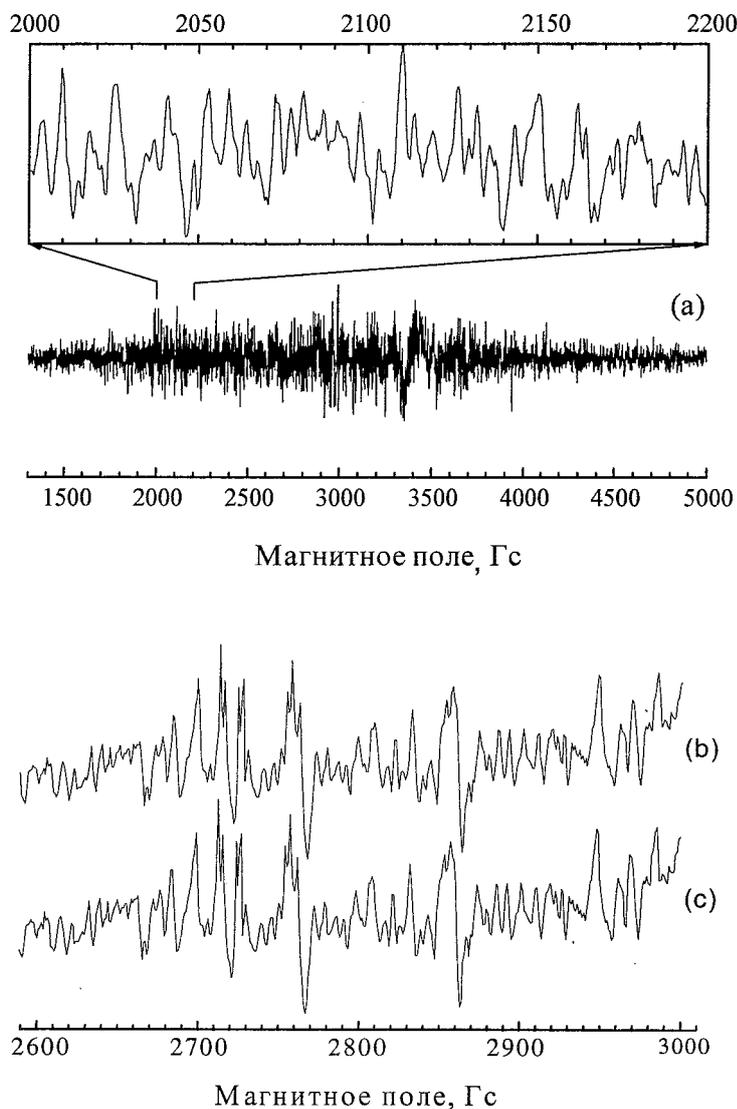


Рис. (а) - общий вид шумоподобного спектра ЭПР цеолита H-ZSM-5;  
(b), (c) - воспроизводимость спектров при различных условиях регистрации.

#### Литература:

1. Юданов В.Ф., Мартянов О.Н., Марьясов А.Г. 1-ая Международная конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии», 1996, С.-Петербург. Сб. докладов, с.453-455.
2. Юданов В.Ф., Мартянов О.Н. Докл. АН, 1997, т. 357, № 5.
3. Yudanov V.F., Martyanov O.N., Molin Yu.N. Chem. Phys. Lett., 1998 (in press).

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО  
КАТАЛИЗА И СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ****4.1. ТЕОРИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ СИСТЕМ С  
ОТКРЫТЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ ВЫСОКОЙ  
СИММЕТРИИ**

*д.ф.-м.н. Плахутин Б.Н.*

В современной теории Хартри-Фока для систем с открытыми электронными оболочками [1] имеется ряд принципиальных трудностей, возникающих при ее применении к системам высокой симметрии (молекулам тетрагональной, кубической и икосаэдрической симметрии и атомам). Основная проблема состоит в невозможности рассчитывать в рамках теории [1] большое число спектроскопических состояний, возникающих из вырожденных электронных конфигураций.

С математической точки зрения, проблема состоит в отсутствии общего метода расчета «коэффициентов векторной связи» (КВС) – характеристических коэффициентов, с помощью которых в уравнениях самосогласованного поля (уравнениях Хартри-Фока) задается симметрия рассчитываемого спектроскопического состояния.

Принципиальная трудность состоит в том, что известные подходы к расчету КВС приводят к внутреннему противоречию в теории Хартри-Фока, которое формулируется в виде двух известных взаимоисключающих утверждений:

а) Коэффициенты векторной связи  $a_{mn}$  и  $b_{mn}$  должны быть симметричными для любого спектроскопического состояния [1]

$$a_{mn} = a_{nm} , \quad b_{mn} = b_{nm}$$

б) Для «нерутановских» состояний корректное задание симметрии возможно только с помощью несимметрических матриц КВС [2]:

$$\|a_{mn}\| \neq \|a_{nm}\|, \quad \|b_{mn}\| \neq \|b_{nm}\|$$

В цикле работ [3-5] нами предложено обобщение теории Хартри-Фока, которое устраняет возникшее противоречие и расширяет область применения теории на системы произвольной (высокой) симметрии.

Основу обобщения составляет впервые предложенная система симметричных и вариационных ограничений на операторы Фока для открытой оболочки [3]. С использованием подхода, основанного на теории инвариантов (см. следующую статью в этом сборнике), данная система ограничений сводится к уравнениям для расчета КВС [5].

Для структур с невырожденными открытыми оболочками, полученная система ограничений эквивалентна ранее известным. Для систем высокой симметрии (при наличии 3-х и более кратно-вырожденных неприводимых представлений), данная система ограничений расширяет понятие оператора Фока и вводит в теорию так называемые «псевдо-фоковские» операторы, построенные с несимметрическими КВС. С точки зрения основных вариационных уравнений (Лагранжа-Эйлера и Хартри-Фока), новые операторы полностью эквивалентны обычным, построенным с симметрическими КВС. Последний результат, имеющий аналитическое доказательство [3], снимает существующее противоречие в теории, и расширяет область ее применения на системы произвольной (высокой) симметрии.

Разработанная теория получила полное подтверждение в прямых квантово-химических расчетах высокосимметричных структур [3,4]. В рамках данной теории удалось объяснить многие ошибочные результаты квантово-химических расчетов, фигурирующие в литературе как необъяснимые («парадоксальные»), а также впервые в литературе провести неэмпирические расчеты спектра состояний для молекулярных структур наивысшей (икосаэдрической) симметрии [5].

#### Литература:

1. Carbo R., Riera J.M. A General SCF Theory. Berlin: Springer, 1978.
2. Plakhutin B.N., Zhidomirov G.M., Arbuznikov A.V. Int. J. Quantum Chem., 1992, v.41, p.311-325.
3. Plakhutin B.N. Coupling coefficients «symmetry dilemma» in the restricted open-shell Hartree-Fock method. J. Math. Chem., 1998, in press.
4. Plakhutin B.N., Arbuznikov A.V. Chem. Phys. Lett., 1995, v.232, p.247-252.
5. Плахутин Б.Н. Ж. структ. химии, 1997, т.38, с.3-13; 1997, т.38, с.605-615.

#### 4.2. ТЕОРИЯ ИНВАРИАНТОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ВЫСОКОЙ СИММЕТРИИ С ОТКРЫТЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

*д.ф.-м.н. Плахутин Б.Н.*

Учет симметрии молекулы в квантово-химических расчетах является известным приемом, используемым для сокращения времени счета и увеличения размера рассчитываемых структур. Традиционно, учет симметрии производится на уровне обычной теории групп, т.е. путем факторизации матриц основных операторов (операторов Фока и гамильтониана) по неприводимым представлениям.

Более глубокий (максимально возможный) учет симметрии соответствует переходу к представлению интегралов межэлектронного взаимодействия и энергии спектроскопических состояний в терминах интегральных инвариантов (редуцированных матричных элементов). Подобный подход был впервые реализован Рутаном в его классической теории Хартри-Фока для атомов.

В принципиальном плане, подобная «инвариантная» теория Хартри-Фока может быть сформулирована и для молекул. Создание такой теории с последующим ее обобщением на корреляционные подходы представляло бы крупный прорыв в квантовой химии (Рутан, 1983; Хазер, 1991), однако на этом пути возникает ряд серьезных трудностей, которые до настоящего времени не преодолены. Одна из основных проблем состоит в отсутствии достаточно общего и простого метода построения интегральных инвариантов для молекул [1,2]. (В атомах такими инвариантами являются параметры Слэтера-Кондона).

Нами разработан простой метод представления интегралов и энергии состояния в терминах интегральных инвариантов [2-4], который применим к молекулярным системам любой симметрии, включая «не просто приводимые» группы. В основе метода лежат две простые идеи.

С физической точки зрения, смысл этих идей состоит в том, чтобы разбить сложную проблему построения интегральных инвариантов на несколько этапов, каждый из которых допускает достаточно ясную интерпретацию (в рамках рассматриваемой проблемы) и имеет более или менее простое решение.

Первая из них констатирует эквивалентность между обычным представлением молекулярных интегралов межэлектронного взаимодействия  $\langle mm' | \ln n \rangle$  в терминах атомных интегралов  $\langle \mu\nu | \sigma \rangle$  и разложением интегралов  $\langle mm' | \ln n \rangle$  по базису некоторых тривиальных (нередуцированных) инвариантов. Вторая (ключевая) вводит в рассмотрение некоторые промежуточные инварианты (нетривиальные, но еще не полностью редуцированные). В сочетании, эти две идеи позволяют сформулировать новый подход к построению полностью редуцированных интегральных инвариантов [2-4].

С использованием этого метода получены энергетические спектры состояний (в терминах интегральных инвариантов) для структур высокой симметрии с открытыми электронными оболочками  $e^N$ ,  $t^N$ ,  $g^N$  и  $h^N$  [1-4]. Для систем «просто приводимой» симметрии (тетрагональной и кубической), полученные разложения для энергии эквивалентны разложениям Вигнера, для икосаэдрических («не просто приводимых») групп с конфигурациями  $g^N$  и  $h^N$  подобные представления получены впервые [1,2].

Для независимой (квантово-химической) проверки полученных результатов, инвариантные разложения использовались для расчета «коэффициентов векторной связи» (КВС) [5], фигурирующих в теории Хартри-Фока (см. предыдущую статью в этом сборнике). Последующие прямые квантово-химические расчеты структур икосаэдрической симметрии подтвердили корректность этих КВС и, тем самым, корректность полученных инвариантных представлений.

#### Литература:

1. Plakhutin B.N. Chem. Phys. Lett., 1994, v.227, p.396-400.
2. Плахутин Б.Н. Автореф. дисс. ... д.ф.-м.н., Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 1995.
3. Плахутин Б.Н. Ж. структ. химии, 1998, т.39, с.3-17.
4. Плахутин Б.Н. Интегральные инварианты в молекулах с открытыми электронными оболочками высокой симметрии. II. Энергии спектроскопических состояний. Ж. структ. химии, 1998, т.39, в печати.
5. Plakhutin B.N. SCF coupling coefficients for highly symmetric open-shell molecules. Int. J. Quantum Chem., submitted.

### 4.3. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УРАВНЕНИЯ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ДЕФЕКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ

*к.ф.-м.н. Таплин В.М.*

Разработан новый метод расчета электронной структуры дефектных поверхностей кристаллов и их границ раздела, названный методом модифицированных уравнений сильной связи [1,2,3]. Метод основан на представлении волновой функции [1,2] или функции Грина [3] кристалла в области, возмущенной дефектом, в виде линейной комбинации локализованных на атомах кристалла функций, и в виде линейной комбинации конечного числа специально сконструированных функций за пределами этой области. Для чистой поверхности кристалла этими функциями являются блоховские волны, имеющие одинаковую энергию и параллельные поверхности компоненты волнового вектора и отличающиеся друг от друга перпендикулярными к поверхности компонентами. Для дефектной поверхности функции строятся из блоховских интегрированием по зоне Бриллюэна. Их число определяется числом базисных функций в элементарной ячейке и числом неэквивалентно расположенных

атомов, взаимодействующих с данным атомом. Поскольку построенные функции удовлетворяют системе уравнений для невозмущенного дефектом кристалла, исходная бесконечная система уравнений сводится к конечной. В нее входят коэффициенты линейной комбинации при функциях, локализованных в области дефекта, и коэффициенты при построенных функциях. В результате становится возможным не только решить задачу об электронной структуре дефектного кристалла без обычно используемых структурных упрощений, а решить эту задачу в рамках приближения сильной связи точно.

Поскольку разработанный метод позволяет находить волновую функцию во всем пространстве как в кристалле, так и за его пределами, он оказался чрезвычайно удобным при анализе экспериментальных данных, получаемых современными экспериментальными методами исследования поверхностей, связанных с регистрацией рассеянных или эмиттированных поверхностью электронов (электронная дифракция, фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия высокого разрешения электронных энергетических потерь, спектроскопия пороговых потенциалов, сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия). Иными словами, наряду с расчетом электронной структуры, метод позволяет одновременно рассчитать и «изображение» этой структуры различными экспериментальными методами. Используя это, данным методом проведен анализ возможностей сканирующей туннельной спектроскопии в измерении локальной плотности электронных состояний на поверхности [4]. Показано, что плотность состояний, получаемая из спектральной зависимости тока в сканирующем туннельном микроскопе, сильно искажается из-за зависимости коэффициента прохождения электронной волны между острием и образцом от энергии и из-за непропорционального представления в прошедшей волне различных состояний, фигурирующих в блоховской волне.

Этот метод впервые позволил количественно проанализировать на примере поверхности Pt(100)(1x1) влияние не прямых фотоэлектронных переходов на фотоэлектронные спектры поверхностей [5]. Показано, что основной вклад в не прямые переходы оказывает неупругое рассеяние электронов, что ведет к появлению в спектрах особенностей, которые ошибочно можно приписать роли поверхности кристалла. Особенности же спектров, обусловленные поверхностью, появляются, как правило, в окрестности поверхностных состояний или резонансов. Соответствующие расчеты методом модифицированных уравнений сильной связи позволяют избежать неоднозначности в интерпретации экспериментальных спектров.

#### Литература:

1. Tapilin V.M. Phys. Rev., 1995, v.B52, p.14198-14205.
2. Тапилин В.М. Журн. структур. химии, 1996, т.37, с.985-993.
3. Tapilin V.M. Phys. Low-Dim. Struct., 1997, v.3/4, p.1-6.
4. Tapilin V.M., Zhidomirov G.M. Surf. Sci., 1997, v.370, p.259-267.
5. Tapilin V.M. Surf. Sci., 1997, v.383, p.226-234.

#### 4.4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА КОМПЛЕКСАМИ Pt(II) И Os(II)

к.х.н. Авдеев В.И., д.ф.-м.н. Жидомиров Г.М.

Впервые проведено теоретическое исследование реакции окислительного присоединения молекулы метана комплексами Pt(II) и Os(II) неэмпирическими квантовохимическими методами. Двухэлектронное окислительное присоединение алканов к координационно-ненасыщенным комплексам переходных металлов является одним из важнейших путей активации насыщенных углеводородов. В рамках приближения Хартри-Фока (RHF) с учетом электронной корреляции по теории возмущений второго порядка (MP2) и в варианте функционала плотности (DFT) проведен расчет образования аддуктов и реакционного пути окислительного присоединения метана для комплексов  $Pt(Cl)_2(PH_3)_2$ ,  $Pt(Cl)_2(PH_3)$  [1] и  $Os(Cl)_2(PH_3)_2$  [2]. Найдено, что условием активности комплекса  $Pt(Cl)_2(PH_3)_2$  в данной реакции является отщепление одного фосфинового лиганда с переходом к 14-электронному комплексу  $Pt(Cl)_2(PH_3)$ .

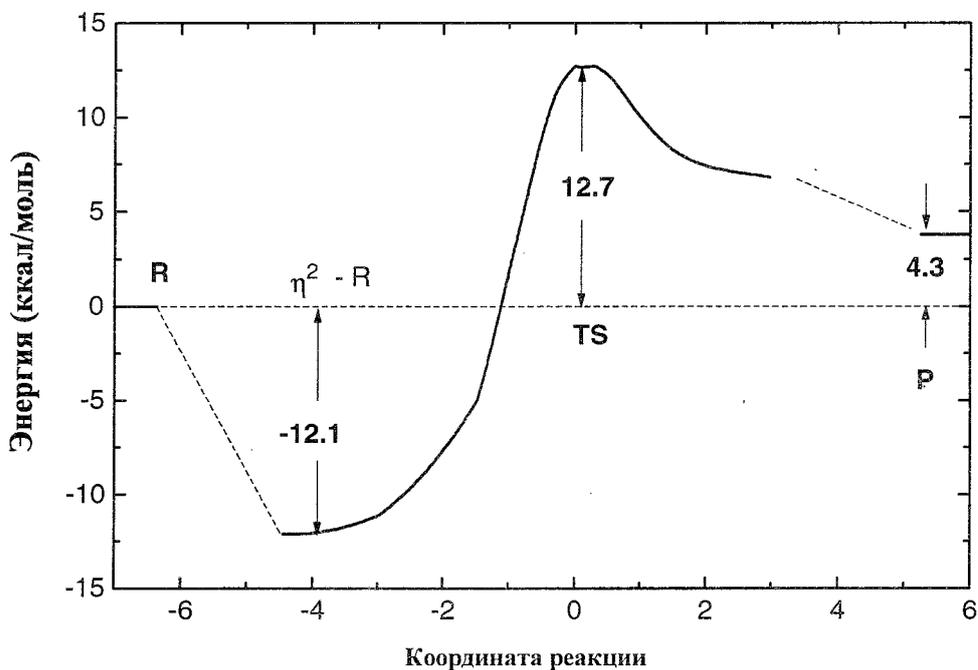


Рис. 1. Энергетический профиль реакции  $CH_4 + Pt(Cl)_2(PH_3) \rightarrow (H)(CH_3)Pt(Cl)_2(PH_3)$ .

Подобное же условие формирования активного интермедиата  $RhCl(PH_3)_2$  ранее было надежно установлено для катализатора гидрирования Уилкинсона  $RhCl(PH_3)_3$ . Отщеплению фосфинового лиганда, как показали расчеты, должно способствовать повышение кислотности раствора. Расчет взаимодействия  $CH_4$  с интермедиатом  $Pt(Cl)_2(PH_3)$  предсказывает существование стабильного координационного комплекса с энергией связи  $\Delta E = 50$  кДж/моль и энергией активации  $E^* = 54$  кДж/моль (рис. 1).

Проведены расчеты структуры и колебательного спектра аддукта и переходного состояния реакции.

Для комплекса  $\text{Os}(\text{Cl})_2(\text{PH}_3)_2$  [2] расчеты предсказывают три стабильных структурных изомера. Показано, что два изомера типа квадратной пирамиды (Str1) и типа тетраэдра (Str2) принципиально отличаются в реакции окислительного присоединения метана. Установлено, что наиболее прочные аддукты с метаном образует изомер Str2 (рис. 2). Однако, стабильные  $\sigma$ -комплексы с метаном не обязательно являются более реакционно-способными.

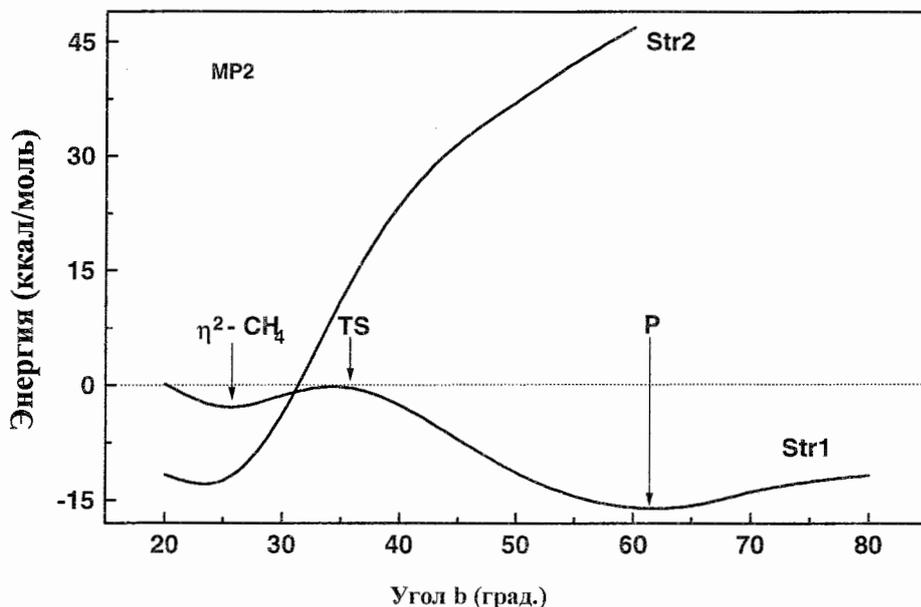


Рис. 2. Относительная реакционная способность изомеров Str1 и Str2 в приближении MP2.

Так, менее стабильный  $\sigma$ -комплекс метана с изомером Str1 с незначительной энергией активации переходит в стабильный метилгидридный продукт P (рис. 2). Важная роль  $\sigma$ -комплекса ( $\eta^2\text{-CH}_4$ )-Os в реакции окислительного присоединения определяется не его прочностью, а возможностью «локализовать» связь C-H метана для последующей синхронизации двух процессов: разрыва связи C-H и формирования двух новых связей Os-H и Os-C на одной энергетической поверхности.

Проведенный квантовохимический анализ позволил выявить определенные особенности структуры двухвалентных элементов платиновой группы, существенные для реакции окислительного присоединения метана, и показал важность оптимального сочетания донорно-акцепторных и дативных взаимодействий в комплексе в процессе прохождения реакции, чему способствует лабильность геометрии комплексов.

#### Литература:

1. Авдеев В.И., Жидомиров Г.М. Кинетика и катализ, 1996, т.37, № 5, с.775-785.
2. Avdeev V.I., Zhidomirov G.M. Catalysis Today (in press).

#### 4.5. НОВЫЙ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ, СПЕКТРОВ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

д.ф.-м.н. Жидомиров Г.М., к.х.н. Филатов М.Ю.,  
к.ф.-м.н. Зильберберг И.Л.

В лаборатории квантовой химии разработан оригинальный полуэмпирический метод NDDO/МС (Neglect of Diatomic Differential Overlap for Metal Compounds) [1]. Метод основан на приближении нулевого дифференциального перекрытия между атомными орбиталями, принадлежащими различным центрам в молекуле. Данное приближение приводит к нулевым трех- и четырехцентровым двухэлектронным интегралам в матрице Фока, что значительно ускоряет расчет молекулы. Затраты времени на одной итерации процесса самосогласования приблизительно пропорциональны  $N^2$  ( $N$  – размерность базиса) в отличие от зависимости  $N^4$  в *ab initio* расчетах.

В NDDO/МС реализована схема аналитического расчета двухэлектронных интегралов в минимальном базисе *spd* орбиталей слэтеровского типа. В отличие от широко распространенных полуэмпирических методов семейства MNDO, это позволяет рассчитывать как органические соединения, так и комплексы переходных металлов.

Важным преимуществом метода является возможность «настройки» метода на определенный класс молекул или задач с помощью полуэмпирических параметров, определяющих длины и энергии связей в молекуле.

В настоящее время метод NDDO/МС позволяет

- рассчитывать электронную структуру молекул как с закрытой, так и открытой оболочкой (с пространственно невырожденным основным состоянием);
- рассчитывать энергии электронно-возбужденных состояний методом конфигурационного взаимодействия;
- оптимизировать геометрию молекул с неограниченным, в принципе, числом атомов;
- включать в модель поле точечных зарядов;
- рассчитывать матрицу силовых постоянных;
- рассматривать системы, включающие следующие элементы: H, C, O, N, Al, Si, Fe, Co, Ni, Ag.

Метод NDDO/МС был с успехом использован в изучении природы суперактивных центров селективного окисления в цеолитах FeH-ZSM-5 [2]; в исследовании мутагенной активности Ni(II) в комплексах с ДНК [3]; изучении механизма 4-электронного каталитического окисления воды до кислорода в присутствии гидрокомплексов Co(III) и Fe(III) [4], а также в исследовании различных форм атомарной и молекулярной адсорбции кислорода на поверхности Ag(110) [5].

**Литература:**

1. Filatov M.J., Zilberberg I.L., Zhidomirov G.M. Int. J. Quant. Chem., 1992, v.44, p.565-585.
2. Filatov M.J., Pelmenschikov A.G., Zhidomirov G.M. J. Mol. Catal., 1993, v.80, p.243-251.
3. Zilberberg I.L., Zhidomirov G.M., Skuratovskii I.Ya. J. Mol. Struct. (Theochem), 1993, v.285, p.129-136.
4. Filatov M.J., Elizarova G.L., Gerasimov G.V., Zhidomirov G.M., Parmon V.N. J. Mol. Catal., 1994, v.91, p.71-82.
5. Зильберберг И.Л., Жидомиров Г.М. Ж. структ. химии, 1997, т.38, № 4, с.635-644.

**4.6. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ КИСЛОТНЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ  
АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

*д.ф.-м.н. Жидомиров Г.М., к.х.н. Пельменищikov А.Г., Милов М.А.*

Проведено первое в литературе теоретическое рассмотрение структуры и свойств Бренstedовских кислотных центров (БКЦ) в алюмосиликатах на основе квантовохимических расчетов молекулярных (кластерных) моделей центров [1,2]. Показано, что общим структурным мотивом формирования кислотных свойств гидроксильных групп алюмосиликатов является координационное взаимодействие кислорода гидроксильной группы с близко расположенным Льюисовским кислотным центром (ЛКЦ) матрицы. На основании результатов квантовохимических расчетов предложена структурно-химическая интерпретация дисперсии силы БКЦ в цеолитах. Раздельное рассмотрение влияния «структурного» и «химического» факторов на протонодонорные свойства и частотные характеристики колебаний мостиковых гидроксильных групп позволило уточнить возможности колебательной спектроскопии в исследовании кислотной силы БКЦ. Предложен вариант кластерного подхода для количественной оценки сравнительной концентрации БКЦ разного структурного типа [2].

Возможности кластерного подхода распространены на задачи, связанные с процессом формирования H-формы цеолитов и с процессом деалюминирования цеолитов [3]. В частности, показано, что в случае традиционной аммиачной техники получения H-формы цеолитов на первой стадии процесса будут формироваться слабые БКЦ. На основании сравнительных расчетов сделано общее заключение о метастабильности H-формы цеолитов и проанализированы пути возможной перестройки цеолитной структуры с образованием внеклеточных оксидно-гидроксидных форм алюминия на примере структурной эволюции 4-членного цеолитного кольца [3].

Рассмотрено взаимодействие БКЦ с различными основаниями ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и т.д.) [2,3] и обсуждена возможность переноса протона с БКЦ на субстрат при координации. Найдено, что в случае  $\text{NH}_3$  и  $\text{Ru}$  при этом возможна стабилизация только жестко связанной ионной пары, тогда как в случае более слабых оснований структуры с переносом заряда не стабилизируются.

Строение Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) существенно зависит от характера процесса формирования ЛКЦ в результате термо-вакуумных и восстановительных обработок. В цеолитах в качестве исходных структур, ведущих к образованию ЛКЦ, могут рассматриваться ионы алюминия в решеточных позициях, ионы алюминия с различным количеством гидроксильных лигандов в катионных позициях и вне решеточные оксидно-гидроксидные формы алюминия. Проанализированы варианты каждого из указанных путей формирования ЛКЦ. В случае вне решеточных форм имеется близкое соответствие оксидам алюминия, на поверхности которых образуются ЛКЦ различной силы; обычно выделяют два типа, сильные и слабые, и связывают их с 3- и 5-координированными ионами  $Al^{3+}$ . Уже первое квантовохимическое исследование простых кластерных моделей этих центров [1,2] позволило выявить особенности молекулярного строения центров, определяющих их кислотную силу и хемосорбционную активность. Корректность этих кластерных моделей была обсуждена в [4] на примере адсорбции молекулы CO как традиционного ИК-зонда в тестировании ЛКЦ, был проведен анализ различных физически значимых вкладов в координационное взаимодействие. По результатам расчетов [4] было высказано предположение о вероятной реализации в обсуждаемых системах также 4-координированного  $Al^{3+}$  и в [5] была предложена молекулярная модель такого центра. Рассмотрение полного набора этих центров (рис. 1 а,б,в) и расчеты адсорбции CO позволили предложить структурную интерпретацию экспериментальных данных по тестированию ЛКЦ в оксидах алюминия и в цеолитах. В [5] был рассмотрен один из вариантов ЛКЦ, связанный с ионом алюминия в катионной позиции (рис. 1г), и предсказан сдвиг частоты CO при координации молекулы таким центром.

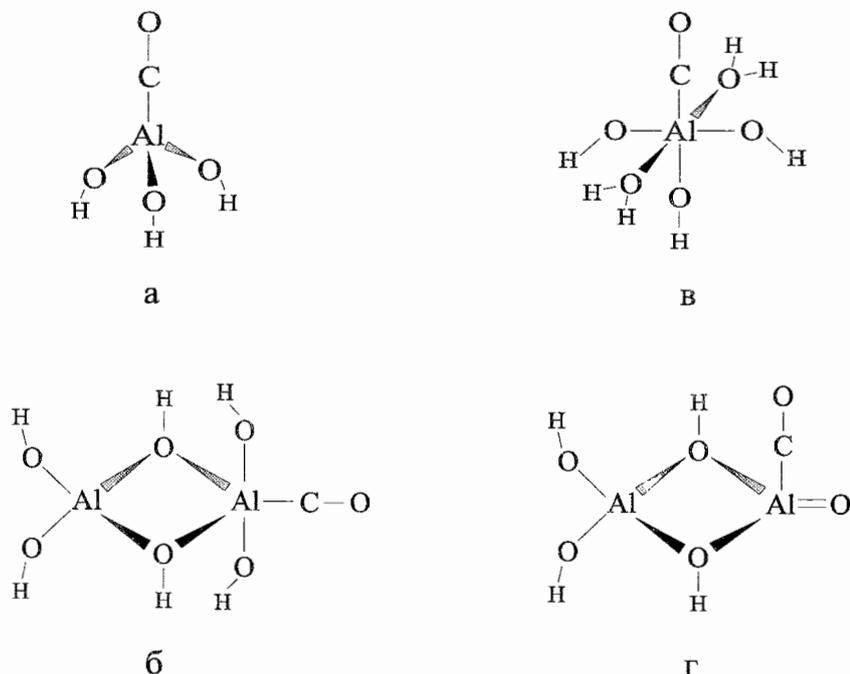


Рис. 1. Молекулярные модели центров с 3-х (а), 4-х (б), 5-ти (в) координированным  $Al^{3+}$  и предполагаемого ЛКЦ в цеолитах (г) с адсорбированной молекулой CO

Обсужденные выше молекулярные модели БКЦ и ЛКЦ активно используются в квантовохимических исследованиях кислотных центров алюмосиликатов.

#### Литература:

1. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. «Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур». Строение молекул и химическая связь. (Итоги науки и техники, ВИНТИ АН СССР), 1984, 161 с.
2. Zhidomirov G.M., Kazansky V.B. Adv. Catal., 1986, v.34, p.131-202.
3. Pelmenschikov A.G., Paukstis E.A., Stepanov V.S., Ione K.G., Zhidomirov G.M., Zamaraev K.I. 9<sup>th</sup> Intern. Congr. on Catalysis, Calgary. Proceed., 1988, v.1, p.404-411.
4. Neyman K.M., Nasluzov V.A., Zhidomirov G.M. Catal. Lett., 1996, v.37, p.263-274.
5. Милов М.А., Рузанкин С.Ф., Жидомиров Г.М. Ж. структ. хим., 1997, т.38, № 5, с.834-839.

#### 4.7. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОННО-ДЕФИЦИТНЫХ КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ В ЦЕОЛИТАХ

*Яковлев А.Л., д.ф.-м.н. Жидомиров Г.М.*

Впервые предложены молекулярные модели электронно-дефицитных кластеров металлов в цеолитах и проведено квантовохимическое исследование их электронной структуры и хемосорбционных свойств [1,2].

Изменение электронного состояния малых частиц металлов при взаимодействии с цеолитной матрицей обычно идентифицируется по ИК-спектрам зондовых молекул (например, СО) и спектрам XANES металлических частиц, и очень существенно влияет на каталитические свойства этих частиц. Вместе с тем, в литературе существовали лишь качественные гипотезы о причинах таких изменений и появления в тех или иных цеолитных матрицах электронно-дефицитных либо электронно-обогащенных кластеров металлов.

Были проанализированы два варианта реализации электронно-дефицитного состояния металлических частиц в цеолитах: а) при адсорбционном взаимодействии металлической частицы с брэнстедовскими кислотными центрами цеолита и б) при захвате кислого протона металлической частицей. Первый вариант был рассмотрен на примере моноатомной платины в Н-форме морденита [1]. Расчеты проводились методом функционала плотности с использованием программы LCGTO, разработанной в группе проф. Реша в Мюнхенском Техническом университете. Рассчитаны изменения частоты колебания СО в комплексах PtCO (рис. 1а), вызванные взаимодействием атома платины с цеолитными протонами. Предложены молекулярные модели комплексов, моделирующие взаимодействие платины с одной и двумя цеолитными мостиковыми ОН группами, для которых получены  $\Delta\omega(\text{CO})$  равные -43 и -40  $\text{см}^{-1}$  (экспериментально наблюдаемый сдвиг -20  $\text{см}^{-1}$ ). Расчет правильно передает масштаб уменьшения сдвига  $\Delta\omega(\text{CO})$  при взаимодействии СО с атомом Pt, вызванного электронно-дефицитным состоянием Pt. Таким образом, можно сделать вывод, что эти комплексы представляют

собой адекватные модели электронно-дефицитного состояния частиц в Pt/HMor. На примере расчетов ряда комплексов PtCO с модельными брэнстедовскими кислотными центрами (H<sub>2</sub>O, HCl и т.д.) было прослежено влияние кислотной силы центра на электронное состояние координированного центром атома Pt и на сдвиг частоты колебаний адсорбированной молекулы CO.

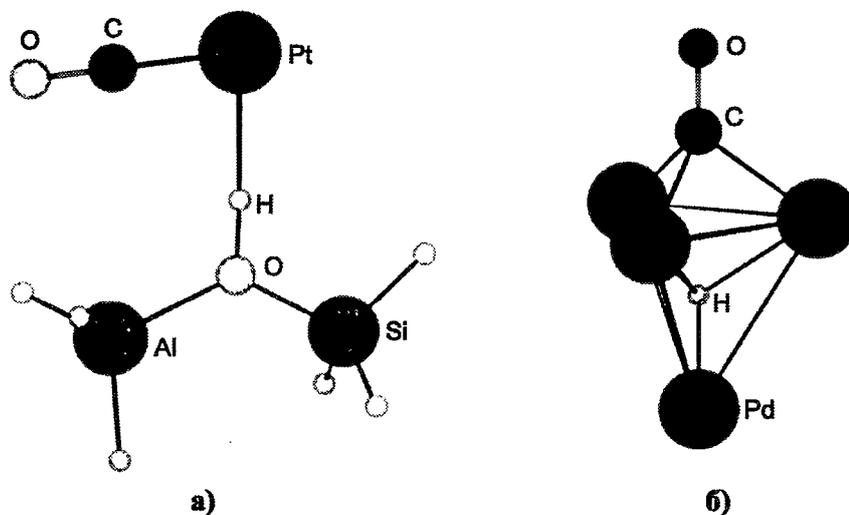


Рис. 1. Кластеры а)  $SiH_3O(HPtCO)AlH_3$  и б)  $[Pd_4HCO]^+$ .

Второй путь образования электронно-дефицитных частиц был рассмотрен на примере образования протонированных кластеров палладия в HY цеолитах [2]. В качестве моделей электронно-дефицитных кластеров палладия в цеолите были исследованы кластерные модели  $[Pd_4H]^+$  и  $[Pd_6H]^+$  с захваченным протоном. На рисунке 1б представлена структура протонированного кластера Pd<sub>4</sub> с адсорбированной молекулой CO. Энергии протонирования кластеров Pd<sub>4</sub> и Pd<sub>6</sub> (9.40 и 9.22 эВ) находятся на уровне значений сродства к протону молекулы аммиака (8.83 эВ), которая образует сольватированный ион аммония при взаимодействии с мостиковыми OH группами цеолита. Анализ распределения электронной плотности по схеме Бейдера в кластере Pd<sub>4</sub>H<sup>+</sup> показал, что положительный заряд локализован на атомах Pd, т.е. происходит окисление палладия протоном. Найдено, что несмотря на большую энергию протонирования, расстояния Pd-Pd меняются слабо. Рассчитанные теплоты адсорбции CO уменьшаются при протонировании кластера-субстрата, в согласии с экспериментом. Как и в случае взаимодействия моноатомной платины с цеолитными протонами, при протонировании наблюдается уменьшение сдвига частоты колебаний CO, обусловленного адсорбцией на металлическом кластере, что также находится в соответствии с экспериментальными данными. Исследовано влияние протонирования кластера Pd<sub>4</sub> на его адсорбционные свойства по отношению к диссоциативной адсорбции молекулярного водорода. Расчеты показывают, что непротонированный кластер Pd<sub>4</sub> способен адсорбировать две молекулы H<sub>2</sub>, тогда как протонированный – только одну, т.е. уже в рамках простейших молекулярных моделей хорошо передается

известная тенденция к уменьшению активности электронно-дефицитных металлических кластеров в диссоциативной адсорбции водорода.

#### Литература:

1. Yakovlev A.L., Neyman K.M., Zhidomirov G.M., Rösch N. J. Phys. Chem., 1996, v.100, p.3482-3487.
2. Yakovlev A.L., Neyman K.M., Zhidomirov G.M., Nasluzov V.N., Rösch N. J. Buns. ges. Phys. Chem., 1996, v.100, p.413-417.

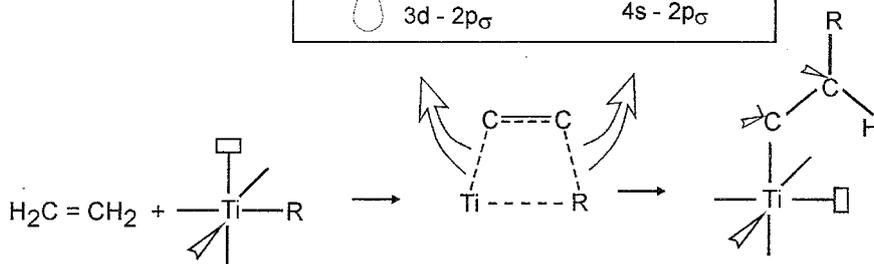
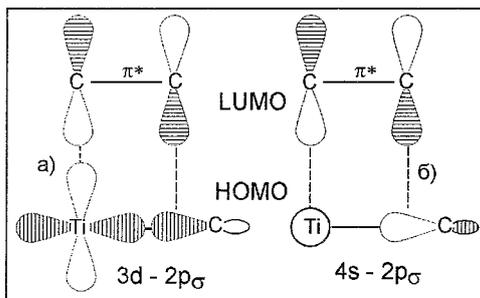
### 4.8. ЭЛЕКТРОННЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ РОСТА И ОГРАНИЧЕНИЯ ЦЕПИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА

*к.х.н. Захаров И.И., д.х.н. Захаров В.А., д.ф.-м.н. Жидомиров Г.М.*

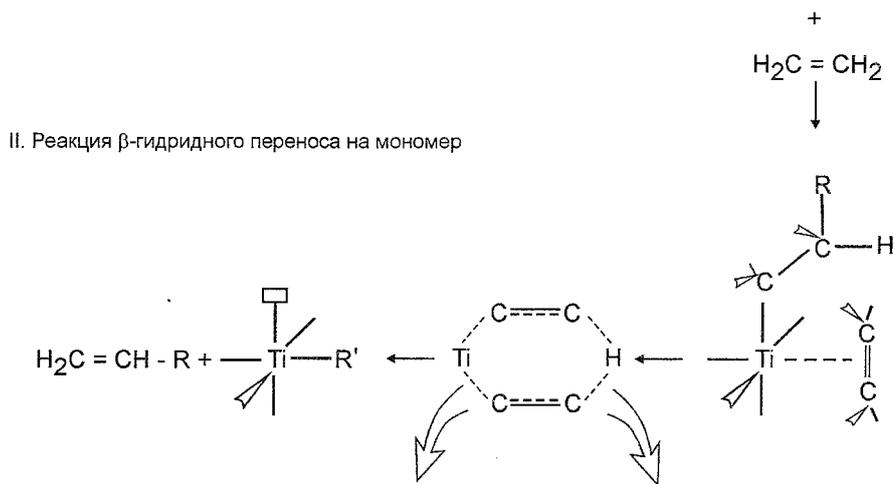
Согласно принятой в настоящее время концепции, активным центром (АЦ) роста полимерной цепи в реакциях полимеризации олефинов является соединение переходного металла, которое по одному из координационных мест ненасыщено и способно координировать мономер, а по другому имеет активную металл-алкильную связь M-R. С использованием этих представлений в неэмпирических расчетах молекулярных орбиталей (МО) активного центра, предложен электронный механизм реакций внедрения мономера (рост цепи) и  $\beta$ -гидридного переноса на мономер (обрыв цепи). Так как катализатор не входит в состав продуктов химической реакции, подход к определению эффекта катализатора сводится к рассмотрению орбитальной структуры переходного состояния (TS) и такой его характеристики, как энергетическая устойчивость или стабильность. Именно этим определяется высота энергетического барьера и выгодный путь реакции. Используя граничные МО для описания поведения молекулярных систем при их химическом взаимодействии, в работах [1-5] показано, что определяющими МО в реакции внедрения мономера являются: (i) связывающая  $\sigma$ -орбиталь связи Ti-C в активном центре и (ii) разрыхляющая  $\pi^*$ -орбиталь олефина, а ключевым этапом реакции внедрения олефина является перенос электронной плотности с активной связи M-R каталитического центра на  $\pi^*$ -разрыхляющую орбиталь мономера [1]. В соответствии с этим, орбитальную структуру TS для реакции внедрения олефина можно представить в виде 4-х центрового комплекса (схема I), образуемого  $\pi^*$ -орбиталью олефина (LUMO) и  $\sigma$ -орбиталью металл-алкильной связи в активном центре (HOMO). На схеме I-а учтен вклад только  $3d_{\sigma}$ -орбитали титана и  $2p_{\sigma}$ -орбитали алкильной группы ( $sp^3$ -гибридизации), а схема I-б характеризует вклад  $4s-2p_{\sigma}$ -орбитального взаимодействия в связи Ti-C. Такое построение орбитальной структуры TS позволило проанализировать характер реакции внедрения олефина в зависимости от природы металла в АЦ [2]. Так, орбитальная структура TS на схеме I-а представляет собой типичный случай системы Мебиуса (нечетное число узлов орбитального взаимодействия), т.е. такое TS является устойчивым и реакция внедрения олефина классифицируется как разрешенная по симметрии. Если же металл-алкильная связь характеризуется в основном

вкладом 4s-орбитали титана (схема I-б), то такое TS относится к системе Хюккеля (четное число узлов орбитального взаимодействия) и характеризуется как неустойчивое, а реакция внедрения олефина классифицируется как симметрично-запрещенная. На основе такого анализа можно заключить, что в общем случае, когда вклад в связь M-R дают s- и d-орбитальные взаимодействия, величина энергии активации реакции внедрения будет определяться в основном вкладом s-орбитального взаимодействия (схема I-б). В то же время, реакция ограничения цепи (реакция II) классифицируется как симметрично-запрещенная для 3d-орбитального взаимодействия (схема II-а) и симметрично-разрешенная для 4s-орбитального взаимодействия (схема II-б).

Схема I.  
Орбитальная структура переходного состояния для реакции внедрения олефина по титан-алкильной связи:  
(а) 3d - 2p<sub>σ</sub> орбитальный вклад Тi - С связи,  
(б) 4s-2p<sub>σ</sub> орбитальный вклад Тi - С связи

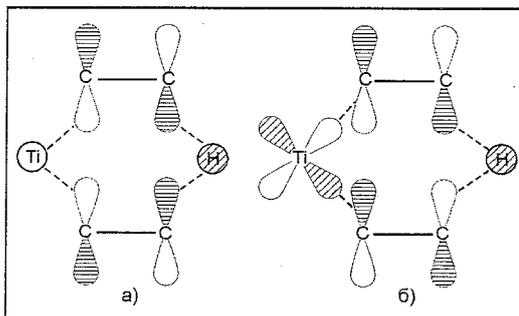


I. Реакция внедрения мономера



II. Реакция β-гидридного переноса на мономер

Схема II.  
Орбитальная структура переходного состояния реакции β-гидридного переноса на мономер:  
вклады 4s - (а) и 3d-орбиталей (б) металла АЦ.



Как показано в [1-5], многие особенности каталитических систем Циглера-Натта находят объяснение в рамках представлений о конкуренции вкладов s- и d-электронов переходного металла АЦ в активную связь М-Р. Неэмпирические расчеты энергетических профилей реакций роста и обрыва цепи для Ti- и Al-содержащих АЦ полностью подтверждают молекулярно-орбитальные представления [4]. Если же рассматривать реакционную способность различных мономеров на одном и том же АЦ, то в соответствии с развитыми представлениями об электронной структуре TS (схема I), относительная реакционная способность мономеров должна определяться свойствами  $\pi$ -связи молекулы мономера или энергетическим положением его разрыхляющей  $\pi^*$ -орбитали [5].

#### Литература:

1. Zakharov I.I., Zhidomirov G.M., Zakharov V.A. J. Molec. Catal., 1991, v.68, № 2, p.149-157.
2. Zakharov I.I., Zakharov V.A., Zhidomirov G.M. Kinetics and Catal., 1994, v.35, № 1, p. 64-71.
3. Zakharov I.I., Zakharov V.A., Zhidomirov G.M. Kinetics and Catal., 1996, v.37, № 1, p. 40-45.
4. Zakharov I.I., Zakharov V.A., Zhidomirov G.M. Kinetics and Catal., 1996, v.37, № 1, p. 46-50.
5. Zakharov I.I., Zakharov V.A., Zhidomirov G.M. Macromol. Theory Simul., 1996, v.5, № 5, p.837-843.

#### 4.9. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ СПЕКТРОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЭПР, ЯМР) НА ОСНОВЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ ФОРМЫ СПЕКТРОВ

*к.ф.-м.н. Шубин А.А., д.ф.-м.н. Жидомиров Г.М.*

Разработан [1,2] и в настоящий момент по мере необходимости совершенствуется и расширяется комплекс программ для теоретического моделирования сложных анизотропно-уширенных спектров магнитного резонанса и нахождения магнитнорезонансных параметров из экспериментальных данных. При создании комплекса были использованы как известные литературные данные, так и оригинальные аналитические разработки в теории спектров магнитного резонанса, позволившие создать эффективно работающее программное обеспечение. Исследователи из других академических организаций имеют доступ к программам комплекса через ЦКП «Теохим», функционирующий при Институте катализа. Программы комплекса неоднократно использовались в различного рода каталитических и других исследованиях [3-5]. Их основные возможности и особенности приведены ниже. Детальный анализ анизотропно уширенных спектров необходим во многих практических приложениях спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Таковыми являются, например, ЭПР исследования парамагнитных центров, стабилизированных в поликристаллических или аморфных матрицах, и практически все ЯМР исследования гетерогенных катализаторов. В последнем случае, либо носитель катализатора, либо его активный компонент часто содержат элемент, наблюдаемый методом ЯМР.

Типичной является ситуация, когда ядро этого элемента имеет полуцелый спин  $I$ , больший или равный  $\frac{1}{2}$ . Наблюдаемый в этом случае спектр ЯМР катализатора вследствие наличия у ядра квадрупольного момента, имеет сложный и одновременно очень информативный характер. Вместе с тем, непосредственный, даже качественный, анализ подобных ЭПР и ЯМР спектров может быть выполнен только для ограниченного числа случаев (например, для некоторых случаев аксиальной магнитной симметрии и др.). Поэтому для точного определения параметров спин-гамильтониана, как правило, требуется численное моделирование спектра на ЭВМ.

*Моделирование ЭПР спектров и нахождение параметров спин-гамильтониана из экспериментальных данных [2,5].*

Все описанные ниже программы позволяют проводить поиск параметров и расчет спектров как в интерактивном, так и в автоматическом режиме. В случае электронного спина  $S = \frac{1}{2}$  программы *ESR1* и *ESR2* оперируют со спин-гамильтонианом общего вида:

$$\hat{H} = \beta_e H(\mathbf{n} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{S}) + \sum_{j=1}^N \left[ (\hat{S} \cdot \mathbf{A}^{(j)} \cdot \hat{I}^{(j)}) - g_{N_j} \beta_N H(\mathbf{n} \cdot \hat{I}^{(j)}) \right]$$

Поддерживаются следующие возможности: а) трехосная (ромбическая) анизотропия и произвольная относительная ориентация  $g$ -тензора и всех тензоров СТВ; б) учет анизотропного СТВ с любым числом ядер произвольного спина; в) первый или второй (по выбору) порядок теории возмущений; г) дополнительный быстрый учет *изотропного* СТВ от нескольких групп магнитно-эквивалентных ядер произвольного спина; д) гауссова или лоренцева форма индивидуальной линии с возможностью учета ее ориентационной зависимости; е) расчет в первом порядке теории возмущений запрещенных по ядерному спину переходов при произвольной относительной величине СТВ и ядерного зеемановского взаимодействия.

Программа *ESR3* использует спин-гамильтониан вида (одно ядро)

$$\hat{H} = \beta_e H(\mathbf{n} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{S}) + (\hat{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S}) + (\hat{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{I}) - g_N \beta_N H(\mathbf{n} \cdot \hat{I}) + (\hat{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \hat{I})$$

Здесь  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{Q}$  – симметричные, с нулевым следом тензоры тонкого и ядерного квадрупольного взаимодействия, соответственно. При  $S \geq 1$  возможен расчет по теории возмущений (случай) тонкой структуры спектра ЭПР. Как и в предыдущем случае допускается трехосная анизотропия и произвольная ориентация всех тензоров взаимодействий. Дополнительные возможности, кроме учета тонкого взаимодействия, включают в себя: а) третий порядок теории возмущений; б) расчет ЭПР переходов в половинном поле; в) учет влияния ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ) на форму спектра ЭПР и другие расширения.

Программа *BIRAD* использует спин-гамильтониан вида:

$$\hat{H} = \beta_e H(\mathbf{n} \cdot g^{(1)} \cdot \hat{S}^{(1)}) + \beta_e H(\mathbf{n} \cdot g^{(2)} \cdot \hat{S}^{(2)}) + J(\mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{S}^{(2)}) + (\mathbf{S}^{(1)} \cdot D \cdot \mathbf{S}^{(2)})$$

и применима к расчетам ЭПР спектров бирадикальных частиц с произвольной ориентацией радикальных фрагментов и относительной величиной  $J$  и  $D$ , при условии, что  $|J|, |D| \ll g\beta_e H$ . Ориентация всех остальных тензоров также произвольная.

*Моделирование статических и MAS спектров ЯМР квадрупольных ядер. SATRAS анализ ЯМР спектров [1,3,4].*

Программа *DQUADR* предназначена для оперативного и быстрого моделирования идеализированных спектров поглощения ЯМР для систем со спин-гамильтонианом вида:

$$\hat{H} = -\hbar\omega_I(\mathbf{n} \cdot \hat{I}) + \hbar\omega_I(\mathbf{n} \cdot \sigma \cdot \hat{I}) + (\hat{I} \cdot Q \cdot \hat{I})$$

Программа *NMRI* является наиболее функционально широкой программой для расчета статических и MAS и VASS ЯМР спектров как ядер со спином  $I = \frac{1}{2}$ , так и квадрупольных ядер с произвольным спином. Расчет  $u$  и  $v$  компонент спада сигнала свободной индукции и точный расчет эволюции спиновой системы во время действия возбуждающего РЧ-импульса дает возможность не только полного расчета спектра (статического и MAS) во втором порядке теории возмущений, но и позволяет, к примеру, рассчитывать искажения MAS спектров, вызванные несовершенством и конечной длительностью РЧ-импульса.

В последние годы появились экспериментальные возможности регистрации в больших магнитных полях качественных MAS спектров ЯМР квадрупольных ядер с полуцелым спином при скоростях вращения до 15 kHz и более. При этом, если константа квадрупольного взаимодействия  $\frac{e^2 q Q}{\hbar} \ll \omega_I$ , а сателлиты вращения от центрального и боковых переходов хорошо разрешены, появляется уникальная возможность одновременного и полного определения из интенсивностей вращательных сателлитов и положения линии центрального перехода тензоров ЯКВ и химического экранирования, включая их взаимную ориентацию (так называемая SATRAS спектроскопия). Эта возможность реализована в программе *NMR2*, являющейся вариантом программы *NMRI*, имеющим автоматический поиск спектральных параметров и специально адаптированным к быстрому расчету интегральных интенсивностей вращательных сателлитов. Один из примеров применения SATRAS определения всех параметров спин-гамильтониана, последующего расчета статического ЯМР спектра и его сравнения со статическим спектром, полученным методом квадрупольного эха, приведен на рисунке.

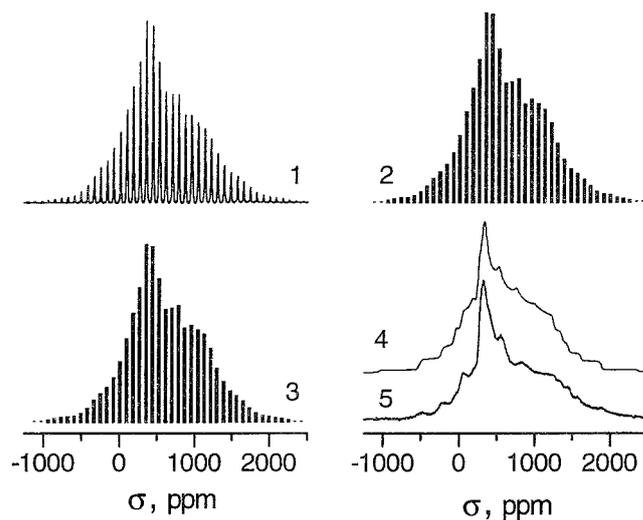


Рис. (1) - экспериментальный 9.085 кГц MAS  $^{51}\text{V}$  NMR спектр  $\text{V}_2\text{O}_5$  на частоте 105.17 МГц.  
 (2) - экспериментальные интегральные интенсивности вращательных сателлитов, полученные из (1).  
 (3) - теоретические интегральные интенсивности вращательных сателлитов, после нахождения параметров ( $\sigma_x = 253$ ,  $\sigma_y = 335$ ,  $\sigma_z = 1251$  мд,  $C_Q = 801$  кГц,  $\eta = 0.21$ ,  $\alpha = 135^\circ$ ,  $\beta = 128^\circ$ ,  $\gamma = 152^\circ$ ) спектра (1) программой NMR2 из данных (2).  
 (4) - теоретический статический ЯМР спектр поглощения, соответствующий параметрам (3), рассчитанный по программе DQUADR.  
 (5) - экспериментальный статический спектр квадрупольного эха, воспроизводящий, несмотря на неизбежные искажения, все характеристические точки (4).

#### Литература:

1. Shubin A.A., Lapina O.B., Zhidomirov G.M. IX AMPERE Summer School, Novosibirsk, USSR. Abstracts, 1987, p.103.
2. Шубин А.А., Жидомиров Г.М. Ж. структ. химии, 1989, т.30, № 3, с.67–70.
3. Lapina O.B., Simakov A.V., Mastikhin V.M., Veniaminov S.A., Shubin A.A. J. Molec. Catal. A: Chemical, 1989, v.50, p.55–65.
4. Lapina O.B., Mastikhin V.M., Shubin A.A., Krasilnikov V.V., Zamaraev K.I. Progress in NMR Spectroscopy, 1992, v.24, part 6, p.457–525.
5. Talsi E.P., Shubin A.A., Sobolev A.P., Babushkin D.E. J. Molec. Catal. A: Chemical, 1996, v.112, p.253–258.

#### 4.10. ПАКЕТ ПРОГРАММ «СПИН-ГАМИЛЬТОНИАН» ДЛЯ РАСЧЕТА МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫХ ПАРАМЕТРОВ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

д.ф.-м.н. Плахутин Б.Н., д.ф.-м.н. Жидомиров Г.М.

Радиоспектроскопические методы являются одними из основных методов исследования электронной и геометрической структуры комплексов переходных металлов. Для квантово-химической интерпретации получаемых экспериментальных

данных для комплексов 3d-металлов нами разработан пакет программ «Спин-гамильтониан» [1].

На базе волновых функций, рассчитываемых полуэмпирическим методом INDO, вычисляются следующие магнитно-резонансные параметры:

- 1) g-тензор;
- 2) константы СТВ (на ядрах атомов лигандов от H до F);
- 3) тензоры СТВ на ядрах атомов от H до Cl;
- 4) изотропные сдвиги в спектре ЯМР парамагнетиков, обусловленные неспаренными электронами, на ядрах атомов H – F;
- 5) тензоры градиента электрического поля (константы квадрупольной связи) на ядрах атомов H – Cl.

g-Тензор рассчитывается во втором порядке теории возмущений методом суммирования по состояниям, на базе волновых функций, рассчитываемых ограниченным по спину методом Хартри-Фока-Рутана или в приближении «половинок электрона».

Параметры СТВ рассчитываются неограниченным методом Хартри-Фока (НХФ) в вариантах без аннигиляции и с аннигиляцией первых примесных компонент в волновой функции НХФ. Параметры СТВ и ГЭП рассчитываются только на ядрах атомов лигандов, поскольку в рамках используемого полуэмпирического приближения последовательный расчет этих величин на ядрах атомов переходных металлов невозможен.

Разработка такого пакета программ потребовала решения ряда проблем, возникающих при расчете волновых функций.

а) Одной из весьма сложных задач при расчете комплексов переходных металлов с открытыми электронными оболочками является проблема сходимости итерационной процедуры ССП. Нами разработан эффективный вариант метода «сдвига уровней», который полностью решает проблему сходимости.

б) Процедура аннигиляции производится по полученным нами точным формулам, которые сокращают время счета (по сравнению с литературными) приблизительно на 2 порядка.

в) Получаемые волновые функции анализируются на хартри-фоковскую устойчивость (т.е. на соответствие полученного решения локальному минимуму в хартри-фоковском пространстве). Производится анализ на синглетную, триплетную и комплексную устойчивость.

В целом, на момент создания этого пакета программ, он не имел аналога в литературе. Эта программа передана через Специализированный фонд квантово-химических программ [1] во многие научные центры России и СНГ (Москва, Петербург, Минск и др.), и за рубеж (Германия).

Данная программа успешно использовалась для интерпретации различных магнитно-резонансных данных (ЭПР, ЯМР, ENDOR) для комплексов Cu(II) [2,3], Ni(II), V(IV) [4,5], Co(II, III) [5]. В качестве иллюстрации приведем результаты анализа спектров ЭПР на примере бис-ацетилацетоната меди Cu(acac)<sub>2</sub> [2].

До наших работ считалось общепринятым, что аксиальная анизотропия g-тензора в комплексах четырехкоординированной меди (II) обусловлена плоско-квадратной (D<sub>4h</sub>) конфигурацией ближайшего окружения атома металла. Квантово-химические расчеты показали, что для подобных структур существенное влияние на g-тензор (в отличие от параметров СТВ и ГЭП [3]) оказывают структурные искажения.

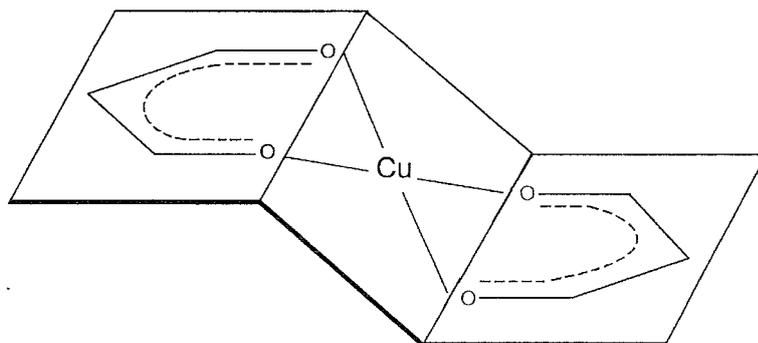


Рис. «Ступенчатое» искажение в тетрагональных комплексах Cu (II), обуславливающее аксиальную анизотропию g-тензора [2].

По данным расчета, наблюдаемая аксиальная анизотропия g-тензора обусловлена «ступенчатым» искажением комплекса (рисунок). Этот вывод был подтвержден совокупностью экспериментальных данных по электронным спектрам и геометрии комплекса в кристалле и газовой фазе.

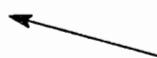
#### Литература:

1. Плахутин Б.Н. СФКП-23, программа СПИН-ГАМИЛЬТОНИАН. «Информационные материалы Специализированного фонда квантово-химических программ». Новосибирск: ИХКиГ СОАН СССР, 1989, с.16-17; 24.
2. Плахутин Б.Н., Жидомиров Г.М., Замараев К.И. Ж. структ. химии, 1983, т. 24, № 2, с.3-11.
3. Плахутин Б.Н., Жидомиров Г.М. Теорет. и эксперим. химия, 1988, т.24, с.149-155.
4. Плахутин Б.Н., Жидомиров Г.М. В кн.: «Многоэлектронная задача в квантовой химии». Киев: Наукова думка, 1987, с.141-149.
5. Кессених А.В., Атаев А., Плахутин Б.Н., Федотов М.А. Хим. физика, 1993, т.12, с.1687-1696.

#### 4.11. ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ ФОРМЫ АДсорБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА В ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССАХ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ

д.х.н. Володин А.М.

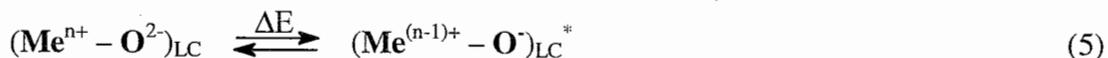
1. Показана возможность осуществления фотостимулированных процессов в области поверхностного поглощения дисперсных оксидов, сопровождающихся образованием различных типов анион-радикалов кислорода [1-4]. Предложен и экспериментально подтвержден механизм таких процессов, протекающих с участием собственных дефектов поверхности оксидов – координационно-ненасыщенных поверхностных анионов ( $O^{2-}$ )<sub>LC</sub>:



Анализ природы дырочных центров, образующихся на щелочноземельных оксидах, показал, что для этих систем возможно образование анион-радикалов ( $O^{\cdot}$ ) в различной координации. Для обнаружения и исследования таких центров были разработаны специальные тестовые реакции, так как некоторые из них не наблюдаются методом ЭПР [1-3].

Было обнаружено, что проведение фотостимулированных процессов в присутствии акцепторных молекул ( $O_2$ ,  $N_2O$ ) сопровождается, как правило, значительным увеличением эффективности разделения зарядов. На этой основе предложены способы создания на поверхности высокой концентрации стабилизированных электронных и дырочных центров – различных типов анион-радикалов кислорода [1,2,4].

2. Предложен оригинальный механизм для процессов образования различных типов анион-радикалов кислорода при адсорбции  $O_2$  на восстановленную поверхность оксидов. Этот механизм предполагает образование электронно-возбужденных поверхностных комплексов в процессе реокисления катализатора:



и основан на аналогии в процессах образования и гибели радикальных частиц при адсорбции  $O_2$  на «восстановленных» оксидах и при протекании фотостимулированных процессов [5].

Источником энергии  $\Delta E$ , необходимой для образования электронно-возбужденного состояния в таких реакциях, может выступать энергия, выделяющаяся в процессе реокисления поверхности восстановленного оксида (или ее структурной перестройки).

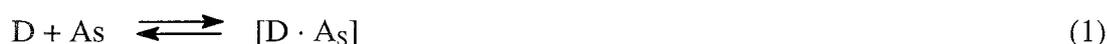
#### Литература:

1. Volodin A.M. React. Kinet. Catal. Lett., 1991, v.44, № 1, p.171-177.
2. Володин А.М. Хим. физика, 1992, т.11, № 8, с.1054-1063.
3. Володин А.М., Черкашин А.Е., Прокопьев К.Н. Кинетика и катализ, 1992, т.33, № 5-6, с.1195-1200.
4. Volodin A.M., Bolshov V.A., Konovalova T.A. Molecular Engineering, 1994, v.4, p.201-226.
5. Володин А.М., Большов В.А. Кинетика и катализ, 1993, т.34, № 1, с.127-130.

#### 4.12. ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В ПРОЦЕССАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*д.х.н. Володин А.М., д.ф.-м.н. Жидомиров Г.М.*

1. Методом ЭПР «in situ» изучены процессы образования катион-радикалов, возникающих при адсорбции ароматических соединений на различных типах кислотных катализаторов [1-3]. Предложен и обоснован механизм таких реакций, предполагающий образование электронных донорно-акцепторных (ЭДА) комплексов между адсорбированными ароматическими молекулами (**D**) и акцепторными центрами поверхности (**As**) в качестве ключевых интермедиатов в таких процессах:



В этой схеме стадия (1) отвечает образованию ЭДА комплекса адсорбированной молекулы с акцепторным центром поверхности (**As**); стадия (2) – термическое возбуждение этого комплекса; стадия (3) – релаксация этого возбужденного состояния, сопровождающаяся разделением зарядов и образованием стабилизированных катион-радикалов.

Убедительным аргументом в пользу предлагаемого механизма является предсказанная и реализованная возможность осуществления таких процессов при освещении в полосе поглощения адсорбционных комплексов. Энергия квантов, необходимых для их протекания, тем меньше, чем выше сила доноров (**D**) и акцепторов (**As**), входящих в состав ЭДА комплексов. Во многих случаях оказывается возможным осуществление фотостимулированных процессов при освещении видимым светом. Так,

образование катион-радикалов при освещении цеолита ZSM-5 с адсорбированным бензолом наблюдается начиная с  $\lambda=436$  нм (синий свет). Для твердого суперкислотного катализатора на основе сульфатированного  $ZrO_2$ , имеющего значительно более сильные акцепторные центры, аналогичные фотопроцессы возможны даже при освещении желтым светом ( $\lambda=578$  нм).

2. Показано, что для широкого класса оксидных систем, обладающих кислотными свойствами, катион-радикалы являются ключевыми интермедиатами в процессах низкотемпературной поликонденсации адсорбированных ароматических соединений [4]. Эта область температур характеризуется критической температурой  $T_k$ , выше которой процессы поликонденсации, вероятно, протекают по другому механизму. Значение этой критической температуры тем ниже, чем выше сила Льюисовских кислотных центров катализатора и чем выше донорные свойства адсорбируемой молекулы.

3. Найдено, что фотохимические превращения ряда нитробензолов в донорных растворителях также протекают через промежуточное образование ЭДА комплексов и не связаны с прямым фотовозбуждением молекул нитросоединений, как это ранее считалось в литературе [5]. Сравнение спектральных зависимостей фотопроцессов в гомогенных системах с аналогичными процессами на поверхности [1] позволило заключить, что адсорбция на активных центрах поверхности значительно увеличивает акцепторные свойства этих соединений.

Совокупность полученных результатов позволяет утверждать, что для гетерогенных систем во многих случаях удастся осуществлять фотохимические превращения в области поглощения адсорбционных комплексов при освещении видимым светом. Это представляет несомненный интерес с точки зрения проблемы использования энергии солнечного излучения.

#### Литература:

1. Volodin A.M., Bolshov V.A., Konovalova T.A. Molecular Engineering, 1994, v.4, p.201-226.
2. Bolshov V.A., Volodin A.M., Zhidomirov G.M., Shubin A.A., Bedilo A.F. J. Phys. Chem., 1994, v.98, № 29, p.7551-7554.
3. Bedilo A.F., Volodin A.M., Zenkovets G.A., Timoshok G.V. React. Kinet. Catal. Lett., 1995, v.55, № 1, p.183-190.
4. Timoshok A.V., Bedilo A.F., Volodin A.M. React. Kinet. Catal. Lett., 1996, v.59, № 1, p.165-172.
5. Konovalova T.A., Bedilo A.F., Volodin A.M. Mendeleev Commun., 1995, № 4, p.142-143.

#### 4.13. АЛГОРИТМ РАСЧЕТА СИЛОВЫХ КОНСТАНТ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ

к.х.н. Балтахинов В.П.

В рамках теории колебательных спектров многоатомных молекул впервые получено общее решение колебательного уравнения в естественных координатах и на основе этого решения разработан эффективный алгоритм вычисления матриц силовых постоянных. В работе [1] были рассмотрены специфические особенности обратной колебательной задачи в естественных координатах и получено общее решение в следующем виде:

$$U = T^{1/2} \sum \lambda_i H_i T^{1/2} + \theta_1 V + V \theta_1 - \theta_1 V \theta_1, \quad (1)$$

где  $U$  – искомая матрица силовых постоянных,  $T^{-1}$  – матрица кинематических коэффициентов, полностью определяемая равновесной конфигурацией атомов в молекуле,  $T^{1/2}$  – обобщенная обратная матрица к  $T^{-1/2}$  в смысле Пенроуза,  $V$  – произвольная симметричная матрица, соответствующего порядка,  $\lambda_i = \omega_i^{-2}$ ,  $\omega_i$  – экспериментальные частоты нормальных колебаний,  $H_i$  – ортогональные проекторы со следующими свойствами: 1)  $\sum H_i = I$ ,  $I$  – единичная матрица, 2)  $H_i H_j = 0$ , если  $i \neq j$ , 3)  $H_i = \theta_1$ ,  $\theta_1$  – спектральный проектор, ассоциированный с ядром матрицы  $T^{-1}$ .

Именно в естественных координатах, учитывающих специфику внутри-молекулярных сил, решение обратной колебательной задачи оказывается привлекательным благодаря свойству переносимости значений силовых постоянных отдельных связей и групп из одной молекулы в другую. Однако, полный набор естественных координат может содержать одну или несколько линейно-зависимых координат. Полученное представление (1) колебательного уравнения в явном виде выделяет часть матрицы силовых постоянных, связанную с использованием зависимых координат  $\theta_1 V + V \theta_1 - \theta_1 V \theta_1$ . Становится очевидным, что данных об экспериментальных частотах явно недостаточно для определения единственной матрицы  $U$ , необходимо привлечение дополнительной априорной информации. Известно, что современные квантовые методы, не достигая спектроскопической точности определения силовых постоянных, дают правильные по порядку величины оценки элементов матрицы  $U_0$ . Причем точность их такова, что позволяет правильно выполнить отнесение экспериментально наблюдаемых полос к тем или иным нормальным колебаниям, т.е. упорядочить по  $i$  пары  $\lambda_i^{\text{exp}}$  и  $H_i^0$ . Здесь  $H_i^0$  – спектральные проекторы в разложении  $T^{-1/2} U_0 T^{-1/2} = \sum \lambda_i^0 H_i^0$ . Требование минимальной удаленности от  $U_0$  ограничивает произвол в выборе  $V = U_0$ . Таким образом, процедура получения силового поля молекулы со спектроскопической

точностью с учетом характера движения атомов в нормальных колебаниях может быть записана в аналитической форме:

$$U = T^{1/2} \sum \lambda_i^{\text{exp}} H_i^0 T^{1/2} + \theta_1 U_0 + U_0 \theta_1 - \theta_1 U_0 \theta_1, \quad (2)$$

В рамках рассматриваемого приближения силовое поле молекулы не зависит от масс ядер, поэтому использование экспериментальных спектров изотопных модификаций является вспомогательным инструментом выполнения отнесения частот и средством статистической надежности получаемых параметров. Конечно, чем более полно использованы в модели накопленные ранее знания о свойствах внутримолекулярных сил, тем ближе к реальным будут предсказания спектральных проявлений.

На основе развитого подхода была разработана методика поиска поправочных масштабирующих коэффициентов для силовых констант, полученных в квантовохимическом расчете, и реализован усовершенствованный метод прямого квантовохимического расчета колебательных спектров (SQMFF – Scaled Quantum Mechanical Force Field).

Для решения практических задач интерпретации колебательных спектров молекул на основе предложенных алгоритмов разработан комплекс программ, работоспособность и эффективность которых проверена расчетами различных химических соединений [2].

1. Для определения термодинамических характеристик оксогалогенидов *Cr*, *Mo*, *W* [3], у которых не все экспериментальные частоты могут быть измерены, найдены закономерности изменения силовых постоянных в ряду родственных изоструктурных соединений и рассчитаны колебательные спектры.
2. Расчеты спектров нитрометана, нитро- и нитрито-комплексов *Co* объяснили некоторые зависимости при повышении давления [4].
3. С помощью модельных расчетов колебательных спектров ряда адсорбционных комплексов удалось идентифицировать строение соединений, адсорбированных на поверхности гетерогенных катализаторов [5].

#### Литература:

1. Балтахинов В.П. Обратные задачи колебательной спектроскопии при исследовании многоатомных молекул. В кн.: «Современная колебательная спектроскопия неорганических соединений». Новосибирск, 1990, с.243-266.
2. Балтахинов В.П. Комплекс программ для решения обратных задач колебательной спектроскопии, XX Всесоюзный съезд по спектроскопии, Киев, 1988, с.217.
3. Осипова Г.Е., Юрченко Э.Н., Балтахинов В.П. Изв. СОАН СССР, сер. хим., 1988, № 19, № 6, с.34-41.
4. Burgina E.B., Baltakhinov V.P., Boldyreva E.V., Stoyanov E.S., Zhanpeisov N.Y., Zhidomirov G.M. J. Molecular Structure, 1993, v.206, p.53-59.
5. Burgina E.B., Baltakhinov V.P., Yurchenko E.N. J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1992, v.58, p.11-16.

#### 4.14. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ, ЭМИССИОННЫХ И АБСОРБЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЙЯНИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ $X\alpha$

*к.ф.-м.н. Рузанкин С.Ф., Яковлев А.Л., д.ф.-м.н. Жидомиров Г.М.*

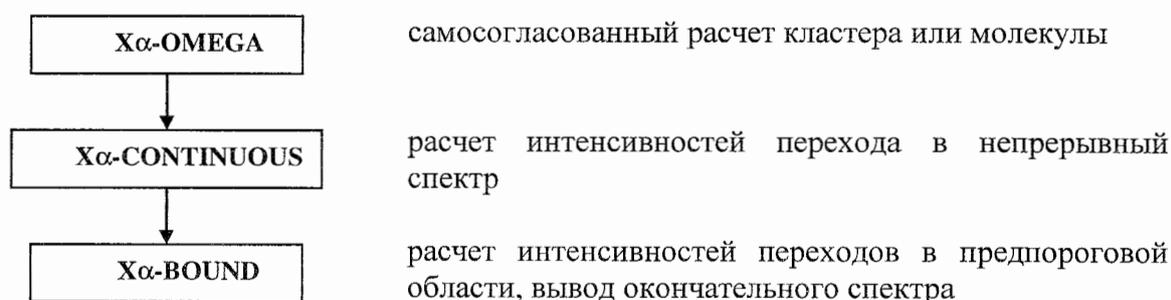
В лаборатории квантовой химии разработан и используется комплекс программ, позволяющий рассчитывать электронную структуру молекул и кластеров методом многократного рассеяния в  $X\alpha$  приближении обменного потенциала. В этом же приближении имеется возможность расчета рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров в области порога ионизации (XANES) и в дальней запороговой области (EXAFS). Расчет интенсивностей переходов выполняется в дипольном приближении активного электрона.

В отличие от ряда известных программ, данный комплекс позволяет проводить самосогласованные расчеты и вычислять интенсивности переходов как в состоянии непрерывного спектра, так и в связанные (допороговые) состояния. Кроме того, отличительной чертой комплекса является возможность рассчитывать интенсивности не только в рентгеновской, но и в ультрафиолетовой областях.

В состав комплекса входят три основных программы:  $X\alpha$ -OMEGA,  $X\alpha$ -CONTINUOUS и  $X\alpha$ -BOUND, и ряд утилит для графического представления результатов расчета. Комплекс используется не только в Институте катализа, но и в других организациях.

Комплекс программ написан на языке FORTRAN-77 и рассчитан для использования на персональных компьютерах под управлением DOS или Windows.

##### *Структура программного комплекса*



В состав комплекса также входят следующие служебные программы:

- DENOFS – построение плотности состояний данного типа атомов с заданным орбитальным квантовым числом;
- ROTIEW – вывод в графическом виде кластерного потенциала;

- XLEVG – графическое представление структуры валентных одноэлектронных уровней, рассчитанных программой X $\alpha$ -OMEGA;
- SPECTRA – вывод спектров на принтер или графопостроитель;
- EVGRAF – программа для подготовки входных данных для программы X $\alpha$ -OMEGA.

Пакет программ был использован для исследования процесса формирования тонкой структуры рентгеновских абсорбционных спектров (XAFS) на *K*-, *L*-, *M*-, *N*- порогах ряда оксидов. Показано, что Cu $M_1$ -спектр не отражает непосредственно плотность вакантных *Cup*-состояний выше вакуумного нуля, и его форма зависит от поведения волновой функции вакантных *p*-состояний, на которое, в свою очередь, влияет химическое окружение. Были обнаружены 2 куперовских минимума в Cu $M_{2,3}$ -спектрах, наблюдаемые при энергиях 50 и 400 эВ выше *3p*-порога. Вопреки атомной природе этого явления, энергетическое положение куперовских минимумов зависит от особенностей химической связи.

Были изучены Mo $K$ -спектры в соединениях NiMoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и MoO<sub>3</sub>. В частности, исследовалось положение предкраевого пика. На основе сравнения теоретических и экспериментальных XANES спектров поглощения молибдена в NiMoO<sub>4</sub> и MoO<sub>3</sub> были продемонстрированы недостатки моделирования ближайшего кристаллического окружения с помощью традиционно заряженного кластера для атома с существенно ковалентным характером связей. Предложена модель граничных условий, адекватно учитывающая ковалентный характер связей в методе X $\alpha$ -PW. Сделан вывод об октаэдрическом ближайшем кислородном окружении молибдена в NiMoO<sub>4</sub>.

#### Литература:

1. Avramov P.V., Ruzankin S.Ph., Zhidomirov G.M. Phys. Rev. B, 1992, v.46, № 10, p.6553-6559.
2. Avramov P.V., Ruzankin S.Ph., Zhidomirov G.M. Phys. Rev. B, 1992, v.46, № 10, p.6495-6500.
3. Чернов С.В., Рузанкин С.Ф., Яковлев А.Л. Ж. структ. химии, т.36, № 6, с.1004-1011.

### 4.15. ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ

*д.ф.-м.н. Жданов В.П.*

В настоящее время одно из основных направлений фундаментальных исследований в области гетерогенного катализа базируется на использовании монокристаллов в условиях высокого вакуума. Теорию элементарных физико-химических процессов на поверхности монокристаллов можно условно разбить на две взаимозависимые части, связанные соответственно с динамикой движения и статистикой расположения частиц в адсорбционном слое. Наши исследования велись в обоих направлениях.

Понимание динамики движения адсорбированных частиц, помимо самостоятельного интереса, необходимо для расчета предэкспоненциальных факторов констант скоростей различных кинетических процессов. В наших работах получены общие формулы для расчета констант скоростей колебательной релаксации адсорбированных частиц путем возбуждения фононов и электрон-дырочных пар [1]. Изучена динамика поверхностной диффузии [2]. Показано, что движение адсорбированных частиц с энергией выше энергии активации диффузии является хаотическим (показатель Ляпунова положителен) даже без учета энергообмена с субстратом, что ограничивает применимость традиционных подходов (типа Фоккера-Планка) для расчетов коэффициентов поверхностной диффузии. Установлено, что диффузия происходит обычно путем прыжков между соседними ячейками (роль более дальних прыжков незначительна). Табулирован [3] диапазон «нормальных» предэкспоненциальных факторов констант скоростей различных процессов на поверхности, включая адсорбцию, десорбцию, элементарные химические реакции и поверхностную диффузию.

Детальный анализ статистики расположения адсорбированных частиц необходим для расчета зависимости от покрытия констант скоростей кинетических процессов. В наших работах [3,4] получены общие формулы для описания кинетики адсорбции, десорбции, элементарных химических реакций и поверхностной диффузии на однородной поверхности при учете латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами, наличия на поверхности нескольких типов адсорбционных мест, преадсорбционных состояний, а также реконструкции поверхности. Константы скоростей этих процессов выражены через вероятности различных расположений адсорбированных частиц и энергии латеральных взаимодействий в основном и активированном состояниях. Показано, как рассчитать искомые вероятности, используя различные подходы, развитые в статистической физике (например, кластерные приближения, метод трансфер-матрицы и т.д.). Проведены детальные систематические общетеоретические расчеты, иллюстрирующие влияние латеральных взаимодействий на термодесорбционные спектры, кинетику адсорбции и десорбции в изотермических условиях, кинетику химических реакций и поверхностной диффузии (в частности, выяснен характер аномалий в зависимости коэффициента поверхностной диффузии от покрытия в точках, соответствующих фазовым переходам второго рода). Общие результаты использованы для моделирования элементарных кинетических процессов в большом числе реальных систем, включая системы, в которых с изменением покрытия происходит адсорбат-индуцированная реконструкция поверхности [например, CO/Pt(110), H/Cu(110), и O/Ag(110)].

Детальное описание элементарных процессов позволило выполнить моделирование кинетики сложных многостадийных реакций при нормальных давлениях на основе кинетических данных, полученных в условиях высокого вакуума. На примере окисления водорода на Pt, окисления CO на Pt, и восстановления NO при реакции с CO

на Rh показано [5], что такая экстраполяция возможна лишь при учете неидеальности адсорбционного слоя (т.е. при учете латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами).

Основные результаты описанных выше исследований суммированы в монографии [3].

**Литература:**

1. Zhdanov V.P. Surf. Sci., 1988, v.197, p.35-43; 1988, v.201, p.461-468.
2. Zhdanov V.P. Surf. Sci., 1989, v.214, p.289-303.
3. Zhdanov V.P. «Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces». Plenum, New York, 1991, 320 pp.
4. Zhdanov V.P. Surf. Sci., 1981, v.111, p.63-79.
5. Zhdanov V.P., Kasemo B. Surf. Sci. Rep., 1994, v.20, p.111-189; 1997, v.29, p.31-90.



**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО  
МОДЕЛИРОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ****5.1. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ.  
ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ**

*чл.-корр. РАН Слинько М.Г.*

Законы элементарных актов химических превращений не зависят от масштабов эксперимента. Казалось бы, это дает основание непосредственно переносить результаты измерений в лабораторных условиях на любые установки. Однако, химические превращения всегда сопровождаются процессами переноса реагирующих веществ и продуктов реакции с одновременным выделением (или поглощением) и переносом тепла. Физические процессы сильно зависят от размеров и структуры зерен катализатора, типа и размеров реакторов. Поэтому в реакционных аппаратах устанавливается специфическое для данного масштаба распределение концентраций и температур. Вследствие этого наблюдаемые результаты по скорости и избирательности химических процессов сильно зависят от масштабов реакторов, поскольку при изменении масштабов изменяются гидродинамический режим, а также режим процессов массо- и теплопередачи, влияющих на химические превращения. С учетом отмеченного противоречия нельзя обеспечить в большинстве случаев условия, при которых физические факторы оказывают одинаковое влияние на скорость химической реакции в реакторах разного масштаба. Вследствие этого, теория подобия и физическое моделирование для химических процессов оказываются неприменимыми к химическим реакторам.

Такой подход к проблеме впервые был сформулирован в пятидесятых годах в Институте катализа СО АН СССР. Он сыграл решающую роль в становлении нового направления в науке – математического моделирования химических реакторов. Основная концепция этого направления науки состояла в том, что исследование процессов, имеющих место в химических реакторах, можно проводить не на реальных физико-химических объектах, а на их математических моделях. Эта, как сегодня представляется, достаточно простая идея вызвала в начале 60-х годов бурные дискуссии между сторонниками и противниками применения математических методов и математического моделирования в химической технологии.

В процессе становления математического моделирования возникли два пути получения математических моделей:

- на основе регрессионных соотношений, устанавливающих формальные зависимости между входными и выходными переменными с помощью статистических методов;
- на основе анализа механизма и кинетики физических и химических стадий сложного химико-технологического процесса.

Первый подход вначале был модным и осуществлялся с большим увлечением в 60-70 годы. Это было вызвано успешным применением регрессионных соотношений при управлении некоторыми техническими системами без учета их специфики. Однако для анализа сложных и нелинейных химико-технологических процессов, решения задач масштабного перехода и конкретных задач проектирования химической аппаратуры этот формальный метод не оказался плодотворным.

Второй подход, опирающийся на глубокое понимание физико-химической сущности химико-технологического процесса и методологию системного анализа, оказался более перспективным в создании математического моделирования. Он базируется на положении о том, что процессы, протекающие в химическом реакторе, принципиально осуществляются на разных уровнях (на молекулярном уровне – элементарный акт реакции; на уровне совокупности всех стадий, характеризующих химическое превращение, – кинетическая модель; на уровне отдельных макрообластей – зерно катализатора; на уровне совокупности зерен – слой катализатора). Таким образом, реактор, как сложный объект, имеет многоступенчатую структуру и, следовательно, его модель необходимо строить последовательно на основе предварительного построения моделей составных частей. Поэтому, представляя реактор в виде многоступенчатой модели, мы разлагаем сложный процесс на более простые составляющие и получаем возможность проводить изучение по частям, устанавливая причинные связи между составляющими частями. Кроме того, переходя от уровня к уровню, можно укрупнять и сокращать объем данных, необходимых для анализа химико-технологического процесса на более высоких уровнях.

Таким образом, изучение процесса не в сложной совокупности, а по частям – основное условие построения математической модели, позволяющее осуществлять

последующий оптимальный синтез реактора в целом методами математического моделирования. Существуют различные способы выделения уровней и составных частей сложного процесса в реакторе. Однако, все разбиения должны отвечать принципу инвариантности составляющих процесса к масштабу. Этот принцип можно сформулировать так: закономерности протекания процессов в составных частях данного уровня модели не должны зависеть от его масштаба. Влияние масштаба учитывается взаимодействием между составляющими рассматриваемого уровня и краевыми условиями. В большинстве случаев наблюдаемые свойства на макроскопическом уровне для понимания и описания требуют разбора явлений на более мелком масштабе. Выбор уровня, который необходим (квантовый, молекулярный, надмолекулярный, элемент реактора и т.д.) является одним из важнейших этапов построения структуры математических моделей химических процессов. Структура модели химического реактора является важнейшей его характеристикой.

В соответствии с развитыми в Институте подходами для различного типа химико-технологических процессов и реакторов были разработаны многоуровневые структурные схемы построения математических моделей, в том числе:

- для неподвижного и кипящего слоев катализатора;
- реактора со взвешенным слоем катализатора при наличии изменяющейся во времени активности;
- реакторов с участием нескольких фаз для систем газ–жидкость–твердый катализатор, процессов полимеризации и ферментации.

В настоящее время теория химических реакторов сформировалась в стройную систему методов и понятий, применение которых позволяет решать научно-технические проблемы по созданию новых реакторов и выбору оптимальных условий реализации в них процессов.

На основе этой теории в общей сложности в кооперации с рядом отраслевых институтов страны сотрудниками Института катализа проведено моделирование свыше 60 промышленных реакторов.

Таким образом, метод математического моделирования, развитый в Институте катализа, прошел всестороннюю проверку и стал общепризнанным научным направлением в химической технологии.

В становлении математического моделирования химико-технологических процессов и реакторов большое значение имели Всесоюзные, а в настоящее время и Международные конференции по моделированию химических процессов и реакторов «Химреактор», первая из которых была в Новосибирске на базе Института катализа СО АН СССР в 1963 году.

В развитии моделирования химических процессов и реакторов можно выделить ряд взаимопроникающих этапов. *Первый этап* – становление математического

моделирования на основе физико-химических закономерностей, методов математической физики и широкого использования ЭВМ (60-70 гг.). *Второй этап* – моделирование стационарных процессов (70-75 гг.). *Третий этап* – решение нестационарных, а точнее, динамических проблем в однофазных и многофазных каталитических системах (70-80 гг.). *Четвертый этап*, современный, состоит в активном привлечении математических моделей молекулярного уровня, учитывающих реальные свойства химико-технологических систем для решения научно-технических задач химической промышленности.

Отметим важнейшие результаты, полученные в настоящее время в области динамики каталитических процессов:

- исследованы критические явления в кинетике гетерогенных каталитических реакций, открыты регулярные и хаотические (химическая турбулентность) автоколебания скорости гетерогенных каталитических реакций;
- открыта нестационарность поверхности катализатора по отношению к составу газовой реакционной среды в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора, разработаны кинетические модели для нестационарных условий;
- открыты явления самоорганизации диссипативных структур в открытых неидеальных нелинейных адсорбционных слоях на поверхности катализатора, находящихся вдали от термодинамического равновесия;
- развита нелинейная динамика каталитических систем, позволившая исследовать и понять нелинейные явления на всех масштабных уровнях: множественность стационарных состояний, их устойчивость, гистерезис, автоколебания, автоволны и самоорганизацию диссипативных структур.

Широкое применение математического моделирования при разработке химических реакторов тесно связано с проведением численных экспериментов на математических моделях и натуральных экспериментов на физико-химических объектах.

Для выбора сбалансированных соотношений между ними предложена новая методология исследований. Она состоит из последовательности циклов, каждый из которых приближает к решению поставленной задачи. Цикл начинается с построения математической модели на основе всей известной информации о поставленной задаче. Затем разрабатываются алгоритмы и программы и проводится расчет и анализ математической модели. На основе полученных результатов планируются и проводятся дальнейшие натурные эксперименты. Если за один цикл результаты расчета не согласуются с натурным экспериментом, то производится корректировка математической модели и данная итерационная процедура продолжается до получения необходимого согласования результатов.

Эта методология обобщает многолетний опыт проведения целенаправленных натуральных экспериментов, резко повышает их качество и информативность. Кроме того, она позволяет устранить ограничения прямого измерения детального протекания

каталитического процесса, сократить сроки исследования и получить надежные математические модели.

#### **Литература:**

1. Слинько М.Г. «Моделирование и оптимизация каталитических процессов». М.: Наука, 1965, с.3-15.
2. Слинько М.Г. Всес. конф. по химич. реакт., т.1. Новосибирск: РИО СО АН СССР, 1965, с.7-15.
3. Слинько М.Г. Кинетика и катализ, 1969, т.10, № 5, с.957-973.
4. Слинько М.Г. «Моделирование химических процессов и реакторов», т.1. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1971, с.7-21.
5. Слинько М.Г. Теоретические основы химической технологии, 1976, т.10, № 2, с.171-183; 1978, т.12, № 2, с.206-214; 1981, т.15, № 3, с.361-371
6. Слинько М.Г. Химическая промышленность. 1984, № 5, с.3-7; 1987, № 2, с.3-8; 1990, № 2, с.3-11; 1992, № 10, с.6-14; 1994, № 10, с.3-11; 1995, № 7, с.3-10.
7. Слинько М.Г. XIII Межд. конф. по химич. реакт., Новосибирск, Сб. тезисов, ч.1, 1996, с.5-8.

## **5.2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В РЕАКТОРАХ С УЧАСТИЕМ ГАЗ-ЖИДКОСТИ И ТВЕРДОГО НЕПОДВИЖНОГО КАТАЛИЗАТОРА**

*д.т.н. Кириллов В.А., к.х.н. Кузин Н.А.*

Реакторы с неподвижным слоем катализатора, через который в режиме нисходящего или восходящего прямотока движется газ и жидкость, занимают важное место в процессах нефтепереработки, органического синтеза, решении вопросов защиты окружающей среды. Эти реакторы характеризуются редкой многогранностью и сложностью протекающих в них явлений, связанных с наличием нескольких взаимодействующих фаз, химическими и фазовыми превращениями (растворение газа, испарение или конденсация компонентов жидкой фазы) на пористом зерне катализатора и в свободном объеме слоя катализатора, сопряженным тепло-массопереносом, изменением по длине реактора скоростей потоков, долей фаз, температур и концентраций компонентов.

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования на активной поверхности катализатора, в масштабе пористого зерна катализатора, в свободном объеме неподвижного слоя позволили установить ряд новых фундаментальных закономерностей, ранее неизвестных в литературе.

### **1. Активная поверхность катализатора.**

Наличие химических и фазовых превращений, связанных с образованием газовой фазы или испарением жидкости, приводит к тому, что поверхность катализатора является не только носителем каталитически активных центров, но и зародышей новой фазы. Проявлением этих эффектов является зависимость наблюдаемой скорости

реакции от геометрической структуры поверхности, ее смачиваемости и даже ориентации.

## 2. Зерно катализатора.

Взаимодействие химических и фазовых превращений приводит к большому разнообразию гидродинамических и тепловых режимов на зерне катализатора. Их примером могут служить режимы при гетерогенном и гетерогенно-каталитическом разложении водных растворов перекиси водорода, гидразина, гидразин гидрата. Для этих реакций обнаружена экстремальная зависимость скорости газовыделения от температуры объема жидкости и установлено сильное влияние на нее давления в реакторе. Экспериментально обнаружены такие равновесные состояния зерна катализатора, когда его температура в условиях экзотермической реакции ниже температуры окружающей среды, а концентрация реагирующего вещества на поверхности зерна выше, чем в объеме жидкой фазы. Отмечено, что эти эффекты не согласуются с общепринятыми положениями макрокинетики гетерогенно-каталитических реакций. Получен также устойчивый высокотемпературный режим, в котором перегрев зерна, погруженного в жидкость, составляет сотни градусов. В этом режиме катализатор окружен устойчивой парогазовой пленкой, зерно раскалено и светится в объеме жидкости, образовавшиеся продукты реакции отводятся в виде пузырей с границы раздела фаз парогаз-жидкость. Внешне этот режим выглядит как режим кипения жидкости на поверхности нагрева и в соответствии с этим он был определен нами как пленочный режим протекания реакции. Переход в пленочный режим характеризуется колебаниями температуры зерна на сотни градусов. По нашей классификации эти колебания относятся к термокинетическому типу и связаны с зависимостью доли смоченной поверхности от скорости реакции и температуры зерна. По аналогии с теорией Зубера-Кутателадзе, описывающей возникновение кризиса кипения на поверхности нагрева, нами предложены соответствующие зависимости для оценки доли смоченной поверхности зерна катализатора.

## 3. Результаты исследований в слое катализатора.

Для условий нисходящего и восходящего прямоходов фаз через слой катализатора проведены детальные экспериментальные исследования гидродинамических режимов и процессов межфазного переноса. При этом получены необходимые корреляционные зависимости для расчета:

- гидродинамического сопротивления;
- долей фаз;
- межфазной поверхности газ-жидкость;
- коэффициентов массообмена газ-жидкость и жидкость-твердое;
- коэффициентов теплообмена между газожидкостным потоком и слоем катализатора;
- коэффициентов продольного перемешивания по жидкой фазе;

— доли смоченной поверхности.

Удалось показать, что если в качестве определяющего параметра в упомянутых выше зависимостях использовать потери на трение при течении двухфазного потока через слой катализатора, то можно обобщить результаты в виде достаточно простых зависимостей для различных условий проведения экспериментов и гидродинамических режимов течения фаз.

#### **4. Результаты математического моделирования.**

На базе иерархического метода построения математических моделей и механики гетерогенных сред нами разработаны общие подходы к созданию математических моделей многофазных каталитических процессов. Они конкретизированы для математического моделирования процессов:

- каталитического разложения перекиси водорода;
- каталитического разложения гидразина;
- жидкофазного окисления диоксида серы;
- гидрирования тринитротолуола;
- гидрирования циклогексена и циклооктадиена.

#### **Литература:**

1. Стегасов А.Н., Кириллов В.А. Теоретические основы химической технологии, 1988, т.22, № 3, с.340-348.
2. Кириллов В.А., Кузьмин В.А., Кузин Н.А., Денежкин В.П., Стегасов А.Н. Теоретические основы химической технологии, 1993, т.27, № 5, с.508-514.
3. Кириллов В.А., Стегасов А.Н. Химическая промышленность, 1994, № 3, с.175-182.
4. Kirillov V.A., Stegasov A.N., Silveston P.L. Chemical Engineering Science, 1994, v.49, № 22, p.3699-3710.
5. Кириллов В.А., Кузин Н.А., Гаврилин В.Н., Кузьмин В.А. Кинетика и катализ, 1995, т.36, № 5, с.674-679.

### **5.3. ТЕПЛОВЫЕ ВОЛНЫ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА**

*к.т.н. Киселев О.В., д.т.н. Матрос Ю.Ш.*

Бегущие волны являются примером пространственно-временных диссипативных структур, возникающих в открытых нелинейных системах. Исследования явления распространения тепловых волн по неподвижному слою катализатора, проводимые в Институте катализа СО РАН с начала 70-х годов [1], внесли существенный вклад в интенсивно развивающуюся теорию процессов горения в пористых средах. Неподвижный слой катализатора с фильтрующимся реакционным потоком представляет собой гетерогенную систему, динамические свойства которой в значительной мере определяются процессами межфазного тепло- и массообмена, большим различием теплоемкостей твердой и газовой фаз, фильтрацией реакционной

смеси через слой катализатора. Перечисленные факторы в своей совокупности не находят аналога в классической теории горения.

В Институте катализа интерес к этой проблеме изначально был связан с разработкой новых технологий осуществления каталитических процессов в искусственно создаваемых нестационарных условиях, и, в частности, РЕВЕРС-ПРОЦЕССА, основанного на идее формирования теплового фронта при протекании экзотермической реакции в неподвижном слое и «удержания» высокотемпературной реакционной зоны в слое путем периодического изменения направления подачи реакционной смеси в слой на противоположное [2].

Монография О.В. Киселева [1] представляет собой логически завершенное изложение теории распространения теплового фронта в гетерогенной каталитической среде и методологии исследования этого явления, содержит анализ физико-химических свойств тепловых волн. Аналитические оценки основных характеристик фронта экзотермической реакции (максимальная температура  $T_{max}$ , ширина фронта реакции и скорость его движения вдоль слоя  $V$ ) в зависимости от технологических параметров как в случае одной реакции, так и сложных реакций, получены по типичным математическим моделям нестационарных процессов в неподвижном слое катализатора. Например, показано, что при увеличении коэффициента продольной теплопроводности твердой фазы температура  $T_{max}$  и скорость распространения тепловой волны  $V$  уменьшаются, так как увеличивается диссипация тепла из горячей зоны в направлении охлажденного потоком газа слоя, с увеличением коэффициента межфазного теплообмена эти величины растут (диссипация тепла уменьшается). Аналогичен эффект увеличения коэффициента продольной диффузии газа (в этом случае к конвективному потоку газа, доставляющему непрореагировавшую реакционную смесь в горячую зону, добавляется диффузионный поток), с увеличением адиабатического разогрева реакционной смеси максимальная температура растет, а  $V$  уменьшается (тепловой фронт становится круче и, соответственно, увеличивается поток тепла, обусловленный теплопроводностью, в направлении охлажденного потоком газа слоя).

Обсуждение каждого из механизмов, переносящих структуру тепловой волны вдоль слоя и отводящих тепло из горячей зоны, а также их функций в процессе распространения теплового фронта позволило установить особенности, отличающие данный процесс от аналогичных процессов в гомогенных газовых или конденсированных средах, где перепад температуры равен величине адиабатического разогрева реакционной смеси  $\Delta T_{ad}$ , развиваемого при полном (или равновесном, если реакция обратима) превращении вещества. В гетерогенной системе вследствие большой объемной теплоемкости твердой фазы по сравнению с газовой, концентрационное поле следует за тепловым практически безынерционно, так что в медленно перемещающуюся реакционную зону постоянно поступает свежий непрореагировавший реагент – источник тепла. При распространении тепловой волны в

одном направлении с потоком газа (волна охлаждения) к реакционному теплу добавляется тепло, отдаваемое слоем катализатора при его охлаждении, и перепад температуры больше адиабатического разогрева смеси. В случае распространения волны прогрева (навстречу потоку газа), напротив, часть тепла реакции расходуется на прогрев зернистого слоя. В результате, в гетерогенной каталитической системе возможно достижение сверхадиабатических температур, и перепад температуры в тепловом фронте равен адиабатическому разогреву только в случае стоячей волны, имеющей нулевую скорость распространения.

Впервые показано, что при протекании обратимой реакции в реакторе с неподвижным слоем катализатора возможно существование двух типов тепловых волн, скорости движения которых разделяются значением, равным скорости, с которой тепловая метка движется, одновременно размываясь, вдоль зернистого слоя инертного материала. Волны первого типа, названные медленными, представляют собой автоволновые решения второго рода. Для доказательства их существования и единственности в математическое описание требуется вводить дополнительные предположения, обеспечивающие корректность модели в окрестности условий на входе в зернистый слой. Речь идет о процедуре «срезки» константы скорости химической реакции или о методе «холодной пробки», известных и продуктивно используемых в теории горения. Ко второму типу относятся быстрые тепловые волны, или автоволновые решения первого рода, для корректного определения которых не требуется вводить каких-либо дополнительных условий. Исследования свойств быстрых тепловых волн представлены в [1,3].

Проблема выбора температуры срезки константы скорости химической реакции, известная в теории горения, продолжает привлекать внимание исследователей. Анализ, выполненный методами качественной теории обыкновенных дифференциальных уравнений и вычислительной математики, показал, что в случае одного ключевого компонента при расширении физической области на фазовой плоскости «температура – концентрация» вплоть до абсолютного нуля математическая модель процессов тепло- и массопереноса в исследуемой гетерогенной среде имеет однопараметрическое семейство автоволновых решений, единственное из которых является образом тепловой волны, существующей в реальной системе [4,5].

Разработанная теория явления распространения тепловых волн в слое катализатора послужила основой создания принципиально новых технологий нестационарных каталитических процессов, осуществляемых в режиме формирования и движения тепловой волны.

#### **Литература:**

1. Киселев О.В. «Теоретическое исследование явления распространения тепловых волн в слое катализатора», Новосибирск: ИК СО РАН, 1993, 199 с.
2. Матрос Ю.Ш. «Каталитические процессы в нестационарных условиях», Новосибирск: Наука, 1987, 229 с.

3. Gerasev A.P., Chumakova N.A., Matros Yu.Sh. Chem. Engin. Sci., 1997, v.52, № 5, p.693-701.
4. Snytnikov V.N., Chumakova N.A. 2<sup>nd</sup> Intern. Conf. on Unsteady-State Processes in Catalysis, St.Louis, Missouri, USA. Abstracts, 1995, с.8.
5. Герасев А.П., Чумакова Н.А. Физика горения и взрыва, 1997, т.33, № 5, с.53-62.

#### 5.4. ТЕОРИЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РЕЖИМЕ ДВИЖУЩЕЙСЯ ТЕПЛОВОЙ ВОЛНЫ

*акад. Боресков Г.К., д.т.н. Матрос Ю.Ш., к.т.н. Бунимович Г.А.*

Явление распространения тепловой волны (высокотемпературной реакционной зоны) по слою катализатора возникает при подаче холодной реакционной смеси в предварительно нагретый слой неподвижного катализатора. Тепловая волна обладает рядом свойств, среди которых особо следует выделить следующие:

- максимальная температура в тепловой волне намного превышает адиабатический разогрев реакционной смеси;
- скорость движения тепловой волны более чем в тысячу раз медленнее, чем скорость фильтрации реакционной смеси в слое катализатора.

Эти свойства тепловой волны позволили предложить способ осуществления экзотермических каталитических процессов в неподвижном слое катализатора при периодических изменениях направлений подачи реакционной смеси в слое.

Для создания теории осуществления каталитических процессов при периодическом реверсе потока разработана математическая модель, учитывающая основные факторы, влияющие на динамику процессов в каталитических реакторах: наличие химических источников тепла и вещества за счет протекания каталитических реакций; перенос тепла (массы) за счет конвекции; тепловая инерционность системы вследствие большого отношения теплоемкости катализатора и реакционной смеси; кондуктивный перенос тепла по твердой фазе (катализатору); пространственная распределенность системы; наличие межфазного тепло (массо) обмена между поверхностью катализатора и реакционной смесью; тепло (массо) перенос внутри пористого зерна катализатора.

Детальный анализ этой модели позволил установить основные качественные и количественные закономерности каталитических процессов с периодическим реверсом потока:

- 1) Увеличение времени между переключениями потока реакционной смеси в слое катализатора практически не влияет на максимальную температуру ( $T_{\max}$ ) и степень превращения вплоть до некоторой критической величины, выше которой происходит затухание процесса и в слое катализатора устанавливается температура, равная входной (степень превращения при этом будет равна нулю).
- 2) Входная температура слабо влияет на  $T_{\max}$ . Для обратимых реакций увеличение входной температуры приводит к снижению степени превращения за счет

повышения температуры на выходном участке слоя катализатора и, соответственно, сдвига равновесия.

- 3) Уменьшение активности катализатора приводит к росту  $T_{\max}$ , так как в этом случае в зону высоких температур поступает реакционная смесь, в которой реагенты еще не претерпели превращения. Ширина тепловой волны при этом уменьшается, а  $T_{\max}$  растет.
- 4) Увеличение скорости фильтрации реакционной смеси в слое катализатора приводит к интенсификации тепло (массо) обмена между катализатором и газом. Процессы обмена совершаются на меньшей высоте слоя катализатора. Следствием этого является рост максимальной температуры и уменьшение скорости движения тепловой волны.
- 5) Размер зерна катализатора влияет на максимальную температуру также через изменение параметров тепло (массо) обмена. Чем крупнее зерно катализатора, тем меньше коэффициенты тепло (массо) обмена и тем ниже значение  $T_{\max}$ .
- 6) Использование загрузок инертного материала по торцам слоя катализатора при периодическом реверсе потока позволяет сократить необходимое для заданной степени превращения реагентов время контакта по катализатору. Определены необходимые времена контакта по катализатору и инерту, выше которых реализуются режимы, обеспечивающие полную степень превращения для необратимой реакции.

Для упрощения теоретического анализа установившихся циклических режимов в реакторе с реверсом потока была разработана модель «скользящих» режимов, позволяющая определять основные параметры процесса. Термин «скользящие режимы» означает режимы, возникающие в реакторе при быстрых периодических переключениях (через несколько секунд). Развитая теория позволила теоретически предсказать существование трех циклических режимов при протекании одной реакции и пяти (из них три устойчивых) – при протекании двух реакций с существенно различными кинетическими характеристиками. Эти теоретические результаты затем нашли подтверждение в ряде экспериментальных работ, связанных с глубоким окислением углеводородов.

Разработанная теория осуществления каталитических процессов в режиме движущейся тепловой волны была использована при создании промышленных установок:

- окисления диоксида серы в триоксид при производстве серной кислоты;
- очистки газов от токсичных органических соединений;
- обезвреживания оксидов азота путем их селективного каталитического восстановления аммиаком.

Для очистки газов от органических соединений и  $\text{NO}_x$  построено и эксплуатируется около 20 промышленных установок. Производство же серной кислоты из отходящих

газов предприятий цветной металлургии реализовано на 8 заводах в России, Болгарии, Японии, Китае, а годовой объем выпуска составляет около 1 млн. тонн.

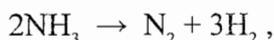
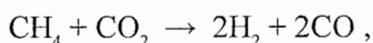
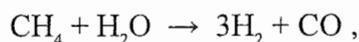
#### Литература:

1. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Киселев О.В., Бунимович Г.А. Докл. АН СССР, 1977, т.237, № 1, с.160-165.
2. Boreskov G.K., Matros Yu.Sh. Cat. Rev. - Sci. Eng., 1983, v.25, № 4, p.551-590.
3. Матрос Ю.Ш. «Каталитические процессы в нестационарных условиях», Новосибирск: Наука, 1987, 229 с.
4. Боресков Г.К., Бунимович Г.А., Матрос Ю.Ш., Киселев О.В., Золотарский И.А. Докл. АН СССР, 1983, т.268, № 3, с.646-650.
5. Матрос Ю.Ш., Носков А.С., Чумаченко В.А. «Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств», Новосибирск: Наука, 1991, 224 с.

### 5.5. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*акад. Пармон В.Н., к.х.н. Аристов Ю.И., к.х.н. Танаишев Ю.Ю.*

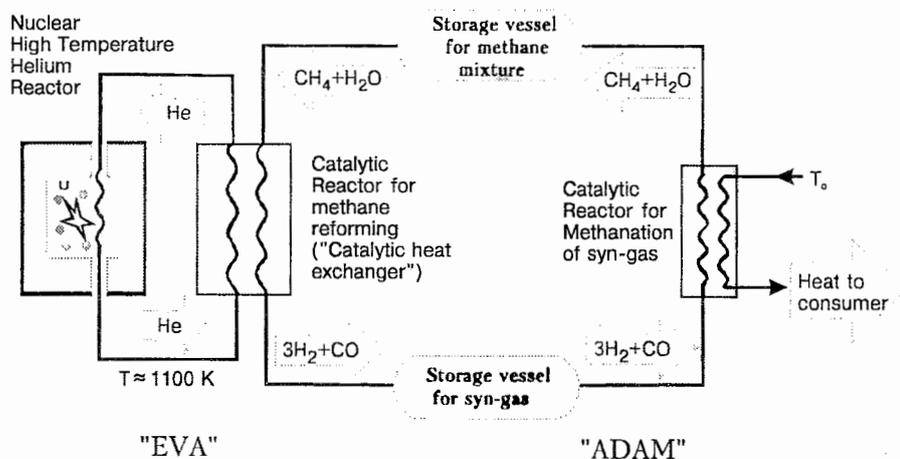
Нами разработаны научные основы нового метода преобразования энергии ионизирующего излучения в химическую энергию, обеспечивающего уникально высокую энергонапряженность запасаения энергии (определяемую как энергия излучения, преобразуемая в химическую энергию в единице объема в единицу времени) – до 100 кВт/дм<sup>3</sup>, что в 20-50 раз выше, чем для существующих методов проведения каталитических реакций. На первой стадии процесса энергия излучения поглощается катализатором, нагревая его до температуры, при которой равновесие энергозапасяющей эндотермической реакции сдвигается в сторону образования энергоемких продуктов. Особенностью этой стадии является объемный характер поглощения энергии, связанный с высокой проникающей способностью ионизирующего излучения. Вследствие этого снимаются жесткие ограничения по подводу тепла в слой катализатора, типичные для традиционного нагрева катализатора от стенки реактора. При этом предельная энергонапряженность преобразования определяется каталитической активностью и термической стабильностью используемого катализатора, и для изученных нами реакций



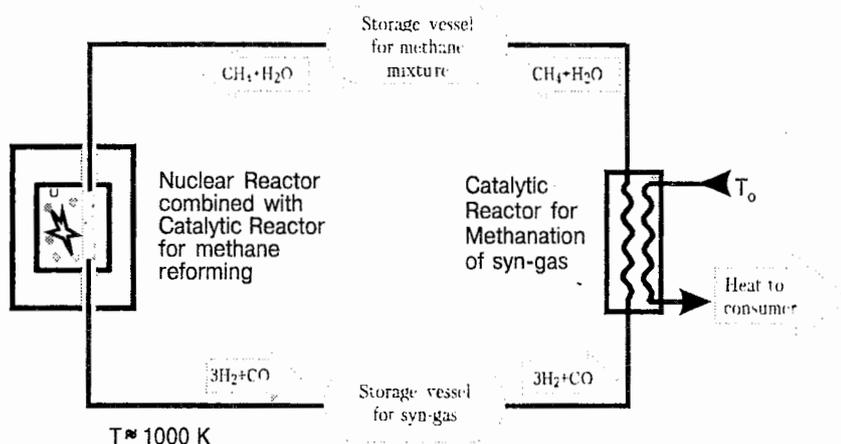
может достигать 30-100 кВт/дм<sup>3</sup> (при использовании промышленных катализаторов ГИАП-16, ГИАП-3-6Н, ТН-2, РК-3, СНМ-4, СА-1), а «к.п.д.» преобразования – 75%.

На второй стадии запасенная энергия может быть «высвобождена» путем проведения обратного экзотермического процесса. В промежутке между этими стадиями энергонасыщенную смесь газообразных продуктов эндотермической реакции можно хранить в отсутствие катализатора сколь угодно длительное время и транспортировать на большие расстояния.

**a**



**b**



Предложенный метод был всесторонне исследован экспериментально, при этом в качестве источника проникающего излучения использован пучок ускоренных электронов с энергией 3 МэВ, обеспечивающий среднюю мощность объемного энерговыделения в слое облучаемого катализатора до 200 кВт/дм<sup>3</sup>. На основании полученных результатов определены оптимальные условия термокаталитического преобразования энергии, проведен анализ и предложена схема прямого термокаталитического преобразования атомной энергии в химическую путем совмещения в одном технологическом объеме процессов превращения атомной энергии в тепловую и преобразования тепловой энергии в химическую с использованием паровой конверсии метана (эта схема получила название ICAR-процесс, сокращенно от

Immediate Catalytic Accumulation of ionizing Radiation energy). По сравнению с традиционной схемой «EVA-ADAM», включающей стадию передачи тепла промежуточным теплоносителем (гелием) от атомного реактора к каталитическому (рис. 1а), ICAR-схема исключает эту стадию благодаря совмещению атомного и каталитического реакторов (рис. 1б). При этом предложены два варианта проведения каталитической реакции в активной зоне атомного реактора: 1) каталитический и тепловыделяющий элементы являются независимыми объектами и находятся в реакторе в виде механической смеси; 2) эти элементы совмещены не только в одном технологическом объеме, но и в одной физико-химической структуре, выполняющей одновременно функции и ядерного горючего, и катализатора.

Для второго варианта проведения процесса синтезированы специальные катализаторы паровой конверсии метана на основе оксида урана как пористого носителя (в котором также выделяется энергия ядерного распада), и Ni или Ru как активного компонента (ускоряющего паровую конверсию метана, в ходе которой эта энергия запасается в виде энтальпии продукта – синтез-газа). Каталитическая активность и стабильность этих катализаторов оказалась на уровне промышленных образцов, что делает практическую реализацию второго (наиболее эффективного) варианта ICAR-процесса весьма перспективной.

#### Литература:

1. Танашев Ю.Ю., Прокопьев С.И., Аристов Ю.И., Пармон В.Н. Ж. физ. химии, 1991, т.65, № 6, с.1592-1597.
2. Пармон В.Н., Аристов Ю.И. Радиационный катализ: вопросы терминологии. В кн.: «Радиационно-каталитические процессы в дисперсных средах», Новосибирск: Наука, 1992, с.6-13.
3. Aristov Yu.I., Tanashev Yu.Yu., Prokopiev S.I., Gordeeva L.G., Parmon V.N. Int. J. Hydrogen Energy, 1993, v.18, N 1, p.45-62.
4. Gordeeva V.N., Aristov Yu.I., Moroz E.M., Rudina N.A., Zaikovskii V.I., Tanashev Yu.Yu., Parmon V.N. J. Nucl. Mat., 1995, v.218, p.202-209.
5. Tanashev Yu.Yu., Fedoseev V.I., Aristov Yu.I. Catal. Today, 1997, v.39, № 3, p.251-260.

## 5.6. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ В ЭНЕРГИЮ ХИМИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

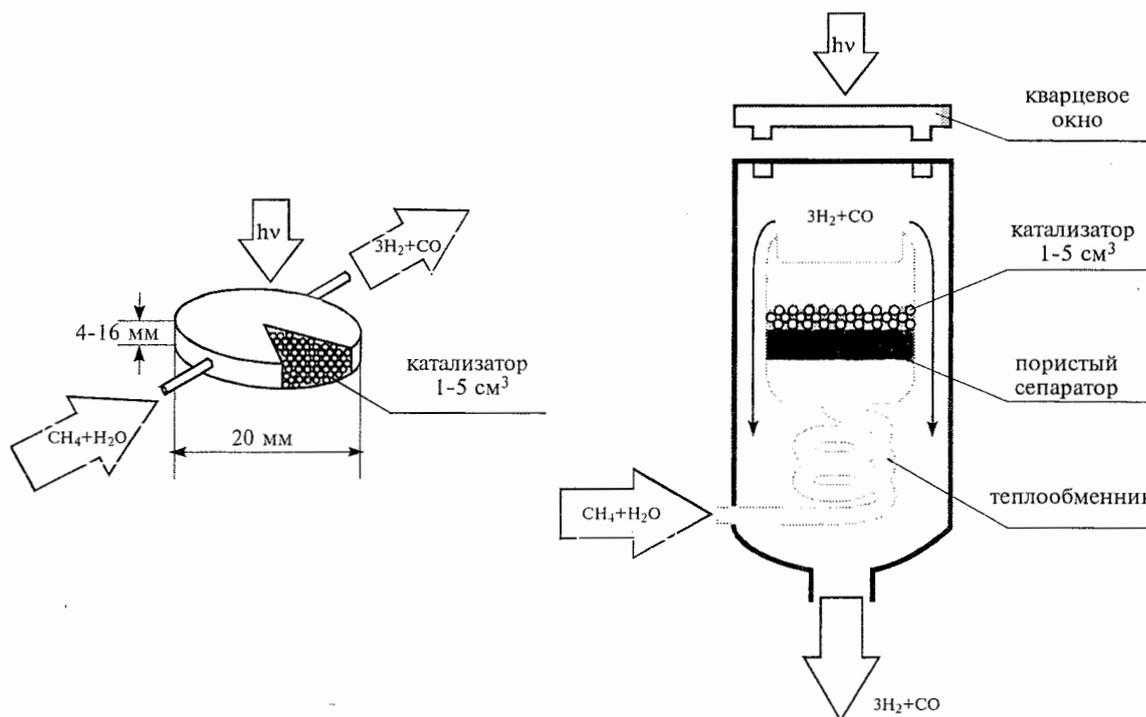
*акад. Пармон В.Н., к.х.н. Аристов Ю.И.*

Солнце посылает на Землю очень стабильный поток энергии, который на поверхности Земли приобретает крайне нерегулярный характер и сильно меняется как в течение суток, так и в разные сезоны. В связи с этим одной из основных задач солнечной энергетики является эффективное сглаживание этих нерегулярностей. Аккумулирование солнечной энергии в виде химического топлива позволяет не только решить эту задачу, но и передать энергию потребителю в форме, наиболее удобной для ее дальнейшего использования. Нами разработаны научные основы

термокаталитического (ТК) метода преобразования солнечной энергии в химическую, созданы и испытаны новые конструкции лабораторных солнечных реакторов.

Суть метода состоит в нагреве исходной реакционной смеси концентрированным солнечным светом в присутствии катализатора до температуры  $T > T^* = \Delta H_T^\circ / \Delta S_T^\circ$  (где  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  – стандартные изменения энтальпии и энтропии реакционной смеси при температуре  $T^*$ ), при которой ее термодинамическое равновесие смещается в сторону образования энергоемких продуктов. Последующее охлаждение продуктов реакции в отсутствие катализатора позволяет избежать обратной реакции, хранить запасенную энергию сколь угодно долго и передавать ее на большие расстояния. Запасенную таким образом энергию можно снова использовать путем проведения обратной каталитической реакции.

Нами проведены анализ предельной эффективности  $\eta$  и энергонапряженности  $\omega$  ТК преобразования солнечной энергии, которые показали возможность достижения чрезвычайно высоких характеристик –  $\eta > 80\%$  и  $\omega \approx 100$  кВт/м<sup>3</sup> при использовании промышленных катализаторов паровой и углекислотной конверсии метана и разложения метанола.



Для практической реализации этого метода нами были разработаны и исследованы каталитические реактора нового поколения с прозрачной стенкой приемника солнечной энергии (рис.). Испытания показали, что наличие прозрачной стенки позволяет

а) значительно улучшить подвод тепла в слой катализатора и, как следствие, существенно увеличить энергонапряженность преобразования (вплоть до теоретически предельных значений  $\omega \approx 100$  кВт/м<sup>3</sup>, что, насколько авторам известно, является самой высокой удельной мощностью для преобразования лучистых видов энергии), и

б) достичь энергетической эффективности  $\eta > 70\%$  (за счет резкого снижения теплопотерь от прозрачной кварцевой стенки по сравнению с непрозрачной металлической).

Проведенный цикл работ составляет фундаментальный базис для развития нового поколения компактных термokatалитических солнечных реакторов с высокими удельными характеристиками, которые могут быть положены в основу развиваемой нами модульной модели преобразования солнечной энергии в химическую.

#### Литература:

1. Аристов Ю.И., Пармон В.Н. В кн.: «Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии», Новосибирск: Наука, 1991, с.315-357.
2. Аристов Ю.И., Фиксель А.И., Пармон В.Н. Гелиотехника, 1987, № 5, с.26-31.
3. Пармон В.Н., Аристов Ю.И. Росс. хим. журнал, 1993, т.37, № 2, с.25-32.
4. Tanashev Yu.Yu., Fedoseev V.I., Aristov Yu.I. Catal. Today, 1997, v.39, № 3, p.251-260.
5. Aristov Yu.I., Fedoseev V.I., Parmon V.N. Int. J. Hydrogen Energy, 1997, v.22, № 9, p.869-874.

### 5.7. ВЛИЯНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ РЕАГЕНТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

*к.т.н. Островский Н.М.*

Явление капиллярной конденсации широко используется для измерения пористой структуры адсорбентов и катализаторов в соответствии с уравнением Кельвина. Тем не менее, возникновение и влияние капиллярной конденсации в ходе самого каталитического процесса остается практически не изученным. Проведенный цикл экспериментальных и теоретических работ позволил ответить на ряд принципиальных вопросов этой проблемы.

При капиллярной конденсации процесс формально остается парофазным, т.к. на входе и выходе из реактора, между зернами катализатора и в крупных порах реагенты газообразны, а жидкость заполняет мелкие поры. Так, в процессе гидроочистки жидкость занимает около 30% объема пор и 50% их поверхности [1]. Условия реакции в крупных и мелких порах сильно различаются, прежде всего, из-за низкой растворимости водорода в углеводородах:

| Параметр                       | Крупные поры (газ)                    | Мелкие поры (жидкость)            |
|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Общая концентрация, моль/л     | 1-3                                   | 5-10                              |
| $H_2$ /углеводороды, моль/моль | 3-5                                   | $10^{-3}$                         |
| Коэффициент диффузии, $cm^2/c$ | $10^{-3}$                             | $10^{-5}$                         |
| Адсорбционное равновесие       | $b_{H_2}P_{H_2} \approx \sum b_i P_i$ | $b_{H_2}C_{H_2} \ll \sum b_i C_i$ |
| Энергия адсорбции              | Теплота адсорбции                     | Теплота конденсации               |
| Скорость реакции               | Лимитирующая стадия                   | Растворение водорода              |
| Деактивация                    | Закоксование                          | Смолообразование                  |
| Саморегенерация                | Водородом                             | Растворение                       |

Исследования отличались тем, что объекты и условия экспериментов выбирались на основе предварительных расчетов. Использованы модельные катализаторы (Pt/SiO<sub>2</sub>): узко- и широкопористый. Тип реактора и условия экспериментов выбраны так, чтобы провести сравнительный анализ реакции в газовой фазе, и при частичной капиллярной конденсации реагентов, исключив влияние других факторов, прежде всего тепло- и массопереноса в зерне и слое катализатора. Модельные реакции (гидрирование бензола и п-ксилола) позволили избежать влияния дезактивации, побочных реакций и т.п.

**Влияние на процесс в зерне катализатора.** Установлено, что межфазная поверхность (газ-жидкость) при капиллярной конденсации в 10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup> раз превосходит таковую в трехфазном реакторе. Скорость межфазного массопереноса, поэтому, не лимитирует процесс в зерне, а также не зависит от режима обтекания зерна.

Лимитирующими стадиями процесса являются либо скорость диффузии в газовой фазе, заполняющей крупные поры, либо скорость реакции в жидкости. Для эффективности зерна ( $\eta$ ) при капиллярной конденсации получена формула:

$$\eta = \sqrt{\beta/\psi}, \quad \beta = 1 + \gamma(1-\varepsilon)/\varepsilon, \quad \psi = R \sqrt{k_G / D_G}, \quad \gamma = Hk_L / k_G$$

где  $\psi$  – параметр Тиле;  $\varepsilon$  – доля крупных пор;  $k_G, k_L$  – константы скорости в порах заполненных газом и жидкостью;  $D_G$  – коэффициент диффузии;  $H$  – константа Генри.

**Влияние на кинетику реакции.** Показано, что вследствие капиллярной конденсации меняются наблюдаемые порядки скорости по концентрациям, энергия активации и эффективная теплота хемосорбции. Обосновано и экспериментально подтверждено появление экстремальных зависимостей скорости от концентрации.

**Влияние на динамику переходных режимов.** Сделаны оценки характеристического времени переходных режимов в зерне катализатора при капиллярной конденсации. Показано, что оно в 10-100 раз больше аналогичного времени при газофазной реакции. Это приводит к медленным переходным режимам реакции при изменении расхода сырья, концентрации или температуры (рис. 1).

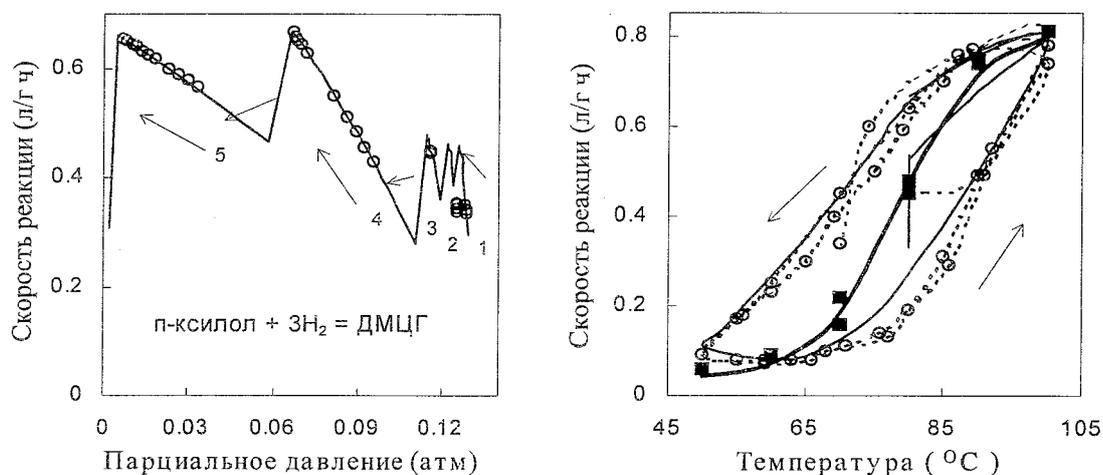


Рис. 1. Переходные режимы при изменении концентрации и температуры. Точки – эксперимент, линии – расчет по динамической модели.

**Математическая модель.** Разработана модель каталитического процесса, сопровождающегося капиллярной конденсацией, для описания стационарных и динамических режимов. Для безградиентного реактора она имеет вид:

$$\text{состав газа: } \varphi_G (dy/dt) = V_F (y_o - y) - (\varepsilon_o - \varphi_L) w_G - \beta a (x^* - x)$$

$$\text{состав жидкости: } d(x \varphi_L) / dt = \beta a \gamma (x^* - x) - \varphi_L w_L$$

$$\text{объем жидкости: } d\varphi_L / dt = \beta a \gamma [y P_o - x P_x(r_c)]$$

$$\text{уравнение Кельвина: } \ln [P_x(r_c) / P_x^s] = -2\sigma V_m / RT (r_c - \delta)$$

Соответствие модели и эксперимента видно на рис. 1.

**Обозначения:**  $w_G, w_L$  – скорости реакции в газовой и жидкой фазах;  $x, y$  – мольные доли компонентов в жидкости и в газе;  $\varphi_G = V_G / V_C$  – отношение объемов газа и катализатора в реакторе;  $\varphi_L = V_L / V_C$  – доля жидкости в объеме катализатора;  $V_F$  – объемная скорость сырья;  $a$  – удельная наружная поверхность частиц катализатора;  $\beta$  – коэффициент массообмена;  $\delta$  – толщина адсорбционной пленки;  $\gamma$  – отношение мольных объемов жидкости и газа;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $V_m$  – мольный объем жидкости;  $P_x^s$  – давление насыщенного пара;  $P_x(r_c)$  – давление над мениском в поре радиусом  $r_c$ ;  $P_o$  – общее давление;  $\varepsilon_o$  – пористость.

**Пример деароматизации реактивного топлива.** Сделаны оценки влияния капиллярной конденсации тяжелой фракции (220-250°C) керосинового сырья (140-250°C) при его гидроочистке и деароматизации. Условия процесса  $T=300^\circ\text{C}$ ,  $P=50$  атм. Капиллярная конденсация вызывает снижение суммарной конверсии ароматики с 80 до 50%, кроме того, превращение бициклической ароматики в тяжелой фракции снижается в три раза.

В результате теоретических и экспериментальных исследований установлено, что капиллярная конденсация реагентов влияет на кинетику и динамику каталитических реакций, на наблюдаемую скорость процессов в зерне и скорость дезактивации катализаторов.

#### Литература:

1. Ostrovskii N.M., Bukhvtsova N.M., Duplyakin V.K. React. Kinet. Catal. Lett., 1994, v.53, p.253-259.
2. Ostrovskii N.M., Bukhvtsova N.M. React. Kinet. Catal. Lett., 1995, v.56, p.391-399.
3. Островский Н.М. Химическая промышленность, 1995, № 1, с.13-19.
4. Bukhvtsova N.M., Ostrovskii N.M. React. Kinet. Catal. Lett., 1997 (в печати).

## 5.8. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ КИНЕТИКИ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

к.т.н. Островский Н.М.

На основе принципа квазистационарности и анализа динамики медленных релаксаций в адсорбированном слое предложен метод вывода уравнений дезактивации. Он применим для таких явлений дезактивации, которые могут быть представлены стадийными механизмами адсорбции и химических превращений. К ним относятся отравление, закоксование, химические и фазовые превращения под действием реакционной среды и т.п.

**Уравнения для линейных механизмов.** Показано, что для реакций протекающих по линейному механизму и при соблюдении условия квазистационарности, модели перечисленных явлений дезактивации всегда сводятся к уравнениям так называемой «разделимой» кинетики. Выведена и обоснована общая структура таких уравнений:

$$\left( \frac{da}{dt} \right) \approx \left( \frac{r^o}{w_j} \right) \left( \sum w_{Pj} \right) \left( \frac{a - a_S}{1 - a_S} \right) \quad (1)$$

где  $a$  – активность,  $a_S$  – стационарное ее значение,  $r^o$  – скорость реакции на свежем катализаторе,  $w_j$  – вес лимитирующей стадии реакции,  $w_{Pj}$  – веса стадий дезактивации.

Разработана модель для процессов с одновременным действием дезактивации, саморегенерации (компонентами реагирующей смеси) и более медленных стадий – старения. Обоснована возможность расщепления модели на независимые уравнения для быстрого и медленного периодов изменения активности. Расщепление происходит при характеристическом времени ( $t = t_S$ ), когда скорости стадий дезактивации и саморегенерации сравниваются:

$$\text{дезактивация (при } t < t_S \text{): } \frac{da}{dt} \approx - \frac{r^o}{w_j} (w_P + w_A) \frac{a - a_S}{1 - a_S}, \quad (2)$$

$$\text{старение (при } t > t_S \text{): } \frac{da}{dt} \approx - \left( \frac{r^o}{w_j} w_A \frac{a_S}{1 - a_S} + w'_A \right) a, \quad (3)$$

где  $w_A, w'_A$  – веса стадий старения активных и дезактивированных центров.

**Нелинейные механизмы дезактивации.** Показано, что в большинстве случаев порядок нелинейных стадий дезактивации не превышает второго и они могут быть сведены к бинарным взаимодействиям дезактивирующих компонентов в

адсорбированном слое. Выделены три типа медленных бинарных взаимодействий, приводящих к нелинейным механизмам дезактивации:



где  $Z$  – активный центр,  $A, B$  – адсорбированные вещества,  $PZ$  – заблокированный центр.

Получены уравнения кинетики дезактивации для этих механизмов:

$$\frac{da}{dt} = -w_p f_1(r^0) a^2, \quad \frac{da}{dt} = -w_p f_2(r^0) a\sqrt{a}, \quad (4)$$

соответственно, при линейной и нелинейной (второго порядка) лимитирующей стадии механизма основной реакции.

**Дезактивация коксом.** Выведены и обоснованы зависимости активности от концентрации кокса на катализаторе при различном характере отложения кокса. Показано, что при «монослойном» коксоотложении зависимость всегда линейна:

$$a = 1 - C_c/C_m \quad (5)$$

При отложении кокса как на активной, так и на закоксованной поверхности (полислойное коксообразование) получено уравнение:

$$C_c/C_m = (1 - \varphi)(1 - a) - \varphi \ln a, \quad \varphi = k_p/k_m \quad (6)$$

Частными случаями этого уравнения являются известные в литературе линейное соотношение (5) – при  $k_p = 0$  и экспоненциальная зависимость:

$$a = \exp(-C_c/C_m), \quad \text{при } k_p = k_m. \quad (7)$$

Выведены уравнения дезактивации коксом нанесенных платиновых катализаторов бифункционального действия, однако они не сводятся к простой зависимости  $a=f(C_c)$ . Для приближенных оценок получена формула:

$$a = (1 - C_c/C_m)^\beta, \quad \beta = k_M/k_S \quad (8)$$

где  $C_m$  – емкость монослойного покрытия коксом;  $k_m, k_p$  – константы скоростей образования первого и последующих слоев кокса;  $k_M, k_S$  – константы скоростей закоксования металла и носителя.

**Испытания катализаторов.** Создана методика и соответствующая система моделей для обработки результатов испытаний катализаторов на стабильность в интегральных реакторах. Она заключается в сведении задачи о распределенных параметрах к точечной. Это позволяет определять кинетические параметры дезактивации по изменению только интегральных показателей – конверсии, выхода

продукта, производительности, измеряемых на выходе из реактора. При этом не требуются сведения об истинном профиле активности в слое.

Показано, что зависимость среднеинтегральной активности слоя  $\langle a \rangle$  от степени превращения определяется кинетикой основной реакции, но не зависит от кинетики дезактивации. Так, для реакции  $n$ -го порядка:

$$\langle a \rangle = \frac{(1-X)^{1-n} - 1}{(1-X^0)^{1-n} - 1}, \text{ при } n \neq 1; \quad \langle a \rangle = \frac{\ln(1-X)}{\ln(1-X^0)}, \text{ при } n = 1. \quad (9)$$

где  $X^0$  – степень превращения на свежем катализаторе.

Для реакции первого порядка  $A \rightarrow B$  выведены уравнения изменения конверсии во времени, позволяющие определять константы дезактивации ( $\gamma = k_D C_A^0$ ):

- при дезактивации исходным веществом  $dX/dt = -\gamma(1-X) X$
- при дезактивации продуктом реакции  $dX/dt = \gamma(1-X) (X + \ln(1-X))$
- при независимой дезактивации  $dX/dt = \gamma(1-X) \ln(1-X)$ .

Аналогичная система моделей получена и для обработки результатов испытаний при совместном действии дезактивации, саморегенерации и старения.

Теоретические разработки применены для исследования и оптимизации катализаторов и процессов риформинга бензинов, гидроочистки нефтяных фракций, гидрирования и дегидрирования, изомеризации, глубокого окисления и др.

#### Литература:

1. Островский Н.М. «Химическая кинетика в катализе. Теоретические проблемы». Сб. науч. тр., Черногловка, 1985, с.143-150.
2. Островский Н.М., Деманов Ю.К. В сб. «Математическое моделирование каталитических реакторов». Новосибирск, Наука, Сиб. отд-ние, 1989, с.151-164.
3. Ostrovskii N.M., Yablonskii G.S. React. Kinet. Catal. Lett., 1989, v.39, p.287-292.
4. Островский Н.М. Изв. Вузов: Сер. химия и хим. технол., 1993, т.36, № 7, с.47-59.
5. Островский Н.М. Хим. пром., 1997, № 6, с.445-456.

## 5.9. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НЕПОДВИЖНОГО СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА

*к.т.н. Кленов О.П., д.т.н. Матрос Ю.Ш.*

Показано, что характеристики неподвижного слоя частиц катализатора, определяющие взаимодействие слоя с потоком реакционной среды, такие как интегральная порозность слоя или распределение проницаемости по объему слоя в значительной степени зависят от предыстории слоя, т.е. от условий его загрузки и формирования.

Была экспериментально прослежена причинно-следственная связь между способом загрузки частиц катализатора, структурой сформированного неподвижного слоя и гидродинамической картиной распределения в слое фильтрующегося потока реакционной среды [1]. Структура неподвижного слоя исследовалась с помощью метода рентгеновской томографии, позволившего определить распределение насыпной плотности слоя без нарушения упаковки частиц внутри слоя [2]. Результаты томографирования слоя катализатора показали, что структура неподвижного слоя «запоминает» процесс своего формирования, фиксируя в пространственном распределении своих параметров – локальной насыпной плотности упаковки и проницаемости – все особенности процесса загрузки частиц [3]. Например, при загрузке неподвижного слоя свободным падением частиц, флуктуации высоты падения частиц в формируемый слой в диапазоне 0.1-1.0 м вызывают неоднородную упаковку частиц с вариацией величины порозности в диапазоне 0.32-0.40 (см. рис.). При фильтрации реакционного потока через такой слой это обуславливает различия в коэффициенте местного гидравлического сопротивления различных участков слоя более чем в 2 раза.

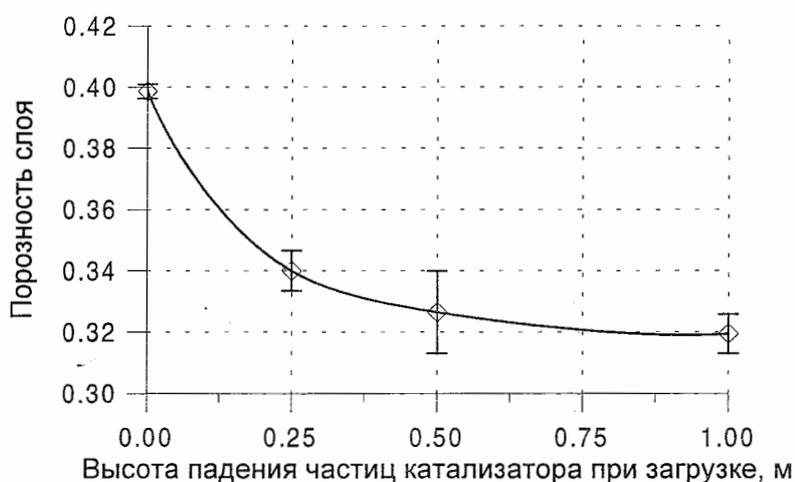


Рис. 1. Влияние условий загрузки на характеристики неподвижного слоя.

Характерный пространственный масштаб такого рода неоднородностей существенно превышает масштаб отдельной частицы, составляющей слой, и может быть сопоставим с масштабом реактора. Перераспределение потока внутри слоя, вызванное неоднородной упаковкой частиц с учетом положительной обратной связи, вызываемой тепловыделением при протекании каталитической реакции, служит причиной появления в слоях катализатора локальных температурных неоднородностей – так называемых «горячих пятен», зафиксированных в ряде промышленных реакторов при реализации экзотермических процессов. Объяснен и экспериментально доказан механизм возникновения в неподвижных слоях катализатора «горячих пятен». Пространственные флуктуации порозности неподвижного слоя вызывают появление локальных флуктуаций местного гидравлического сопротивления. Это приводит к

различным скоростям фильтрации и обуславливает различные времена контакта в разных участках слоя. Каталитическая реакция усиливает этот процесс за счет неравномерного тепловыделения и увеличения разброса локального гидравлического сопротивления.

Было показано, что необходимым условием создания однородного гидродинамического распределения в неподвижных слоях частиц катализатора является обеспечение однородности структуры неподвижного слоя частиц катализатора для фильтрующегося потока реакционной среды. Это может быть достигнуто путем использования специальных методов загрузки катализатора.

На основе проведенных исследований разработаны методы загрузки катализатора, обеспечивающие однородную структуру неподвижного слоя и нашедшие широкое применение в различных промышленных производствах.

#### **Литература:**

1. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Кленов О.П., Луговской В.И., Лахмостов В.С. Докл. АН СССР, 1981, т.258, № 6, с.1418-1420.
2. Кленов О.П., Матрос Ю.Ш., Шукалюк А.М., Иванов С.Ю., Лахмостов В.С. Докл. АН СССР, 1984, т.277, № 4, с.925-927.
3. Кленов О.П., Матрос Ю.Ш. В сб. «Аэродинамика химико-технологических аппаратов с неподвижными слоями катализатора». Новосибирск: Наука, 1985, с.4-15.

### **5.10. ОРГАНИЗОВАННЫЙ ПСЕВДООЖИЖЕННЫЙ СЛОЙ КАТАЛИЗАТОРА**

*к.х.н. Шеплев В.С., к.т.н. Мещеряков В.Д.*

Псевдоожигенный (кипящий) слой обладает рядом уникальных свойств, обеспечивающих ему многочисленные приложения. Однако, существенным недостатком реакторов с кипящим слоем катализатора является проскок части газового потока в виде пузырей без достаточного контакта с катализатором. Поэтому при разработке реакторов с кипящим слоем катализатора в конструкцию закладываются различные устройства, позволяющие минимизировать вредное влияние байпаса и приблизиться к режиму вытеснения при сохранении таких достоинств слоя, как изотермичность и низкое гидравлическое сопротивление. Количественной оценкой того, насколько близко удалось приблизиться к режиму вытеснения, является степень использования катализатора, которая является функцией параметров кинетической модели и скорости межфазного обмена газом между пузырями и плотной фазой, представляющей собой эмульсию катализатора и газа.

Выход полезного продукта в сложной каталитической реакции, проводимой в кипящем слое, имеет максимум, который, естественно, ниже чем в режиме вытеснения и, также как и степень использования катализатора, является функцией параметров кинетической модели и скорости межфазного обмена. В таблице 1 приведены

необходимые уровни скорости межфазного обмена для эффективного проведения ряда каталитических процессов в кипящем слое.

ТАБЛИЦА 1

Коэффициенты межфазного обмена, обеспечивающие эффективное проведение процесса.

| Каталитический процесс   | Коэффициент обмена $\beta$ , $\text{с}^{-1}$ |
|--|--|
| Синтез винилацетата  | 0.5  |
| Окись этилена, акриловая кислота, фталевый ангидрид (из нафталина), окислительное хлорирование этилена | 1 ÷ 2  |
| Акрилонитрил (аммонолиз пропилена на Bi-Mo катализаторе)   | 3  |
| Антрохинон (из ацетилен)   | 4  |
| Акрилонитрил (аммонолиз пропилена на Fe-Sb катализаторе)   | 5  |
| Формальдегид (из метанола)   | 20   |
| Фталевый ангидрид (из О-ксилола)   | 50   |

Свободно кипящий слой характеризуется низкими значениями коэффициентов межфазного обмена, не превышающими  $\beta=0.5 \text{ с}^{-1}$  и неприемлем для проведения большинства представленных в таблице 1 процессов. Добавление мелкой фракции катализатора, как способ интенсификации межфазного обмена, позволяет достигнуть эффективных значений  $\beta=1 \text{ с}^{-1}$ , что явно недостаточно для большинства вышеупомянутых процессов. Секционирование перфорированными решетками позволяет достигнуть более высоких значений  $\beta$ , однако, чтобы выйти на уровень скоростей массообмена, необходимых для эффективного проведения таких процессов как аммонолиз пропилена на Fe-Sb катализаторе, пришлось бы устанавливать решетки через 4 см, что нереально. Нами было предложено разместить в слое вместо перфорированных решеток специальную малообъемную насадку [1]. Такой слой получил название организованного псевдооживленного слоя (ОПС). Конструкция насадки позволяет при свободном заполнении ею реакционного объема реактора создавать упорядоченные структуры. Собственный объем материала насадки не превышает 10%. Практически не оказывая сопротивления газовому потоку, насадка ограничивает размер газовых пузырей до уровня, сопоставимого с размером ячейки, образованной ее элементами. При этом интенсивность перемешивания частиц катализатора остается достаточно высокой, что позволяет сохранить высокую интенсивность теплоотдачи к поверхности теплообменника.

Поскольку размер газовых пузырей в ОПС ограничен (сопоставим с характерным размером насадки), а скорость их пропорциональна корню квадратному из диаметра, то при высоких числах псевдооживления наблюдается большое расширение слоя. В

масштабе размера пузыря структура слоя становится однородной по всему объему и при развитой межфазной поверхности достигаются высокие значения коэффициентов межфазного обмена. Анализ вклада запыленности объема пузыря в скорость каталитического превращения показал, что в условиях ОПС этот вклад не компенсирует отрицательного влияния мелкой фракции в результате увеличения сопротивления фильтрации газа в плотной фазе, поэтому для достижения более высоких скоростей межфазного обмена катализатор должен иметь узкий фракционный состав с размером зерна, определяемым из условий протекания процесса в кинетической области и ограничений на скорость истирания частиц, которая пропорциональна размеру частиц катализатора в 3-й степени. Что касается последней, то в ОПС она ниже по сравнению со свободно кипящим слоем, т.к. истирание в основном обусловлено скоростью движения твердых частиц, зависящей от скорости подъема пузыря, которая в ОПС существенно ниже.

Первые испытания ОПС были проведены фирмой UCB в 1970 г. в процессе окислительного аммонолиза пропилена на Fe-Sb катализаторе. В результате испытаний были достигнуты выходы НАК выше, чем предсказывалось кинетической моделью в режиме вытеснения. Так как масштаб неоднородностей в ОПС определяется в основном конструктивными размерами насадки, то этим самым практически решается проблема масштабного перехода, остро стоящая при разработке реакторов со свободно кипящим слоем катализатора. Это было продемонстрировано на примере процесса окисления нафталина во фталевый ангидрид, в котором при переходе с реактора диаметром 300 мм на аппарат диаметром 1 м были полностью воспроизведены результаты, полученные в первом.

Резкая интенсификация межфазного обмена газом в реакторах с ОПС привела к эффекту, с которым раньше не сталкивались в реакторах со свободно кипящим слоем. За счет высокой скорости массообмена в ОПС профиль тепловыделений при проведении сильно экзотермических реакций становится сильно неравномерным и, хотя интенсивность перемешивания твердых частиц остается достаточно высокой, в слое наблюдается неизотермический профиль температур. Этот эффект был продемонстрирован нами в процессе глубокого окисления пропан-бутана на медно-хромовом катализаторе, где в реакторе диаметром 200 мм при насыщенной высоте слоя катализатора 1 м был получен падающий профиль температур с разницей в 100°C между горячей точкой и у верхней границы слоя. Этот эффект позволяет распространить технику псевдооживления на процессы, требующие снижения температуры по мере увеличения глубины конверсии и которые традиционно проводились в полочных или трубчатых реакторах, такие как окисление сернистого ангидрида в серный ангидрид, синтез метанола и др. Так был разработан проект реактора для окисления высококонцентрированного сернистого ангидрида, в котором требуемый температурный профиль формировался за счет соответствующего распределения теплоотводящих поверхностей по высоте реактора.

ОПС в некоторой степени позволяет также облегчить проблему математического описания гидродинамики реакторов с псевдооживленным слоем. Для описания кипящего слоя в принципе могли бы быть использованы модели классической механики сплошных сред, однако строгая постановка гидродинамической задачи, включающей в себя уравнения Навье-Стокса совместно с уравнениями движения частиц, оказывается чрезвычайно трудной. Поэтому, структурируя слой с помощью насадки, мы существенно сужаем диапазон возможных реализаций гидродинамических условий, так что становится возможным использовать для описания простые феноменологические модели, параметры для которых можно систематизировать на основе обработки как экспериментальных данных, так и данных, полученных в промышленных реакторах. Такая работа на настоящий момент проведена в объеме, позволяющем проводить расчет реакторов, акцентируя внимание в основном на вопросах, касающихся кинетики конкретных процессов. В общем реакторы с ОПС хорошо подходят для проведения каталитических процессов с повышенными требованиями к однородности газодинамической обстановки и однородности температурных полей, что открывает возможность распространения техники псевдооживления на широкий класс каталитических процессов.

#### Литература:

1. Боресков Г.К., Слинко М.Г., Шеплев В.С., Мещеряков В.Д., Тамарин А.И. Способ проведения каталитических процессов. АС №331601.
2. Слинко М.Г., Шеплев В.С. Кинетика и катализ, 1970, т.11, № 2, с.531-540.
3. Шеплев В.С., Мещеряков В.Д., Доронин В.П. Труды 2-ого Сов.-Фр. семинара по моделированию каталитических процессов и реакторов. Новосибирск, 1976, с.138.
4. Мещеряков В.Д., Шеплев В.С., Доронин В.П. Труды Сов.-Фр. семинара, Нанси, 1976, с.269-271.
5. Шеплев В.С., Мещеряков В.Д. Математическое моделирование реакторов с кипящим слоем катализатора. В кн. «Математическое моделирование химических реакторов», Новосибирск: Наука, 1984, с.44-66.

### 5.11. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ОРГАНИЗОВАННОМ ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

*д.т.н. Кувшинов Г.Г., к.т.н. Могильных Ю.И.*

Установлены механизмы и фундаментальные закономерности гидродинамики и процессов переноса в организованном неоднородном псевдооживленном слое, позволившие теоретически описать основные характеристики системы без введения эмпирических коэффициентов и разработать новую модель каталитического реактора, на основании которой впервые удалось отразить роль коалесценции пузырей в перемешивании газа и химических превращениях. Задача решена в приближении пузырьковой модели неоднородного псевдооживленного слоя, в рамках которой процессы переноса рассматриваются на уровне элементарных актов взаимодействия

газовых пузырей с плотной фазой и между собой. Основой такого описания является решение фундаментальной проблемы расчета параметров, характеризующих поведение газовых пузырей в зависимости от первичных характеристик псевдооживленной системы, таких как физические и геометрические свойства частиц, физические свойства и скорость газа, геометрия организующей насадки и т.д. Под параметрами, характеризующими поведение газовых пузырей, понимаются размер и скорость подъема газовых пузырей в ансамбле, а также коэффициенты обмена между пузырями и плотной фазой слоя.

Задача о расчете скорости подъема газовых пузырей в развитом неоднородном псевдооживленном слое решена авторами теоретически на основе предложенной трехкомпонентной модели псевдооживленного слоя (опускающиеся частицы плотной фазы, поднимающиеся вместе со шлейфами газовые пузыри и «следы») и применения теории Ишии-Зубера для движения многокомпонентной смеси в предположении, что доля «следов» в слое невелика по сравнению с долями пузырей и опускного потока частиц. Разработанный подход базируется на экспериментальных данных, которые позволяют утверждать, что существенную роль при движении пузыря в псевдооживленном слое играет механизм обтекания каждого последующего пузыря «следом» предыдущего (наличие «следов» подтверждено экспериментально как для случая подъема пузырей в жидкости, так и в псевдооживленном слое). Полученное соотношение хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные по скорости подъема и отражает эффект увеличения скорости подъема пузыря в ансамбле по сравнению со скоростью подъема одиночного пузыря.

Предлагаемое соотношение для скорости подъема пузырей ( $U_b$ ) имеет вид:

$$U_b = (U - U_{mf})(1 + \alpha) / 2 + \left[ (U - U_{mf})^2 (1 + \alpha)^2 / 2 + U_{bo}^2 \right]^{1/2},$$

где  $U_{bo} = \left\{ (\rho_e - \rho_b) r_b g / [\rho_c (1 - \alpha)] \right\}^{1/2}$ ;  $U$ ,  $U_{mf}$ ,  $U_{bo}$  – скорости газа, минимального псевдооживления, одиночного пузыря;  $\rho_e$ ,  $\rho_b$  – плотности эмульсионной фазы и пузыря;  $\alpha$  – доля шлейфа;  $r_b$  – радиус пузыря.

Полученные формулы отражают влияние шлейфов на скорость подъема пузырей и благодаря этому хорошо согласуются с имеющимися и полученными в данной работе экспериментальными данными. В частности, применение предложенных соотношений при расчете расширения слоя позволяет теоретически предсказать существование наблюдаемого на практике предела расширения слоя:  $\delta_{bmax} = 1 / (1 + \alpha)$ .

Экспериментально установлено, что при наличии равномерно распределенной по объему слоя насадки размер газовых пузырей остается постоянным по высоте. В случае использования в качестве насадки шаров, колец Рашига, спиралей с малым шагом ( $D/d < 10$ ), характерный размер пузырей равен диаметру насадки ( $D, d$  – величина просвета между витками и диаметр частиц, соответственно).

Соотношение для расчета коэффициента массообмена по твердой фазе между шлейфом и опускным потоком частиц получено с использованием предлагаемого уравнения для скорости подъема пузырей в предположении, что основной механизм обмена частицами между поднимающимися пузырями и плотной фазой в рассматриваемых условиях обусловлен взаимодействием возвратной струи плотной фазы со шлейфом пузыря. Полученное уравнение имеет вид:

$$\beta_s = \frac{3 a^3 (1 - \varepsilon_{mf}) m h_v (U - U_{mf}) [U_b - (U - U_{mf})]}{2 r_b^2 [U_b - (U - U_{mf}) (1 + \alpha)]},$$

где  $a$ ,  $h_v$  – отношение фронтального размера пузыря к эквивалентному и высота шлейфа (выражаются через  $\alpha$ ),  $\varepsilon_{mf}$  – порозность минимального псевдооживления.

Развитые представления о механизмах взаимодействия пузырей с плотной фазой и между собой позволили получить соотношения для расчета параметров циркуляционной и более простой однопараметрической диффузионной модели переноса тепла и твердой фазы в псевдооживленном слое в зависимости от первичных параметров без привлечения эмпирических данных. Полученное соотношение эффективной теплопроводности слоя от скорости псевдооживления имеет экстремальный характер и хорошо качественно и количественно согласуется с экспериментальными данными. Уравнение имеет вид:

$$\lambda_{ef} = W_s \rho_s C_s [W_s \rho_s C_s + (U - U_{mf}) C_g] / (\rho_s \beta_s C_s + \rho_g \beta_g C_g),$$

где  $W_s = (U - U_{mf}) (1 - \varepsilon_{mf}) \alpha$ ,  $C_s$ ,  $C_g$  – теплоемкости частиц и газа.

Установлено, что одним из важных механизмов перемешивания газа в неоднородном псевдооживленном слое является механизм коалесценции пузырей, который ранее в математических моделях псевдооживленного слоя не учитывался. Авторами предложена новая статистическая модель химического реактора с псевдооживленным слоем, основанная на введении функции распределения ( $f$ ) пузырей по параметрам – объемам пузырей ( $V$ ), парциальным объемам реагентов ( $x_i$ ), температуре ( $T$ ). В рамках этой модели газовые пузыри могут быть, в общем случае, разного размера, иметь различную концентрацию и температуру. Поднимаясь в слое, они могут сливаться и разрушаться, интенсифицируя тем самым процесс перемешивания газа. Между пузырями и плотной фазой существует газообмен, интенсивность которого зависит от размеров и концентрации пузырей. Основное уравнение предлагаемой модели отражает баланс пузырей в слое:

$$\frac{\partial(U_b f)}{\partial z} + \frac{\partial(\dot{V} f)}{\partial V} + \frac{\partial(\dot{T} f)}{\partial T} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial(\dot{x}_i f)}{x_i} = h^+ + h^-$$

где  $z$  – высота,  $h^+$ ,  $h^-$  – функции источников и стоков пузырей рассматриваемого вида, обусловленных коалесценцией.

Данное уравнение дополняется уравнениями баланса реагирующих веществ. Особенности подачи реагентов учитываются путем задания соответствующей функции распределения пузырей в основании слоя.

Уравнения модели позволяют определить функцию распределения пузырей или моменты этой функции, являющиеся характеристиками перемешивания или конверсии реагирующих веществ.

#### Литература:

1. Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И. Изв. СО АН СССР, серия техн. наук, 1989, № 4, с.88-95.
2. Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И., Изв. СО АН СССР, серия техн. наук, 1990, № 2, с.17-24.
3. Бурдуков А.П., Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И. Горение органического топлива. Материалы 5-ой Всесоюзной конференции, Новосибирск: ИТ СО АН СССР, 1985, с.81-85.
4. Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И. «Статистическая модель неоднородного псевдооживленного слоя». Препринт. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1990, 55 с.

## 5.12. ИСТЕЧЕНИЕ ЗЕРНИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ОТВЕРСТИЯ

*д.т.н. Кувшинов Г.Г.*

Задача о свободном истечении зернистого материала из одиночного отверстия является классической задачей о песочных часах. Вместе с тем сложившиеся физические представления о механизме этого процесса и его теория отсутствуют. Еще менее изученным является вопрос истечения дисперсного материала из одиночного отверстия при наличии противотока газа. В последнем случае, кроме скорости истечения зернистого материала из отверстия, интерес представляет также критическая скорость газа в отверстии ( $W_{oc}$ ), при которой истечение зернистого материала прекращается.

В работах автора разработана элементарная теория истечения зернистого материала из отверстия, основанная на гипотезе о существовании над отверстием динамического разгружающего свода частиц и предположении о том, что скорость истечения зернистого материала определяется скоростью их выхода из свода. На основе рассмотрения баланса сил, действующих на частицу в динамическом своде (тяжести, взаимодействия частиц в своде между собой и трения со стороны газа), получено не содержащее эмпирических коэффициентов соотношение для расчета скорости истечения зернистого материала из отверстия ( $j$ ) в виде:

$$j = k \rho_s S_o \sqrt{\frac{(\pi d_s^3 \rho_s g - 6 F_g) d_o}{\pi d_s^3 \rho_s} \left(1 - \frac{d_s}{d_o}\right)^5},$$

где  $\rho_s$  – плотность частиц,  $d_s$ ,  $d_o$  – диаметр частицы и отверстия,  $S_o$  – площадь отверстия,  $k$  – вычисляемый коэффициент ( $k = 0,49-0,61$ ),  $F_g$  – сила, действующая на частицу со стороны газа (зависит от скорости газа в отверстии ( $W_o$ ) и определяется на основе уравнения Эргана).

Соотношение для критической скорости газа, при которой истечение частиц из отверстия прекращается, получается из приведенного выше соотношения при  $j=0$ :

$$W_{oc} = \frac{4Ar v_g / d_s}{\frac{150(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} + \left( \left( \frac{150(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \right)^2 + 4Ar \frac{1.75}{\varepsilon^3} \right)^{1/2}},$$

где  $Ar = d_s \rho_s g / (\rho_g v_g^2)$  – число Архимеда,  $\varepsilon$  – порозность свода.

Рассмотренные соотношения хорошо согласуются с экспериментальными данными как для случая чисто гравитационного истечения, так и при наличии потока газа в отверстии.

Полученные результаты имеют фундаментальное значение. Развитые представления о механизме истечения зернистого материала из отверстия и полученные формулы позволили впоследствии получить эффективные теоретические решения ряда прикладных задач, таких как

- транспорт зернистого материала через систему отверстий (решетку) в отсутствие и при наличии противотока газа;
- циркуляция дисперсного материала через секционирующий элемент в псевдооживленном слое;
- теплоперенос и распределение температур в секционированном псевдооживленном слое.

#### Литература:

1. Kuvshinov G.G. PARTEC'95, 3<sup>rd</sup> European Symp. «Storage and Flow of Particulate Solids», Nuremberg, Germany. Proceed., 1995, p.359-364.
2. Кувшинов Г.Г. ЖПМТФ, 1995, т.36, № 6, с.85-93.
3. Кувшинов Г.Г. ЖПМТФ, 1996, т.37, № 1, с.165-174.
4. Кувшинов Г.Г. «Транспорт зернистого материала в элементах аппаратов с плотным и псевдооживленным слоем». Препринт. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1991, 67 с.

### 5.13. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕПЛООБМЕННИКИ – НОВЫЙ ТИП ТРУБЧАТЫХ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СИЛЬНОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

*д.т.н. Кириллов В.А., к.х.н. Кузин Н.А.,  
к.х.н. Данилова М.М., к.т.н. Шигаров А.Б.*

В настоящее время для реализации сильноэкзотермических реакций применяется способ их проведения в трубчатых реакторах с внутритрубчатый расположением зерен катализатора и внешним течением хладагента. Однако, при проведении

сильноэкзотермических реакций (адиабатический разогрев 1000-2000 градусов) в таких реакторах из-за сравнительно низкой радиальной теплопроводности зернистого слоя и дополнительного теплового сопротивления в пристенной области трубки невозможно обеспечить изотермичность по радиусу трубки при отсутствии «горячих» пятен по ее оси.

В силу этих обстоятельств проведение сильноэкзотермических реакций в традиционном трубчатом реакторе может быть затруднено или вообще невозможно.

Для решения данной проблемы необходимо:

- создание новых типов катализаторов, сочетающих тепловыделение и теплоотвод без их пространственной разделенности;
- создание устройств, в которых катализатор является элементом конструкции реактора.

Для осуществления указанных фундаментальных принципов мы предлагаем новый тип трубчатого аппарата на базе каталитических теплообменных трубок. Этот реактор состоит из трубок, внутри которых движется теплоноситель, а на их внешней поверхности расположен каталитически активный слой определенной толщины. В каталитическом слое протекает химическая реакция с выделением тепла. Реакционная смесь движется в межтрубном пространстве, обтекая трубки снаружи в поперечном направлении и проникая за счет диффузии внутрь каталитического слоя. Выделяющееся в результате реакции тепло отводится в радиальном направлении к внутренней части теплообменной трубки. Для обеспечения высокой теплопроводности каталитического слоя предлагаем использовать теплопроводный порометаллический носитель, получаемый спеканием металлического порошка.

Как следует из результатов наших исследований, наряду с хорошей теплопроводностью при создании каталитического слоя необходимо формирование определенной пористой структуры, обеспечивающей транспорт вещества к внутренней поверхности катализатора. Мы предлагаем для этого слой катализатора либо непосредственно спекать с теплообменной трубкой, либо наносить на металлическую гофрированную ленту, которая наматывается на трубку и спекается с нею.

Первый способ формирования каталитического слоя предпочтительнее использовать в случае реакций с очень большой теплонапряженностью единицы объема каталитического слоя. Второй способ выгоднее применять при умеренной теплонапряженности, когда важно увеличить поверхность катализатора на единичной длине трубки. При этом проницаемость слоя обеспечивается его бидисперсной структурой, поскольку гофрированная лента образует достаточно широкие каналы (макропоры), по которым реакционная смесь получает свободный доступ ко всей внешней поверхности. Достаточно малая толщина ленты обеспечивает высокую степень использования ее внутренней поверхности.

Переход к новому типу реактора наряду с решением проблемы теплосъема и создания устойчивой работы реактора обеспечивает и повышение производительности единицы реакторного объема.

Из сравнительного анализа процессов в каталитическом теплообменнике и устойчивости в обычном трубчатом аппарате нами получено, что соотношение производительностей двух аппаратов

$$\eta = \frac{\Delta T_2}{\Delta T} \frac{\lambda_3}{\lambda} \frac{N_2}{N} \frac{1 - \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 - \left[1 - \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2\right]}$$

Здесь:  $\Delta T_2$ ,  $\lambda_3$ ,  $N_2$  – перепад температур на каталитическом слое, его теплопроводность и число трубок, соответственно (для трубки каталитического теплообменника).  $\Delta T$ ,  $\lambda$ ,  $N$  – то же, но для трубчатого реактора;  $R_1$  – радиус каталитической трубки с нанесенным катализатором;  $R_2$  – радиус трубки, на внешнюю поверхность которой нанесен катализатор.

Таким образом, при одинаковых  $\Delta T = \Delta T_2$  увеличение производительности может быть достигнуто за счет увеличения теплопроводности  $\lambda_3$ , увеличения числа трубок  $N_2$  и подбора соотношения между размерами. Оценки показывают, что увеличение производительности может быть в 10-100 раз. Физический смысл данного результата достаточно простой – для обеспечения необходимого перепада температур в условиях лучшего теплосъема в зону реакции необходимо подавать больше реагирующего вещества, чем при худшем теплосъеме.

Если процесс на каталитической теплообменной трубке реализуется в области внешней диффузии, то подбором коэффициентов теплообмена, теплопроводностей и геометрических размеров можно получить условие, когда в области внешней диффузии температура поверхности каталитического слоя ( $T_3$ ) будет близка к температуре хладагента ( $T_2$ ).

$$T_3 = T_2 + \Delta T_{\text{ад}} \frac{\alpha_1 R_1}{\lambda_3} \ln \frac{R_1}{R_3}$$

Здесь:  $\Delta T_{\text{ад}}$  – адиабатический разогрев,  $\alpha_1$  – коэффициент теплообмена потока с поверхностью катализатора.

Таким образом, применение каталитических теплообменников для реализации процессов в области внешней диффузии позволяет проводить процессы при более низких температурах, чем адиабатический разогрев, либо при заданной оптимальной температуре. Это качество аппаратов нового типа может оказаться весьма полезным для избирательных реакций, а также для реакций, сопровождающихся снижением активности катализатора вследствие его дезактивации при высоких температурах.

Изложенные принципы создания новых типов катализаторов и каталитических теплообменников на их основе мы проверяли на реакциях гидрирования бензола, нитробензола, окисления водорода ( $\Delta T_{\text{ад}} = 1500$  град).

**Литература:**

1. Кириллов В.А., Кузин Н.А., Кузьмин В.А., Куликов А.В., Шигаров А.Б. Хим. пром., 1994, № 5, с.332-336.
2. Кириллов В.А., Кузин Н.А., Шигаров А.Б., Данилова М.М., Дробышев В.И. Теорет. основы хим. техн., 1997 (в печати).

**5.14. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ОЛЕФИНОВ НА НАНЕСЁННЫХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ  
ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

*к.т.н Скоморохов В.Б., д.т.н Кириллов В.А., д.х.н Захаров В.А.*

Одним из наиболее многотоннажных каталитических процессов является процесс полимеризации олефинов на высокоактивных титанмагниевого катализаторах, в связи с чем его детальное изучение приобретает большое значение. Особенность процесса полимеризации заключается в том, что зерно катализатора (макрочастица), состоящее из мелких фрагментов (микрочастиц), с началом полимеризации под действием образующегося полимера разламывается и образует полимерную макрочастицу, содержащую внутри себя микрочастицы катализатора. На поверхности этих микрочастиц продолжается полимеризация, причём рост цепи протекает путём внедрения олефина по активной связи титан-алкил. Таким образом, процесс полимеризации, вследствие непрерывного увеличения размеров макрочастицы, является нестационарным на протяжении всего времени его протекания. В случае суспензионной полимеризации, на поверхности катализатора, одновременно с полимеризацией происходит процесс активизации потенциальных активных центров в результате взаимодействия четырёххлористого титана с металлоорганическим сокатализатором. Таким образом, полимеризация включает в себя следующие основные стадии физических и химических процессов:

1. Диффузия мономера к поверхности микрочастицы катализатора через поры макрочастицы и сплошной полимер, обволакивающий микрочастицу.
2. Образование активных центров.
3. Реакция роста полимерной цепи, имеющая первый порядок и описываемая уравнением:

$$R = k_p C_p C_m, \quad (1)$$

где  $R$  – скорость реакции,  $k_p$  – константа скорости роста цепи,  $C_p$  – концентрация активных центров,  $C_m$  – концентрация мономера на поверхности микрочастицы.

4. Разнообразные реакции ограничения роста полимерной цепи, после которых активный центр способен регенерироваться в активное состояние.
5. Реакция необратимой дезактивации активных центров (например, при дополнительном взаимодействии с алюминийорганическим соединением, с

продуктами взаимодействия алюминийорганики, с донорной добавкой или с полярными микропримесями (вода, кислород).

Нестационарный характер процесса затрудняет анализ влияния каждой из этих стадий на скорость полимеризации, а следовательно, и разработку катализаторов с заранее заданными характеристиками, обеспечивающими необходимые свойства полимера. Поэтому основным способом получения информации о процессе является сочетание натуральных физико-химических и численных экспериментов на основе математических моделей.

Для описания процессов на полимерной частице и скорости формирования активных центров нами разработана математическая модель, состоящая из дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих диффузию мономера в макро- и микрочастицах катализатора.

Уравнение диффузии мономера в макрочастице:

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = \frac{1}{r_l^2} \frac{\partial}{\partial r_l} \left( D_l r_l^2 \frac{\partial C_l}{\partial r_l} \right) - R_{v_l}(t, r_l) \quad (2)$$

Уравнение диффузии мономера в микрочастице:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_s r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3)$$

Граничные условия:

$$r_l = 0, \frac{\partial C_l}{\partial r_l} = 0; r_l = R_{poly}, C_l = C_b, r = R_c, D_s \frac{\partial C}{\partial r} = R/A_{cat}; r = R_p, C = C_l(r_l)$$

$R_{v_l}(t, r_l)$ , моль·см<sup>-3</sup> – объёмное потребление мономера в макрочастице;  $D_b, D_c$ , см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> – эффективные коэффициенты диффузии в макро- и микрочастице;  $R_{poly}, R_p, R_c$ , см – радиус растущих макро- и микрочастиц и радиус микрочастицы катализатора, соответственно;  $C_l(t, r_l), C$ , моль·см<sup>-3</sup> – концентрация мономера в макро- и микрочастицах;  $A_{cat}$ , см<sup>2</sup> – площадь поверхности микрочастицы катализатора.

В модель входит также система четырёх обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих кинетику формирования и дезактивации активных центров.

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_d(\alpha - \theta_1) \quad (4)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_i(1 - \alpha + \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \quad (5)$$

$$\frac{d\theta_3}{dt} = k_n(1 - \alpha + \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \quad (6)$$

$$\frac{d\theta_4}{dt} = k_{des}(\theta_4 - \theta_2) \quad (7)$$

Начальные условия: при  $t=0$ ;  $\theta_i=0$ ,  $i=1-4$ , где  $\theta_i$  – доля комплексов  $TiCl_4$  в соответствующем состоянии. Концентрация активных центров в текущий момент времени равна  $\theta_2$ .

Проведенные эксперименты на высокоактивных титан-магниевого катализаторах и численный анализ по математической модели позволили получить следующие результаты:

6. Показано, что диффузионное сопротивление в макрочастице катализатора снижается по мере увеличения её размеров в результате роста полимерной массы.
7. Определено, что начальное ускорение полимеризации этилена при суспензионной полимеризации обусловлено, в основном, скоростью формирования активных центров. Эффект увеличения скорости полимеризации за счёт снижения диффузионного сопротивления наблюдается лишь в первые несколько минут процесса, в то время как увеличение скорости по мере формирования активных центров может продолжаться десятки минут.
8. Разработана методика определения эффективного коэффициента диффузии в макрочастице полимера на основе прямых экспериментальных данных по различию средней молекулярной массы для частиц различных размеров.
9. Уточнена структура полимерной частицы, доказана её бидисперсность. Так, макрочастица диаметром 200-300 мкм состоит из субчастиц диаметром 15-40 мкм и микрочастиц диаметром около 0,5 мкм.
10. Показано, что приведенная выше математическая модель полимеризации удовлетворительно описывает экспериментальные данные для широкого спектра катализаторов полимеризации этилена при варьировании условий проведения эксперимента в широких пределах (изменение температуры реакции, концентрации мономера, последовательности ввода сокатализатора и мономера в реакционную зону).

#### Литература:

1. Скоморохов В.Б., Захаров В.А., Кириллов В.А., Сергеев С.А. Кинетика и катализ, 1994, т.35, № 3, с.464-471.
2. Skomorokhov V.B., Zakharov V.A., Kirillov V.A. Macromol. Chem. Phys., 1996, v.197, p.1615-1631.
3. Скоморохов В.Б., Захаров В.А., Букатов Г.Д. и др. Высокомолекулярное соединение А, 1987, т.29, № 4, с.882-887.
4. Скоморохов В.Б., Захаров В.А., Кириллов В.А. Высокомолекулярное соединение А, 1993, т.35, № 7, с.777-781.

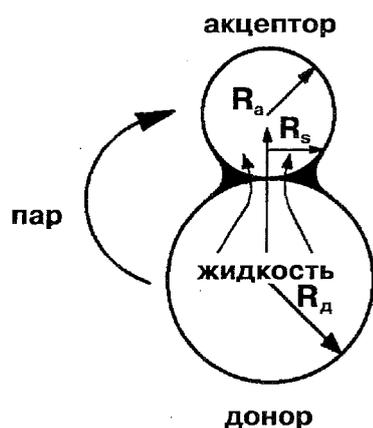
### 5.15. МЕХАНИЗМ КОНТАКТНОГО ВЛАГОПЕРЕНОСА

*к.т.н. Языков Н.А., к.х.н. Симонов А.Д.*

Явление перераспределения влаги при контакте пористых тел сопровождается процессами сушки и пропитки материалов. При контакте двух пористых тел с различной влажностью происходит перенос влаги из влажного (донора) в более сухой (акцептор).

Перенос влаги осуществляется в виде объемной жидкости (жидкофазный перенос) под действием перепада капиллярных давлений между донором и акцептором и в виде пара (газофазный перенос) под действием перепада парциальных давлений паров жидкости (рис.). Скорость переноса влаги в виде жидкости на несколько порядков превышает скорость переноса пара. Отсюда время достижения равновесного влагосодержания для высоковлажных материалов очень мало, и поэтому при расчете процессов сушки и пропитки механизм и скорость контактного влагопереноса не учитываются.

Детальное изучение явления капиллярного переноса при контакте двух пористых тел с различной влажностью показало, что перенос влаги в виде жидкости протекает



через зону контакта с радиусом  $R_s$ , представляющую мениск жидкости, образующийся в месте контакта донора и акцептора (рис.). Величина зоны контакта зависит от пористой структуры донора и геометрических размеров контактирующих тел. При этом, процесс переноса в виде жидкости протекает при влагосодержаниях донора выше определенного критического  $U_{кр}$ , величина которого зависит от пористой структуры контактирующих тел и их весового соотношения. При достижении влагосодержания в доноре  $U_{кр}$  жидкофазный перенос прекращается, и перенос влаги осуществляется только

через газовую фазу. В случае деформируемого пористого донора процесс массопереноса осложнен постоянным изменением его геометрических размеров. Обнаружено, что при контакте деформируемого донора с акцептором существуют две характерные области жидкофазного переноса: область I, в которой доля жидкофазного переноса намного выше газофазного, завершающаяся резким падением доли жидкостного переноса в области влагосодержаний донора, соответствующих поведению жестких систем, и область II, в которой, в отличие от жестких систем, жидкофазный перенос не прекращается в результате постоянного уменьшения размеров донора, но его доля значительно меньше, чем в области I. Показано, что изменение размеров деформируемого донора в процессе массообмена под действием возникающих капиллярных сил может быть описано уравнением типа Бингама-Шведова.

#### Литература:

1. Yazykov N.A., Simonov A.D., Ermolaev V.K., Yudanov V.F. React. Kinet. Catal. Lett., 1991, v.43, № 2, p.565.
2. Языков Н.А., Симонов А.Д., Фенелонов В.Б. Теор. осн. хим. техн., 1997, т.31, № 4, с.409-415.
3. Языков Н.А. Закономерности массопереноса в процессе адсорбционно-контактной сушки материалов. Канд. дисс., Новосибирск, ИК СО РАН, 1995.

# СОДЕРЖАНИЕ

|  |          |
|--|----------|
| ПРЕДИСЛОВИЕ .....  | 3        |
| <b>ГЛАВА 1. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО,<br/>ГОМОГЕННОГО И ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА .....</b>  | <b>5</b> |
| 1.1. Боресков Г.К.<br>Механизмы реакций гетерогенно-каталитического окисления и проблемы<br>предвидения каталитического действия .....   | 5        |
| 1.2. Собянин В.А.<br>Катализ монокристаллами платины: окисление водорода и изотопный<br>обмен кислорода .....  | 8        |
| 1.3. Панов Г.И.<br>Окислительные реакции монооксигеназного типа на цеолитных катализаторах .....   | 9        |
| 1.4. Хасин А.В.<br>Обоснование стадийных окислительно-восстановительных механизмов<br>каталитических реакций окисления этилена на серебре<br>и синтеза аммиака на железе ..... | 11       |
| 1.5. Бальжинимаев Б.С., Лапина О.Б., Мастихин В.М., Симонова Л.Г.<br>Каталитическое окисление SO <sub>2</sub> на ванадиевых катализаторах .....                                | 12       |
| 1.6. Андрушкевич Т.В., Попова Г.Я., Бондарева В.М.<br>Механизмы реакций и принципы подбора катализаторов селективного<br>окисления альдегидов в карбоновые кислоты .....       | 15       |
| 1.7. Замараев К.И., Талзи Е.П., Бабушкин Д.Э.<br>Строение и реакционная способность ключевых интермедиатов гомогенного<br>каталитического окисления и полимеризации .....      | 17       |
| 1.8. Боронин А.И., Елохин В.И.<br>Динамика поверхностных процессов на атомно-молекулярном уровне<br>в реакции окисления СО на иридии .....                                     | 19       |
| 1.9. Городецкий В.В.<br>Природа химических волн в реакциях окисления СО и Н <sub>2</sub> на поверхности платины .....  | 21       |
| 1.10. Городецкий В.В., Смирнов М.Ю., Землянов Д.Ю.<br>Новые подходы в химии интермедиатов каталитических реакций на платине .....  | 24       |
| 1.11. Исмагилов З.Р.<br>Механизм гетерогенно-гомогенных реакций полного окисления<br>на твердых катализаторах .....  | 27       |
| 1.12. Исмагилов З.Р.<br>Реакционная способность и механизм глубокого каталитического окисления спиртов ....  | 30       |
| 1.13. Поповский В.В.<br>Концепция энергий связи в проблеме предвидения каталитического действия .....  | 31       |
| 1.14. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А.<br>Механизм глубокого каталитического окисления азотсодержащих<br>органических соединений .....   | 33       |

|   |    |
|---|----|
| 1.15. Юрьева Т.М., Плясова Л.М.<br>Механизм синтеза метанола на медноцинковом катализаторе .....  | 35 |
| 1.16. Молчанов В.В., Буянов Р.А.<br>Влияние механохимической активации на каталитическую активность<br>и каталитические свойства твердых веществ .....  | 36 |
| 1.17. Цырульников П.Г.<br>Эффект термоактивации в оксидной алюмомарганцевой системе .....   | 39 |
| 1.18. Савченко В.И.<br>Адсорбция кислорода и реакция окисления СО на монокристаллах<br>металлов VIII группы .....   | 41 |
| 1.19. Буянов Р.А., Молчанов В.В.<br>Об универсальности действия стадийного механизма гомолитического<br>каталитического замещения .....   | 44 |
| 1.20. Кузнецова Н.И., Кузнецова Л.И., Лихолобов В.А.<br>Катализаторы на основе Pt и Pd для процессов селективного окисления<br>углеводородов газовой смесью O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....                            | 45 |
| 1.21. Кундо Н.Н., Коваленко О.Н.<br>Закономерности катализа глубокого окисления органических веществ<br>в присутствии соединений серы .....   | 48 |
| 1.22. Замараев К.И., Пармон В.Н., Аристов Ю.И.<br>Туннельные процессы переноса электрона на поверхности и в объеме<br>дисперсных оксидов .....  | 49 |
| 1.23. Лымарь С.В., Храмов М.И., Пармон В.Н.<br>Структурно–организованные молекулярные фотокаталитические системы .....  | 51 |
| 1.24. Савинова Е.Р., Савинов Е.Н., Пармон В.Н.<br>Катализ восстановления воды до водорода наночастицами металлов .....  | 54 |
| 1.25. Соколовский В.Д., Овсицер О.Ю.<br>Селективное окисление легких алканов .....  | 56 |
| 1.26. Савинов Е.Н., Груздков Ю.А., Пармон В.Н.<br>Новый способ повышения активности фотокатализаторов<br>полупроводниковой природы .....  | 59 |
| 1.27. Савинов Е.Н., Пармон В.Н., Замараев К.И.<br>Новая реакция выделения водорода дважды восстановленной формой<br>кремневольфрамовой гетерополиоксидной кислоты H <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] ..... | 60 |
| 1.28. Замараев К. И., Степанов А.Г., Лузгин М.В.<br>ЯМР спектроскопия твердого тела в исследовании каталитических<br>превращений углеводородов на цеолитах .....  | 61 |
| 1.29. Ионе К.Г.<br>Цеолитный катализ в основном органическом синтезе .....  | 63 |
| 1.30. Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Жидомиров Г.М., Пармон В.Н.<br>Катализаторы окисления воды до кислорода .....   | 67 |
| 1.31. Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И.<br>Применение принципов гомогенного катализа в исследованиях<br>фундаментальных проблем гетерогенного катализа .....   | 69 |

|  |     |
|--|-----|
| 1.32. Симагина В.И., Мاستихин В.М., Лихолобов В.А.<br>Композиции “гидрид щелочного металла – соединение переходного металла”;<br>синтез и каталитические свойства .....  | 72  |
| 1.33. Мороз Б.Л., Лихолобов В.А.<br>Дизайн гетерометаллических активных центров твердых катализаторов:<br>палладий-кобальтовые комплексы, закрепленные на фосфинированном<br>силикагеле, как катализаторы гидроформилирования олефинов ..... | 74  |
| 1.34. Бекк И.Э., Гусевская Е.В., Кузнецова Н.И., Лихолобов В.А.<br>Окисление олефинов комплексами палладия (II) с кислородсодержащими<br>окислителями: исследование механизма реакции .....  | 77  |
| 1.35. Бекк И.Э., Головин А.В., Гусевская Е.В., Лихолобов В.А.<br>Окисление циклоолефинов нитрокомплексами палладия (II): исследование<br>механизма скелетных перегруппировок .....   | 80  |
| 1.36. Собянин В.А., Беляев В.Д.<br>Газофазный электрокатализ на твердых электролитах: окислительные<br>превращения метана .....  | 83  |
| 1.37. Собянин В.А., Беляев В.Д.<br>Электрохимическое промотирование каталитической активности металлов .....   | 84  |
| 1.38. Савинова Е.Р.<br>Выяснение строения границы раздела серебряный электрод/электролит .....   | 86  |
| 1.39. Паукштис Е.А.<br>От количественного измерения кислотности к предвидению<br>каталитического действия .....  | 88  |
| 1.40. Буянов Р.А., Чесноков В.В.<br>Открытие и изучение механизма “карбидного цикла” каталитического<br>разложения углеводородов и образования углеродных композитов .....   | 91  |
| 1.41. Боронин А.И., Квон Р.И., Буянов Р.А., Чесноков В.В.<br>Механизм разложения этилена и природа высокотемпературных<br>углеродных отложений на платине .....  | 93  |
| 1.42. Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А.<br>Природа селективного действия катализаторов металл–нитевидный<br>углерод в реакциях гидрирования .....  | 96  |
| 1.43. Криворучко О.П., Зайковский В.И.<br>Новое явление образования жидких металлуглеродных интермедиатов при<br>низкотемпературной (600-700°C) каталитической графитизации аморфного<br>углерода металлами подгруппы железа .....           | 97  |
| 1.44. Васильева Н.А., Буянов Р.А.<br>Развитие теории гетерогенно-гомогенных радикально-цепных процессов<br>с участием катализаторов .....  | 98  |
| 1.45. Головин А.В., Буянов Р.А.<br>Новые представления о магнитном механизме гетерогенного каталитического<br>процесса орто–пара–конверсии водорода .....  | 101 |
| 1.46. Дуплякин В.К., Альт Л.Я., Доронин В.П., Киреева Т.В.<br>Молекулярный дизайн предшественника активного компонента<br>в нанесенных катализаторах .....   | 102 |

|   |     |
|---|-----|
| 1.47. Боронин А.И., Квон Р.И.<br>Акустическое возбуждение в катализе .....  | 104 |
| 1.48. Толстикова А.Г., Карпышев Н.Н., Толстикова О.В.<br>Каталитические превращения непредельных моно- и дисахаридов как основа<br>энантиоспецифического синтеза мембранотропных гликофинголипидов,<br>их конъюгатов с заданной биологической активностью ..... | 106 |
| 1.49. Буянов Р.А.<br>Классификация явлений дезактивации катализаторов .....   | 109 |
| 1.50. Матвеев К.И., Кузнецова Л.И., Максимовская Р.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф.<br>Научное направление "Катализ гетерополикислотами".<br>Исследование свойств и методы регулирования каталитической активности .....  | 110 |
| 1.51. Кузнецова Л.И., Максимовская Р.И., Матвеев К.И.<br>Механизмы редокс-превращений Р-W-V и Р-Мо-V гетерополианионов<br>в каталитических реакциях .....   | 114 |
| 1.52. Садыков В.А.<br>Реальная структура оксидов переходных металлов и структурная<br>чувствительность реакций каталитического окисления .....  | 115 |
| 1.53. Ермаков Ю.И., Захаров В.А.<br>Развитие концепции о формировании активных центров нанесенных катализаторов<br>полимеризации как поверхностных металлоорганических соединений .....   | 118 |
| 1.54. Ермаков Ю.И., Букатов Г.Д., Захаров В.А.<br>Развитие представлений о механизме формирования частицы полимера<br>на твердых катализаторах .....  | 120 |
| 1.55. Захаров В.А., Ермаков Ю.И., Букатов Г.Д., Захаров И.И.<br>Кинетика и механизм каталитической полимеризации олефинов на основе<br>данных о числе активных центров, константах скоростей отдельных<br>стадий и квантовохимических расчетов .....            | 121 |
| 1.56. Машкина А.В.<br>Принципы подбора катализаторов для реакций органических соединений серы .....   | 123 |
| 1.57. Машкина А.В.<br>Гетерогенно-каталитическое тиолирование спиртов и эфиров .....  | 125 |
| 1.58. Кулишкин Н.Т., Машкина А.В.<br>Сероустойчивость металлических катализаторов гидрирования .....  | 127 |
| 1.59. Машкина А.В., Авдеева Л.Б., Маковеев П.С.<br>Парциальное окисление органических сульфидов молекулярным кислородом .....   | 129 |
| 1.60. Сухарева Т.С., Машкина А.В.<br>Гетероциклизация серосодержащих соединений .....   | 131 |
| 1.61. Кундо Н.Н.<br>Катализ окисления сероводорода в растворах .....  | 132 |
| 1.62. Исмагилов З.Р., Арендарский Д.А., Кузнецов В.В.<br>Изучение реакции прямого окисления сероводорода в серу оптическими методами ....   | 135 |
| 1.63. Старцев А.Н.<br>Концертный механизм гидрогенолиза С-S-связи на сульфидных<br>катализаторах гидрообессеривания .....   | 136 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 1.64. | Кочубей Д.И., Старцев А.Н.<br>Структура активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания .....   | 137 |
| 1.65. | Захаров И.И., Старцев А.Н., Жидомиров Г.М., Пармон В.Н.<br>Теория формирования и функционирования активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания .....   | 139 |
| 1.66. | Макаршин Л.Л., Андреев Д.В., Пармон В.Н.<br>Адсорбционные и каталитические явления на поверхности высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и влияние адсорбированных молекул на критические параметры сверхпроводимости ..... | 141 |
| 1.67. | Замараев К.И., Захаренко В.С., Пармон В.Н.<br>Фотокатализ и фотоадсорбция на тропосферных аэрозолях .....  | 144 |
| 1.68. | Музыкантов В.С.<br>Изотопная кинетика и атомно–молекулярные механизмы каталитических реакций .....   | 146 |

## **ГЛАВА 2. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ .....**

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 2.1.  | Буянов Р.А.<br>Научные основы приготовления и технологии катализаторов .....  | 151 |
| 2.2.  | Буянов Р.А., Криворучко О.П.<br>Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов по “механизму ориентированного наращивания” .....  | 153 |
| 2.3.  | Криворучко О.П., Буянов Р.А., Федотов М.А., Тарабан Е.А.<br>Теория образования и эволюции при старении аморфных малорастворимых гидроксидов .....   | 155 |
| 2.4.  | Старцев А.Н., Кузнецов Б.Н., Ермаков Ю.И.<br>Закрепленные на носителях металлокомплексы Mo, W и Re – новый класс высокоэффективных катализаторов метатезиса олефинов .....                  | 157 |
| 2.5.  | Старцев А.Н., Кузнецов Б.Н., Ермаков Ю.И.<br>Синтез и свойства нанокластеров металлов VIII группы на поверхности оксидных и углеродных носителей .....                                      | 158 |
| 2.6.  | Симонов П.А., Романенко А.В., Лихолобов В.А.<br>Электрохимические аспекты формирования палладиевых катализаторов на углеродных носителях .....  | 159 |
| 2.7.  | Семиколенов В.А., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И.<br>Синтез комплексов палладия с органическими лигандами, закрепленными на поверхности силикагеля, и изучение их каталитических свойств ..... | 162 |
| 2.8.  | Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А.<br>Структура полиядерных гидроксокомплексов палладия (II) и продуктов их адсорбции углеродными материалами .....  | 163 |
| 2.9.  | Кузнецов В.Л.<br>Нанесенные катализаторы, полученные с использованием карбониллов переходных металлов .....   | 165 |
| 2.10. | Романников В.Н., Фенелонов В.Б.<br>Новый класс катализаторов и носителей – самоорганизующиеся мезофазы с мезопористой структурой .....  | 167 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 2.11. | Кузнецов В.Л.<br>Формирование фуллереноподобных форм углерода при отжиге алмазов .....   | 168 |
| 2.12. | Семиколенов В.А., Плаксин Г.В.<br>Формирование структуры пористых композиционных углеродных носителей типа сибунит .....   | 170 |
| 2.13. | Максимовская Р.И., Федотов М.А.<br>Состав и состояние РМoV и РWV гетерополикислот в водных растворах по данным многоядерной ЯМР спектроскопии .....                    | 171 |
| 2.14. | Захаров В.А.<br>Процессы формирования, состав и механизм действия нанесенных циглеровских катализаторов полимеризации олефинов .....                                   | 173 |
| 2.15. | Юрьева Т.М., Плясова Л.М.<br>Катализ анионно-модифицированными оксидами .....  | 175 |
| 2.16. | Ильнич О.М.<br>Полифениленоксиды – полимерные молекулярные сита в мембранном газоразделении: свободный объем, структурные релаксации и механизм транспорта газов ..... | 177 |
| 2.17. | Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., Ушаков В.А.<br>Механизм действия модифицирующих катионов на свойства $Al_2O_3$ .....                                    | 178 |
| 2.18. | Буянов Р.А., Золотовский Б.П., Криворучко О.П.<br>Термохимическая активация кристаллических соединений .....   | 181 |
| 2.19. | Золотовский Б.П., Буянов Р.А., Криворучко О.П.<br>$\pi-Al_2O_3$ – новая модификация оксида алюминия .....  | 182 |
| 2.20. | Пахомов Н.А., Буянов Р.А.<br>Физико-химические основы приготовления нанесенных биметаллических катализаторов дегидрирования низших парафинов .....                     | 183 |
| 2.21. | Жейвот В.И.<br>Углеродные сорбенты: исследование свойств и систематизация .....  | 185 |
| 2.22. | Токтарев А.В., Ионе К.Г.<br>Закономерности кристаллизации цеолитных фаз .....  | 187 |
| 2.23. | Аристов Ю.И.<br>Электролиты в нанопорах: размерные эффекты, квази-ионные жидкости, селективные сорбенты воды .....   | 188 |
| 2.24. | Дзисько В.А.<br>Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов .....  | 190 |

### **ГЛАВА 3. МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ .....**

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 3.1. | Кочубей Д.И.<br>Использование комплекса методов для исследования высокодисперсных катализаторов ..... | 193 |
| 3.2. | Бобров Н.Н.<br>Развитие методов испытаний каталитических свойств .....                                | 195 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 3.3.  | Бобров Н.Н.<br>Разработка усовершенствованных методов и технических средств<br>для контроля каталитических свойств .....                                      | 197 |
| 3.4.  | Бобров Н.Н.<br>Разработка адсорбционных методов и приборов .....  | 199 |
| 3.5.  | Кузнецов В.Л.<br>Основные направления работ в области программно-информационного<br>обеспечения в ИК СО РАН .....   | 201 |
| 3.6.  | Бальжинимаев Б.С.<br>Динамический подход к изучению катализа: эксперимент и моделирование .....   | 204 |
| 3.7.  | Плясова Л.М.<br>Методы рентгенографии и электронной микроскопии в катализе .....  | 207 |
| 3.8.  | Мороз Э.М.<br>Развитие рентгенографического метода радиальных функций распределения<br>для исследования высокодисперсных систем .....                         | 208 |
| 3.9.  | Кригер Т.А., Плясова Л.М.<br>Метод высокотемпературной рентгенографии <i>in situ</i> для исследования<br>катализаторов .....                                  | 210 |
| 3.10. | Кустова Г.Н., Юрченко Э.Н.<br>Постановка метода исследования дефектности кристаллов твердых<br>катализаторов с помощью колебательной спектроскопии .....      | 212 |
| 3.11. | Кочубей Д.И.<br>Применение EXAFS – спектроскопии к исследованию катализаторов .....   | 215 |
| 3.12. | Малахов В.В.<br>Стехиография и стехиографические методы химического анализа .....   | 216 |
| 3.13. | Аристов Ю.И.<br>Фрактальные модели в гетерогенной кинетике .....  | 218 |
| 3.14. | Замараев К.И., Мاستихин В.М., Лапина О.Б.<br>Спектроскопия ядерного магнитного резонанса в гетерогенном катализе .....  | 220 |
| 3.15. | Федотов М.А.<br>Развитие метода ЯМР для изучения комплексов металлов группы платины .....   | 223 |
| 3.16. | Федотов М.А., Максимовская Р.И.<br>Методология ЯМР тяжелых ядер для изучения строения и свойств<br>гетерополисоединений V(V), Mo(VI), W(VI) в растворах ..... | 225 |
| 3.17. | Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н.<br>Новый класс спектров магнитного резонанса в дисперсных системах .....  | 227 |

#### **ГЛАВА 4. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА И СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ .....**

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 4.1. | Плахутин Б.Н.<br>Теория самосогласованного поля для систем с открытыми электронными<br>оболочками высокой симметрии ..... | 229 |
|------|---|-----|

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 4.2.  | Плахутин Б.Н.<br>Теория инвариантов для молекулярных структур высокой симметрии<br>с открытыми электронными оболочками .....  | 231 |
| 4.3.  | Тапилин В.М.<br>Модифицированные уравнения сильной связи в теории электронной<br>структуры дефектных поверхностей кристаллов .....  | 232 |
| 4.4.  | Авдеев В.И., Жидомиров Г.М.<br>Теоретический анализ окислительного присоединения молекулы<br>метана комплексами Pt(II) и Os(II) .....   | 234 |
| 4.5.  | Жидомиров Г.М., Филатов М.Ю., Зильберберг И.Л.<br>Новый полуэмпирический метод расчета электронной структуры,<br>спектров и реакционной способности каталитических систем .....   | 236 |
| 4.6.  | Жидомиров Г.М., Пельменщиков А.Г., Милов М.А.<br>Молекулярные модели кислотных активных центров алюмосиликатов .....  | 237 |
| 4.7.  | Яковлев А.Л., Жидомиров Г.М.<br>Молекулярные модели электронно-дефицитных кластеров металлов в цеолитах .....   | 239 |
| 4.8.  | Захаров И.И., Захаров В.А., Жидомиров Г.М.<br>Электронный механизм реакций роста и ограничения цепи в<br>полимеризации олефинов на катализаторах Циглера-Натта .....  | 241 |
| 4.9.  | Шубин А.А., Жидомиров Г.М.<br>Программный комплекс для структурно-химической интерпретации<br>спектров магнитного резонанса (ЭПР, ЯМР) на основе модельных<br>расчетов формы спектров .....                                 | 243 |
| 4.10. | Плахутин Б.Н., Жидомиров Г.М.<br>Пакет программ "Спин-гамильтониан" для расчета магнитно-резонансных<br>параметров в комплексах переходных металлов .....   | 246 |
| 4.11. | Володин А.М.<br>Ион-радикальные формы адсорбированного кислорода в фотостимулированных<br>процессах на поверхности дисперсных оксидов .....   | 249 |
| 4.12. | Володин А.М., Жидомиров Г.М.<br>Ион-радикальные интермедиаты в процессах взаимодействия ароматических<br>молекул с поверхностью кислотных катализаторов .....   | 250 |
| 4.13. | Балтахинов В.П.<br>Алгоритм расчета силовых констант многоатомных молекул в<br>естественных координатах .....   | 252 |
| 4.14. | Рузанкин С.Ф., Яковлев А.Л., Жидомиров Г.М.<br>Программный комплекс для расчета электронной структуры, эмиссионных и<br>абсорбционных электронных спектров методом многократного<br>рассеяния в приближении $X\alpha$ ..... | 254 |
| 4.15. | Жданов В.П.<br>Теория элементарных физико-химических процессов<br>на поверхности монокристаллов .....   | 255 |

|  |            |
|--|------------|
| <b>ГЛАВА 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО<br/>МОДЕЛИРОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ<br/>ПРОЦЕССОВ .....</b>   | <b>259</b> |
| 5.1. Слинько М.Г.<br>Математическое моделирование химических реакторов.<br>Этапы развития и результаты .....   | 259        |
| 5.2. Кириллов В.А., Кузин Н.А.<br>Математическое моделирование процессов в реакторах с участием<br>газ-жидкости и твердого неподвижного катализатора .....                             | 263        |
| 5.3. Киселев О.В., Матрос Ю.Ш.<br>Тепловые волны в неподвижном слое катализатора .....   | 265        |
| 5.4. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Бунимович Г.А.<br>Теория осуществления каталитических процессов в режиме<br>движущейся тепловой волны .....   | 268        |
| 5.5. Пармон В.Н., Аристов Ю.И., Танашев Ю.Ю.<br>Термокаталитическое преобразование энергии ионизирующего излучения .....   | 270        |
| 5.6. Пармон В.Н., Аристов Ю.И.<br>Термокаталитическое преобразование солнечной энергии в энергию<br>химических топлив .....  | 272        |
| 5.7. Островский Н.М.<br>Влияние капиллярной конденсации реагентов на каталитические реакции .....  | 274        |
| 5.8. Островский Н.М.<br>Развитие теоретических основ кинетики дезактивации катализаторов .....   | 277        |
| 5.9. Кленов О.П., Матрос Ю.Ш.<br>Закономерности формирования неподвижного слоя катализатора .....  | 279        |
| 5.10. Шеплев В.С., Мещеряков В.Д.<br>Организованный псевдооживленный слой катализатора .....   | 281        |
| 5.11. Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И.<br>Процессы переноса в организованном псевдооживленном слое .....  | 284        |
| 5.12. Кувшинов Г.Г.<br>Истечение зернистого материала из отверстия .....   | 287        |
| 5.13. Кириллов В.А., Кузин Н.А., Данилова М.М., Шигаров А.Б.<br>Каталитические теплообменники – новый тип трубчатых реакторов<br>для осуществления сильноэкзотермических реакций ..... | 288        |
| 5.14. Скоморохов В.Б., Кириллов В.А., Захаров В.А.<br>Математическое моделирование полимеризации олефинов на нанесённых<br>высокоактивных титан-магниевого катализаторах .....         | 291        |
| 5.15. Языков Н.А., Симонов А.Д.<br>Механизм контактного влагопереноса .....  | 293        |

**КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ**  
**Фундаментальные исследования**  
**Института катализа им. Г.К. Борескова**

Под редакцией члена-корреспондента РАН Р.А. Буянова

Компьютерная верстка Н.А. Цыганковой

Подписано в печать 07.05.98  
Бумага офсетная «Zoom»

Формат 60×84/8  
Печ.л. 38

Гарнитура «Таймс»  
Тираж 400 экз.      Заказ № 59

---

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела  
Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5