

ISSN 0453-8811

Том 66, Номер 1

Январь - Февраль 2025



# КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 66, Номер 1, 2025

---

## ОБЗОР

Катализаторы  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2$  в реакциях окисления CO и пропана: влияние содержания марганца

*Т. Н. Афонасенко, Д. В. Юрпалова, В. Л. Юрпалов, В. П. Коновалова, В. А. Рогов, Е. Е. Айдаков, А. Н. Серкова, О. А. Булавченко*

3

---

Применение кинетического сопряжения углекислотной конверсии метана и автоколебательной реакции окисления метана на Ni с целью увеличения выхода водорода и синтез-газа

*В. Ю. Бычков, Ю. П. Тюленин, Ю. А. Гордиенко, О. Н. Сильченкова, М. М. Слинко, В. Н. Корчак*

19

Дегидрирование этана в присутствии  $\text{CaSnO}_3$  в качестве прекурсора катализатора

*И. И. Мишанин, Т. В. Богдан, Н. В. Мащенко, К. В. Азаров, Т. В. Федосеев, В. И. Богдан*

32

Применение трехкомпонентной модели для описания неизотермического пиролиза рисовой шелухи

*С. Г. Заварухин, А. К. Коркина, В. А. Яковлев*

39

Модельные биметаллические Pd-Co/ВОПГ катализаторы: приготовление и исследование методами РФЭС и СТМ

*М. А. Панафидин, А. В. Бухтияров, А. О. Мартыанов, А. Ю. Федоров, И. П. Просвирин, В. И. Бухтияров*

48

---



УДК 544.478.01:544.478.1

## КАТАЛИЗАТОРЫ $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2$ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И ПРОПАНА: ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА

© 2025 г. Т. Н. Афонасенко<sup>а, \*</sup>, Д. В. Юрпалова<sup>а</sup>, В. Л. Юрпалов<sup>б</sup>, В. П. Коновалова<sup>а</sup>,  
В. А. Рогов<sup>а</sup>, Е. Е. Айдаков<sup>а, с</sup>, А. Н. Серкова<sup>а</sup>, О. А. Булавченко<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Центр новых химических технологий ФГБУН ФИЦ Институт катализа ИК СО РАН (Омский филиал),  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

<sup>с</sup>Центр коллективного пользования “СКИФ” ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова,  
Никольский просп., 1, Научоград Кольцово, 630559 Россия

\*e-mail: atnik@ihcp.ru

\*\*e-mail: obulavchenko@catalysis.ru

Поступила в редакцию 19.01.2024 г.

После доработки 01.07.2024 г.

Принята к публикации 20.12.2024 г.

Изучено влияние содержания нанесенного марганца на структурные свойства и активность в реакциях окисления СО и пропана для катализаторов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ , приготовленных методом пропитки. Установлено, что по мере повышения содержания марганца до 3.6 мас.% (мольное отношение  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$ ) каталитическая активность  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  в реакциях окисления растет, при нанесении большего количества марганца — меняется слабо. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для образцов состава  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$  увеличение количества нанесенного марганца сопровождается изменением параметра решеток фаз носителя, возрастанием количества слабосвязанного кислорода, а также количества кислородных вакансий в структуре оксида церия, ростом поверхностной концентрации марганца. Эти изменения обусловлены вхождением марганца в структуру носителя и возможным образованием высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$  на его поверхности, что объясняет наблюдаемое повышение каталитической активности. Стабилизация каталитической активности при дальнейшем увеличении количества нанесенного марганца коррелирует со слабым изменением количества слабосвязанного кислорода и кислородных вакансий носителя в связи с появлением и последующим ростом содержания менее каталитически активной фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** катализаторы  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2$ , окисление СО, окисление пропана

**DOI:** 10.31857/S0453881125010015, **EDN:** EIPAEC

### ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое окисление до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  — наиболее эффективный способ обезвреживания

выбросов вредных органических веществ и СО, производимых промышленными предприятиями и автотранспортом [1, 2]. В качестве катализаторов в реакциях полного окисления используются системы на основе как благородных металлов [3, 4], так и оксидов переходных металлов [2, 5]. Оксидные катализаторы уступают благородным металлам по активности при низких температурах [2], но превосходят их по термической стабильности, устойчивости к отравлению S- и Cl-содержащими веществами, обладая при этом более низкой стоимостью [6].

Среди оксидных катализаторов одними из наиболее перспективных являются марганцевые

**Сокращения и обозначения:** РФА — рентгенофазовый анализ; ТПВ- $\text{H}_2$  — термопрограммированное восстановление водородом; ЭПР — электронный парамагнитный резонанс; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;  $S_{\text{уд}}$  — удельная площадь поверхности катализаторов; БЭТ — метод Брунауэра—Эммета—Теллера;  $X_{\text{CO}}$  — степень превращения СО;  $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$  — степень превращения пропана;  $x$  — мольное отношение  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce})$ ;  $T_{50}$  — температура 50%-ного превращения СО/пропана;  $E_{\text{св}}$  — энергия связи; ОКР — область когерентного рассеяния.

катализаторы. Они широко исследованы в процессах окисления углеводородов, сажи, CO, а также удаления NO<sub>x</sub> [6–9]. Каталитическая активность оксидов марганца обусловлена их структурной гибкостью — легкой сменой степени окисления марганца и высокой подвижностью кислорода в структуре оксидов, что облегчает протекание окислительно-восстановительных реакций [10]. Сочетание оксидов марганца с оксидами некоторых элементов, такими как TiO<sub>2</sub> [11], CeO<sub>2</sub> [12], ZrO<sub>2</sub> [13], CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> [14] позволяет улучшить окислительную способность MnO<sub>x</sub>. Так, для смешанных оксидов MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> высокая каталитическая активность определяется значительной емкостью по кислороду, которая характерна для CeO<sub>2</sub> благодаря легкому переходу между состояниями Ce<sup>3+</sup> и Ce<sup>4+</sup> и высокой подвижности ионов O<sup>2–</sup> в структуре, что позволяет CeO<sub>2</sub> обратимо обмениваться кислородом с окружающей средой, тем самым облегчая активацию и перенос кислорода к активному центру в ходе реакции окисления [15]. Как известно [8, 16–18], добавление циркония за счет его включения в решетку CeO<sub>2</sub> позволяет повысить термическую устойчивость структуры CeO<sub>2</sub>, а также способствует еще большему возрастанию подвижности кислорода и увеличению его общего количества. Нами было показано [19], что каталитическая активность Mn<sub>0,3</sub>Zr<sub>0,35</sub>Ce<sub>0,35</sub> в реакции окисления CO сохраняется после прокаливания вплоть до 650°C, тогда как для Mn<sub>0,3</sub>Ce<sub>0,7</sub> ее деградация, вызванная разрушением твердого раствора на основе структуры CeO<sub>2</sub>, наблюдается уже после 500°C.

Катализаторы MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> могут быть как массивными, так и нанесенными. Для приготовления массивных катализаторов используют методы осаждения [20], золь-гель [21, 22]. В этом случае MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> представляет собой твердый раствор на основе структуры CeO<sub>2</sub>, в которую встроены ионы марганца и циркония. Их присутствие создает искажения в кристаллической решетке CeO<sub>2</sub>, тем самым еще больше повышая подвижность решеточного кислорода CeO<sub>2</sub> и обеспечивая его быстрый подвод к каталитически активным центрам, что благотворно влияет на каталитическую активность [14, 18]. В случае нанесенных катализаторов MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, приготовленных методом пропитки, к факторам, влияющим на каталитическую активность, относятся удельная поверхность носителя CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, его состав, дисперсность нанесенных частиц MnO<sub>x</sub> и т. д., что в комплексе определяет степень

взаимодействия между носителем и частицами MnO<sub>x</sub> [23, 24].

Несмотря на то, что нанесенные катализаторы зачастую уступают массивным по активности [25], в промышленной практике метод пропитки более легко реализуем, экологичен, менее энерго- и ресурсозатратен. С этой точки зрения исследование нанесенных катализаторов MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> представляет интерес. Целью настоящей работы являлось изучение каталитических свойств образцов MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> в реакциях окисления CO и пропана при варьировании содержания нанесенного активного компонента — марганца — и установление взаимосвязи с происходящими при этом изменениями их структурных свойств. Для этого были рассмотрены фазовый состав образцов, электронное состояние поверхности, восстанавливаемость марганца и количество кислородных вакансий — свойства, которые определяют каталитическую активность марганецсодержащих систем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов*

Приготовление образцов проводили методом пропитки путем добавления по влагоемкости раствора Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> к носителю ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>, молярное соотношение компонентов в котором соответствует составу Zr<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,6</sub>. Носитель был получен при осаждении совместного раствора ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> раствором NH<sub>4</sub>OH до достижения pH 10 с последующими стадиями фильтрования и промывания осадка до pH 6–7. Осадок затем сушили при 120°C (2 ч) и прокаливали при 600°C (4 ч). После пропитки раствором Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> образец сушили на водяной бане до воздушно-сухого состояния, далее выдерживали при 120°C (2 ч) и прокаливали при 600°C (4 ч). Таким образом были приготовлены образцы с содержанием марганца от 1 до 11 мас.% в расчете на массу носителя, что соответствует изменению молярного отношения Mn/(Zr + Ce) от 0.025 до 0.3. Образцы обозначены как Mn<sub>x</sub>/Zr<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,6</sub>, где *x* соответствует молярному отношению Mn/(Zr + Ce).

### *Физико-химические методы исследования катализаторов*

Удельную площадь поверхности катализаторов (*S*<sub>уд</sub>) определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью изотерм адсорбции азота, измеренных при температуре жидкого азота.

Исследования проводили с помощью автоматизированной системы ASAP 2400 (“Micromeritics Instrument Corp.”, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на порошковом дифрактометре STOE STADI MP (Германия) с применением линейного детектора Mythen2 1K (“Decstris”, Швейцария), использовали монохроматизированное  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$ . Дифрактограммы записывали в диапазоне углов  $2\theta$  от  $6^\circ$  до  $50^\circ$  с шагом  $0.015^\circ$ . Оценку параметров решетки, соотношения фаз выполняли методом Ритвельда.

Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ) проводили в кварцевом реакторе с применением проточной установки с детектором по теплопроводности. Скорость подачи 10%  $\text{H}_2$  в Ar составляла 40 мл/мин. Скорость нагрева от комнатной температуры до  $900^\circ\text{C} - 10^\circ/\text{мин}$ . Для количественного анализа профили ТПВ- $\text{H}_2$  подвергали деконволюции с использованием функции Пирсона 7, позволяющей описывать асимметричные кривые.

Исследование образцов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполняли при  $25^\circ\text{C}$  на спектрометре EMXplus (“Bruker”, Германия), работающем в X-диапазоне ( $\sim 9.7 \text{ ГГц}$ ), с резонатором ER4105 DR при мощности микроволнового излучения 2.0 мВт, с частотой модуляции 100 кГц и амплитудой модуляции 1.0 Гс. Управление спектрометром осуществляли с помощью персонального компьютера и программы Bruker WinEPR Acquisition. Полученные результаты обрабатывали в программах Bruker WinEPR Processing. Для записи использовали навеску катализатора массой  $\sim 20 \text{ мг}$ , помещенную в кварцевую ампулу внешним диаметром 5 мм. Количественный анализ проводили, сопоставляя интенсивности двойного интеграла сигнала в исследуемом образце с эталонным образцом (порошок ультрадисперсного алмаза с количеством спинов  $1.44 \times 10^{16}$ , ФГУП ВНИИФТРИ, Россия), записанного в идентичных условиях с исследуемым образцом в резонаторе ER4105 DR.

Для изучения морфологии поверхности твердых материалов применяли растровый электронный микроскоп (РЭМ) Regulus 8230 (“Hitachi”, Япония) с холодной автоэмиссией при величинах энергии электронов зонда ( $E_0$ ) равных от 0.5 до 30 кВ. Методом РЭМ регистрировали микроскопические изображения поверхности образцов в режиме вторичных электронов, которые

эмитируются из поверхностного слоя толщиной менее 5 нм.

Исследование химического состава поверхности образцов выполняли на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двойным Al/Mg-анодом. Для записи спектров использовали немонахроматизированное излучение  $\text{MgK}_\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$ ). Калибровку шкалы энергий связи ( $E_{\text{св}}$ ) производили методом внутреннего стандарта по пику  $\text{Ce}3d_{3/2}\text{-u}'''$  церия, входящего в состав носителя ( $E_{\text{св}} = 916.7 \text{ эВ}$ ). Относительные концентрации элементов в зоне анализа определяли на основании интегральных интенсивностей РФЭС-линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов [26]. Для детального анализа использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли [27] экспериментальную кривую раскладывали на ряд пиков, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Данные обрабатывали с помощью пакета программ CasaXPS [28]. Форму пиков аппроксимировали симметричной функцией, полученной суммированием функций Гаусса и Лоренца.

#### Каталитические испытания

Каталитические испытания в реакциях окисления СО и пропана проводили в проточном режиме в стеклянном реакторе ( $170 \text{ мм} \times \varnothing 10 \text{ мм}$ ) при атмосферном давлении. Навеску катализатора 0.500 г (фракция 0.4–0.8 мм) смешивали с инертным разбавителем — кварцем — до объема 3 мл.

В реакции окисления СО исходная газовая смесь имела состав: 1% СО, 99% воздух, ее общий расход составлял 487 мл/мин. Реакционную смесь до и после реактора анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД (Россия) с разделением смеси на насадочной колонке, заполненной цеолитом СаА (3м). С помощью детектора по теплопроводности определяли непрореагировавшее количество СО. Температуру в слое катализатора контролировали и регулировали с применением хромель-алюмелевой термопары, соединенной с терморегулятором (“Варта”, Россия). Удельную площадь поверхности катализаторов ( $S_{\text{уд}}$ ) определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера

(БЭТ). Степень превращения СО ( $X_{\text{CO}}$ ) рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{CO}} = \frac{\left[ \left( P_{\text{CO}} / P_{\text{N}_2} \right)_{\text{ИРС}} - \left( P_{\text{CO}} / P_{\text{N}_2} \right)_{\text{СПР}} \right]}{\left( P_{\text{CO}} / P_{\text{N}_2} \right)_{\text{ИРС}}},$$

где  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{N}_2}$  — площади пиков СО и азота до (ИРС) и после (СПР) реакции (площадь  $P_{\text{N}_2}$  была использована в качестве внутреннего стандарта).

В реакции окисления пропана реакционную газовую смесь, содержащую 1 об.%  $\text{C}_3\text{H}_8$  и 99 об.% воздуха, подавали в реактор со скоростью 310 мл/мин. Газовую фазу до и после пропускания через реактор анализировали с помощью хроматографа Цвет-800 (Россия) с капиллярной колонкой (НФ— $\text{SiO}_2$ ) и пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот. Степень превращения пропана ( $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ) рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = (P_{\text{ИРС}} - P_{\text{СПР}}) / P_{\text{ИРС}},$$

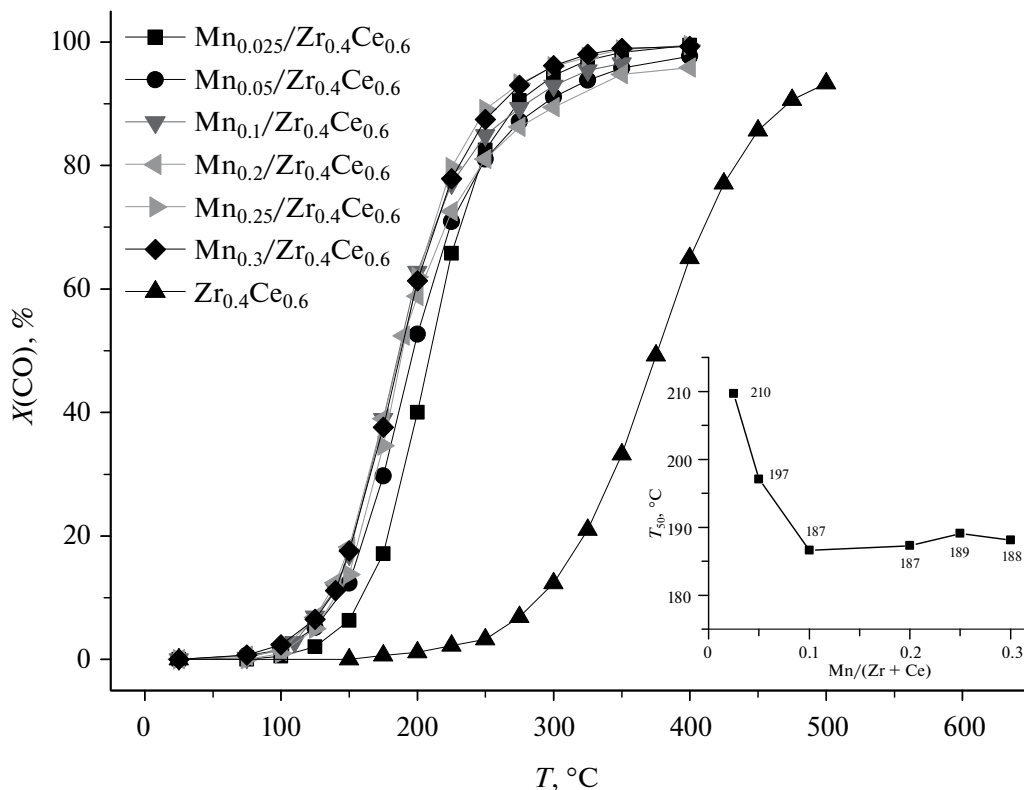
где  $P_{\text{ИРС}}$ ,  $P_{\text{СПР}}$  — площади пиков пропана в исходной смеси (ИРС) и в смеси после реакции (СПР).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Каталитические свойства

Результаты каталитических испытаний образцов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  в реакции окисления СО приведены на рис. 1. Как видно, превращение СО на носителе  $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2$  начинается при  $\sim 200^\circ\text{C}$ , значение температуры 50%-ного превращения СО ( $T_{50}$ ) для него составляет  $376^\circ\text{C}$ , в то время как для всех марганецсодержащих катализаторов превращение СО протекает в области более низких температур. При росте мольного отношения  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce})$  в катализаторах от 0.025 до 0.1 наблюдается повышение каталитической активности, значение  $T_{50}$  снижается от 210 до  $184^\circ\text{C}$ . Дальнейшее же увеличение доли марганца в составе катализатора не приводит к существенному изменению каталитической активности. При содержании марганца, соответствующем мольному отношению  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce})$  от 0.1 до 0.3, кривые превращения СО близки, а величина  $T_{50}$  составляет  $187\text{—}189^\circ\text{C}$ .

В реакции окисления пропана (рис. 2) системы  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  проявляют большую активность



**Рис. 1.** Зависимость конверсии СО от температуры в реакции его окисления в присутствии катализаторов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным содержанием марганца. На вставке: температура 50%-ного превращения СО в зависимости от соотношения  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce})$ .

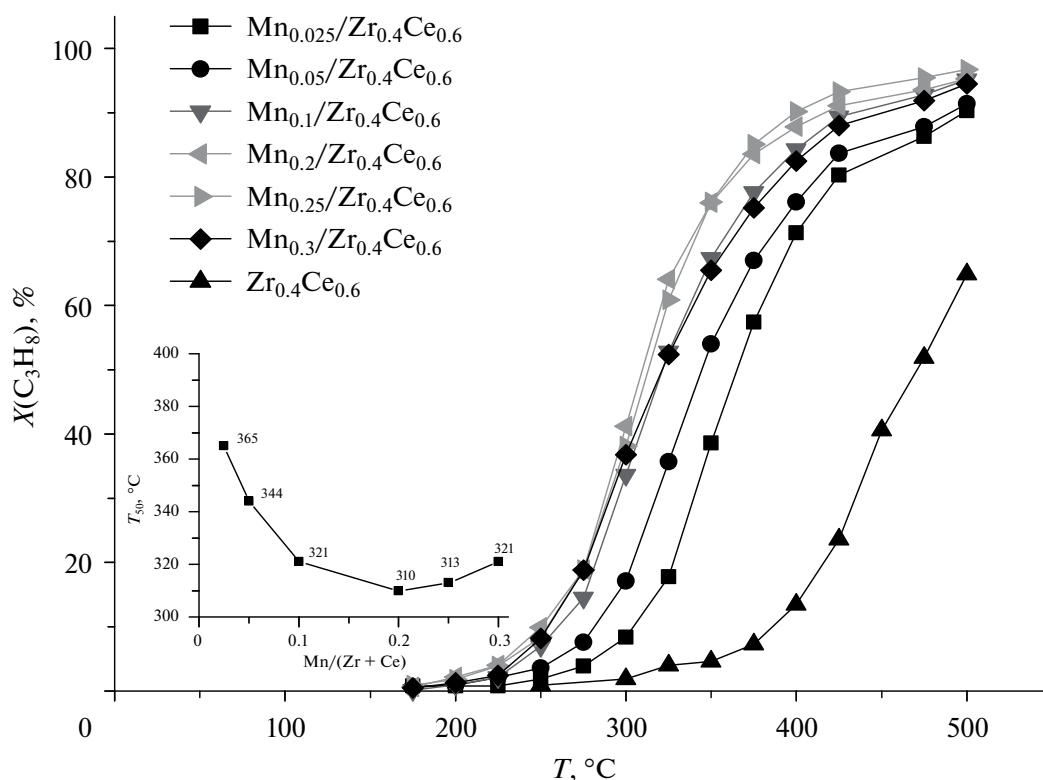


Рис. 2. Зависимость конверсии пропана от температуры в реакции его окисления в присутствии катализаторов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным содержанием марганца. На вставке: температура 50%-ного превращения пропана в зависимости от соотношения  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce})$ .

по сравнению с носителем, все кривые превращения  $\text{C}_3\text{H}_8$  для катализаторов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  располагаются в более низкотемпературной области ( $T_{50} = 310\text{—}365^\circ\text{C}$ ) по сравнению с  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  ( $T_{50} = 471^\circ\text{C}$ ). При увеличении  $x$  от 0.025 до 0.1 наблюдается резкий рост каталитической активности, что выражается в снижении значения  $T_{50}$  от 365 до  $321^\circ\text{C}$ . Дальнейшее повышение количества нанесенного марганца не вызывает значительного изменения активности образцов: величина  $T_{50}$  колеблется в интервале  $310\text{—}321^\circ\text{C}$ .

Таким образом, зависимости каталитической активности  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  от содержания марганца для обеих реакций имеют схожий вид, наибольшая активность достигается при молярном отношении  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) = 0.1$ , что соответствует количеству нанесенного марганца  $\sim 3.6$  мас.%, и при дальнейшем его увеличении практически не изменяется. Подобный вид зависимости каталитической активности от содержания марганца авторы наблюдали [29] для нанесенных катализаторов  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакции окисления бутана.

Для установления причин подобного рода зависимости каталитических свойств при варь-

ровании доли марганца в нанесенных образцах  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  были рассмотрены происходящие при этом изменения их структурных свойств, восстанавливаемости марганца и количества кислородных вакансий. Данные свойства играют определяющую роль в активности марганцевых катализаторов.

#### Структурные и микроструктурные свойства

Результаты рентгенофазового анализа образцов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным количеством нанесенного марганца представлены на рис. 3 и в табл. 1. Как видно (рис. 3), дифрактограмма носителя  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  содержит пики с максимумами при  $13.0^\circ$ ,  $15.1^\circ$ ,  $21.4^\circ$ ,  $25.1^\circ$ ,  $26.3^\circ$ ,  $30.4^\circ$ ,  $33.2^\circ$ ,  $34.1^\circ$ ,  $37.5^\circ$ ,  $39.9^\circ$ ,  $43.6^\circ$ ,  $45.7^\circ$ ,  $46.4^\circ$  и  $49.0^\circ$  по  $2\theta$ , соответствующие рефлексам 111, 002, 022, 113, 222, 004, 133, 024, 224, 115, 044, 135, 244, 026 фазы  $\text{CeO}_2$  со структурой флюорита (PDF № 43—1002). Значение параметра решетки этой фазы ниже значения для “чистого”  $\text{CeO}_2$  ( $5.410 \text{ \AA}$ ) (табл. 1). Это указывает на формирование твердого раствора  $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$  с замещением катионов Ce с большим ионным радиусом ( $\text{Ce}^{4+} = 0.097 \text{ нм}$ ) катионами Zr



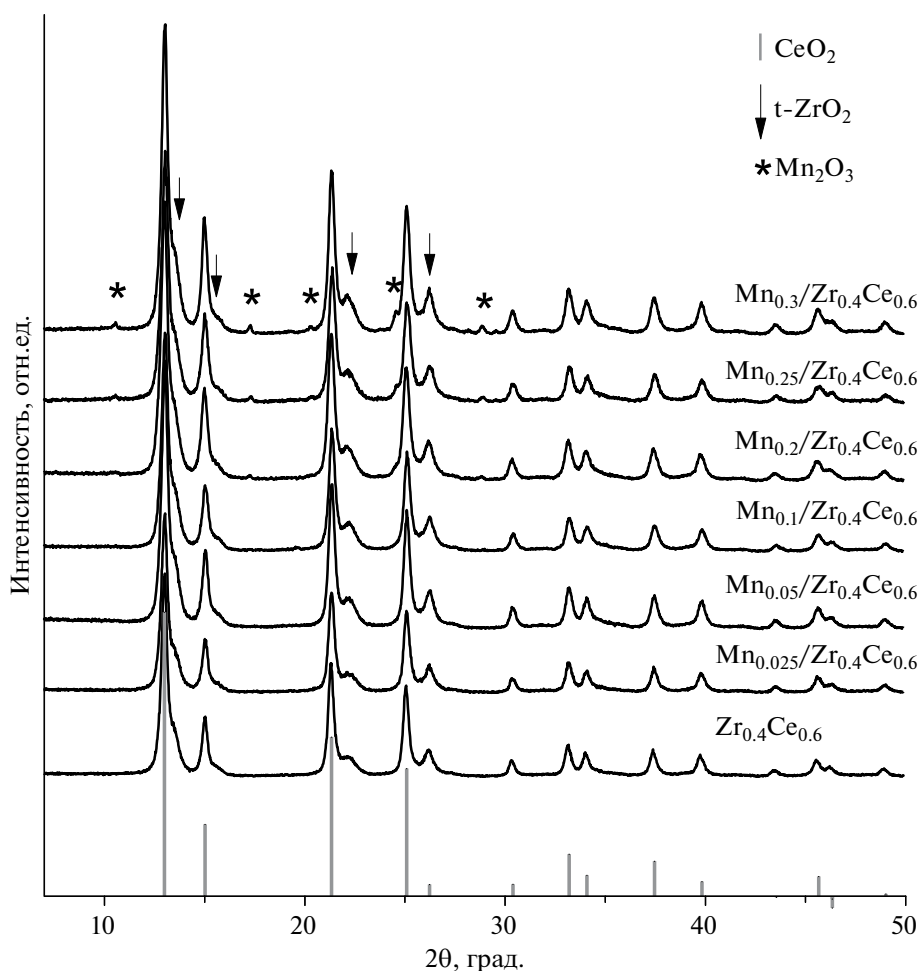


Рис. 3. Дифрактограммы образцов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным содержанием марганца.

Таблица 1. Структурные свойства катализаторов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  в зависимости от содержания в них марганца

Катализатор	$W(\text{Mn})$ , мас.%	Фазовый состав	$a^*$ , Å	ОКР, Å	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г
$\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	—	58% $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$ 42% $t\text{-Zr}(\text{Ce})\text{O}_2$	5.405 5.211	120 60	58
$\text{Mn}_{0.025}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	0.9	59% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 41% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$	5.404 5.199	110 60	48
$\text{Mn}_{0.05}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	1.8	59% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 41% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$	5.401 5.199	120 60	51
$\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	3.6	61% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 39% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$	5.403 5.199	110 70	50
$\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	7.2	53% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 44% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$ 3% $\text{Mn}_2\text{O}_3$	5.401 5.207 —	110 60 150	48
$\text{Mn}_{0.25}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	9.0	52% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 42% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$ 6% $\text{Mn}_2\text{O}_3$	5.402 5.207 —	110 60 150	44
$\text{Mn}_{0.3}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	10.8	51% $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ 41% $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$ 8% $\text{Mn}_2\text{O}_3$	5.401 5.205 —	120 60 190	45

\*Для фазы  $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})$  указан приведенный параметр решетки для кубической решетки.  
Прочерки означают, что параметр решетки для фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  не определяли.

с меньшим ионным радиусом ( $\text{Zr}^{4+}$  — 0.084 нм). На дифрактограмме также присутствуют более широкие дифракционные пики, частично перекрывающиеся с пиками фазы  $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$ , но смещенные в область больших углов  $2\theta$ . Вероятно, для исследуемых катализаторов характерно формирование неоднородного твердого раствора, представленного двумя фазами: обогащенной церием с большим параметром решетки  $a$  (5.405(1) Å) и обогащенной цирконием с меньшим параметром решетки (5.211(1) Å), который также отличается от параметра для чистого  $\text{ZrO}_2$  (5.110 Å). Твердый раствор, обогащенный цирконием, представлен фазой тетрагонального  $\text{ZrO}_2$  (PDF № 42—1163), которая обозначена в табл. 1 как  $t\text{-Zr}(\text{Ce})\text{O}_2$ . Указанный параметр решетки рассчитывали как приведенный параметр кубической решетки.

При добавлении небольшого количества марганца к носителю ( $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) = 0.025$ ) происходит заметное уменьшение приведенного параметра решетки фазы  $t\text{-Zr}(\text{Ce})\text{O}_2$  до значения 5.199(1) Å, что, вероятно, указывает на вхождение Mn в состав твердого раствора (ионный радиус  $\text{Mn}^{2+}$  — 0.097 нм,  $\text{Mn}^{3+}$  — 0.065 нм,  $\text{Mn}^{4+}$  — 0.053 нм). Для фазы  $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$  снижение параметра незначительно. При соотношении  $\text{Mn}/(\text{Ce} + \text{Zr})$ , равном 0.2 и выше, наблюдается формирование фазы оксида  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , которая характеризуется дифракционными пиками при  $10.5^\circ$ ,  $14.9^\circ$ ,  $17.3^\circ$ ,  $20.3^\circ$ ,  $24.5^\circ$ ,  $28.9^\circ$  по  $2\theta$ , соответствующими рефлексам 112, 222, 004, 233, 044 и 226 (PDF № 41—1442). Формирование отдельной фазы оксида марганца также сопровождается увеличением параметра решетки фазы  $t\text{-Zr}(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$ , что может указывать на процесс расслоения твердого раствора и выход марганца из его состава в виде отдельной фазы.

Стоит отметить, что нанесение марганца не изменяет средние значения области когерентного рассеяния (ОКР) фаз носителя: для фазы  $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$  она составляет 110—120 Å, для фазы  $t\text{-Zr}(\text{Ce})\text{O}_2$  — 60 Å. Удельная поверхность образцов при этом ожидаемо уменьшается. Для носителя  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  ее величина составляет 58 м<sup>2</sup>/г, при содержании марганца  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) = 0.025$  она снижается до 48 м<sup>2</sup>/г и практически не меняется вплоть до состава  $\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ , оставаясь в пределах 48—51 м<sup>2</sup>/г. При дальнейшем увеличении содержания марганца удельная поверхность образцов равна 44—45 м<sup>2</sup>/г.

### ТПВ- $\text{H}_2$

Для оценки окислительно-восстановительных свойств катализаторов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  в зависимости от содержания нанесенного марганца образцы исследовали методом ТПВ- $\text{H}_2$ . Все профили восстановления  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ , приведенные на рис. 4, характеризуются широкой областью частично неразделенных пиков в интервале температур  $\sim 140\text{—}550^\circ\text{C}$ , обусловленных восстановлением марганецсодержащих фаз [14, 21], а также интенсивным поглощением водорода при  $T > 550^\circ\text{C}$  с максимумом поглощения при  $\sim 860^\circ\text{C}$ , связанным с частичным восстановлением церия  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  из состава носителя [30, 31]. Увеличение концентрации нанесенного марганца закономерно приводит к росту интенсивности поглощения водорода в интервале  $\sim 140\text{—}550^\circ\text{C}$ , что повышает общее поглощение водорода от 1.27 ммоль  $\text{H}_2/\text{г}$  катализатором  $\text{Mn}_{0.025}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  до 1.84 ммоль  $\text{H}_2/\text{г}$  катализатором  $\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (табл. 2). В случае

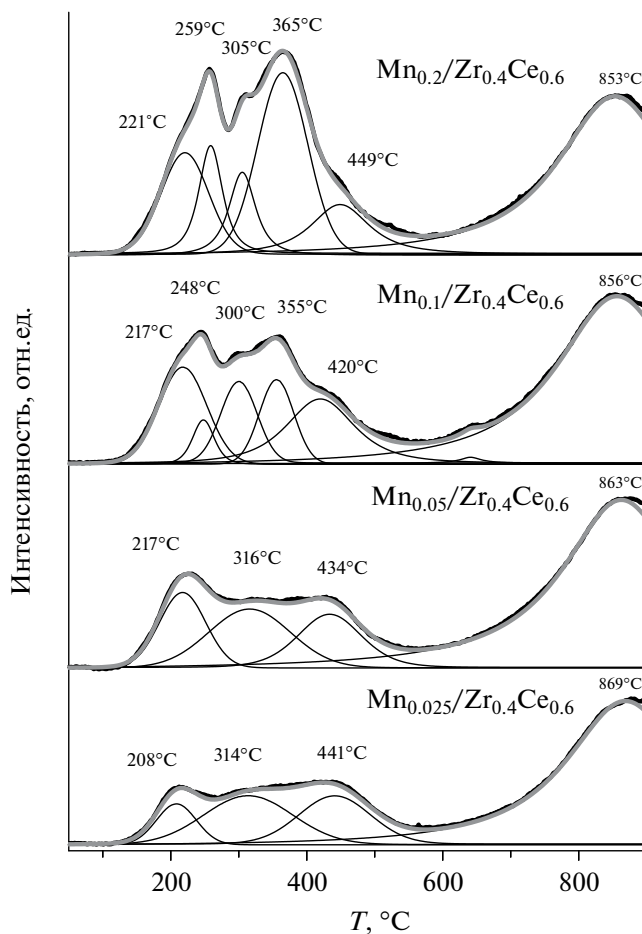


Рис. 4. Профили ТПВ- $\text{H}_2$  образцов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ .

**Таблица 2.** Данные ТПВ-Н<sub>2</sub> для образцов Mn<sub>x</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> с различным содержанием марганца

Образец	Общее поглощение водорода, ммоль Н <sub>2</sub> /г	Количество слабосвязанного кислорода, %	T <sub>1</sub> , °C
Mn <sub>0.025</sub> /Zr <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub>	1.27	5	208
Mn <sub>0.05</sub> /Zr <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub>	1.59	8	217
Mn <sub>0.1</sub> /Zr <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub>	1.71	11	217
Mn <sub>0.2</sub> /Zr <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub>	1.84	10	221

образцов с наименьшим содержанием марганца (Mn/(Zr + Ce) = 0.025 и 0.05) профили ТПВ в интервале температур ~140–550°C можно разложить тремя функциями. Низкотемпературное поглощение водорода с максимумом при 208–217°C обусловлено взаимодействием водорода со слабосвязанным кислородом, присутствующим в системе [14, 31]. Под слабосвязанным кислородом в данном случае понимается подвижный кислород в структуре твердых растворов Mn–Ce–Zr, который может принимать непосредственное участие в реакциях каталитического окисления. Максимумы при ~315 и 440°C связаны с последовательным восстановлением присутствующих в системе ионов марганца Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> в Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> и Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> в Mn<sup>2+</sup> соответственно [14, 21, 32, 33]. Профиль ТПВ-Н<sub>2</sub> катализатора Mn<sub>0.1</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> характеризуется более сложной формой. Наряду с низкотемпературным поглощением водорода с максимумом при 217°C, в интервале температур ~140–550°C можно выделить поглощение водорода несколькими типами ионов марганца, по-видимому, в составе разных твердых растворов Mn–Zr–Ce. Не исключено, что поверхность такого катализатора также может содержать аморфные частицы окисленного марганца, не определяемые методом РФА. Двукратное повышение концентрации марганца не приводит к существенному изменению вида кривой ТПВ-Н<sub>2</sub>, но можно отметить перераспределение интенсивностей основных компонент, вносящих вклад в поглощение водорода за счет восстановления ионов марганца, что можно объяснить появлением в системе отдельной фазы Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обнаруженной с помощью РФА.

Стоит отметить, что повышение содержания марганца в ряду образцов Mn<sub>0.025</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>–Mn<sub>0.2</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> (что соответствует содержанию Mn 0.9–7.2 мас.%) приводит к закономерному росту общего поглощения водорода от 1.27

до 1.84 ммоль Н<sub>2</sub>/г. Поглощение водорода катализаторами возрастает не так значительно по сравнению с увеличением доли марганца. Этот факт можно объяснить тем, что в условиях эксперимента ТПВ-Н<sub>2</sub> не происходит полного восстановления марганца. Поэтому количество поглощенного Н<sub>2</sub> зависит не от общего содержания нанесенного марганца, а, в первую очередь, определяется его состоянием, в частности, долей более окисленных легковосстанавливаемых частиц. Положение низкотемпературного пика поглощения водорода (T<sub>1</sub>) на кривой ТПВ-Н<sub>2</sub> смещается в сторону более высоких температур от 208 до 221°C, а его интенсивность возрастает. Расчет содержания слабосвязанного кислорода, проведенный по площади данного пика, свидетельствует об его увеличении в системе от 5 до 11% (табл. 2). При этом для катализаторов Mn<sub>0.1</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> и Mn<sub>0.2</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> содержание слабосвязанного кислорода стабилизируется, оставаясь приблизительно на постоянном уровне.

### ЭПР

В ЭПР-спектрах, полученных для образцов Mn<sub>x</sub>/Zr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub> (рис. 5), имеется схожий набор узких сигналов, обусловленных химическим составом катализаторов. В частности, в спектрах наблюдается секстет с параметрами (g<sub>ср</sub> ~2.00, A = 92 Гс, ΔH<sub>pp</sub> = 5–6 Гс), характерными для катионов Mn<sup>2+</sup> [22, 30, 34]. Второй интенсивный асимметричный сигнал в области g ~1.964 соответствует кислородным (электронным) вакансиям (обозначены OхVac на рис. 5) в структуре оксида церия [35]. При этом в спектре достоверно не обнаружены сигналы поверхностных катионов Zr<sup>3+</sup> [36], наблюдаемые для моноклинной фазы диоксида циркония, в области g-фактора ~1.97, что согласуется с данными РФА о присутствии циркония в виде t-Zr(Ce)O<sub>2</sub> на основе тетрагональной фазы ZrO<sub>2</sub>.

Количественные данные, полученные при обработке спектров ЭПР (табл. 3), демонстрируют

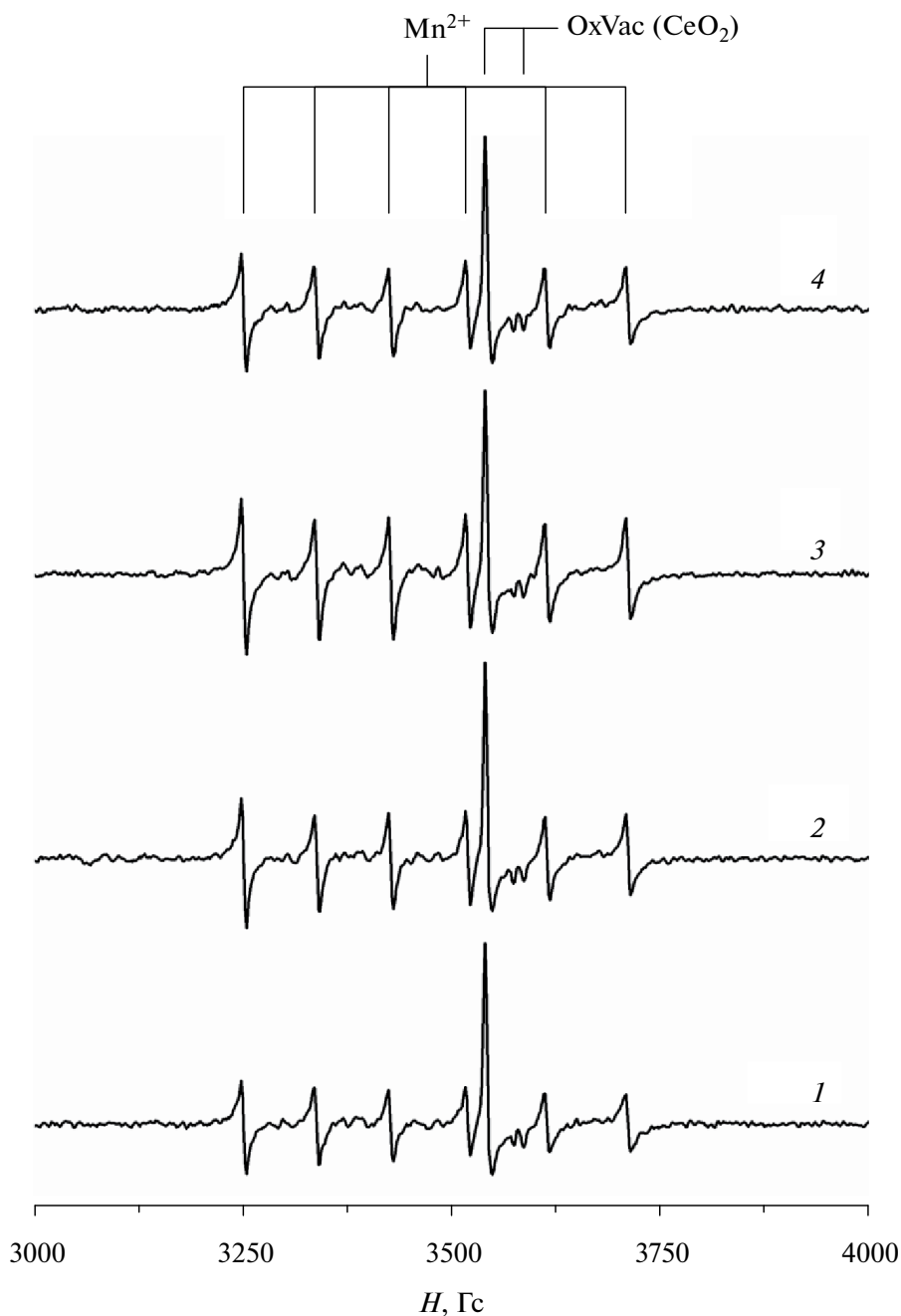


Рис. 5. ЭПР-спектры образцов  $\text{Mn}_{0.025}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (1),  $\text{Mn}_{0.05}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (2),  $\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (3) и  $\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (4).

Таблица 3. Данные ЭПР для образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным содержанием марганца

Образец	Концентрация $\text{Mn}^{2+}$ , $10^{16}$ спин/г	Концентрация $\text{OхVac} (\text{CeO}_2)$ , $10^{16}$ спин/г	Общая концентрация ПЦ, $10^{16}$ спин/г
$\text{Mn}_{0.025}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	2.8	2.3	5.1
$\text{Mn}_{0.05}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	5.5	2.9	8.4
$\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	7.0	3.7	10.7
$\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	5.9	4.0	9.9

закономерное повышение концентрации ионов  $Mn^{2+}$  в серии с увеличением содержания нанесенного марганца до состава  $Mn_{0.1}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  и последующее снижение, вероятно, обусловленное формированием фазы оксида марганца(III), фиксируемого методом РФА. В той же последовательности также растет концентрация кислородных вакансий, локализованных в оксиде церия. При этом дальнейшее увеличение количества марганца в пределах составов  $Mn_{0.1}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  и  $Mn_{0.2}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  сопровождается наименьшим приростом числа кислородных вакансий.

Возрастание концентрации  $OxVac$  в образцах, вероятно, связано с изменением структуры катализатора, вызванным взаимодействием нанесенного марганца и церий-циркониевого оксида. Учитывая, что относительное содержание оксида церия в серии снижается от образца  $Mn_{0.025}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  к образцу  $Mn_{0.2}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$ , формирование кислородных вакансий может происходить с участием марганца. Либо марганец (в частности,  $Mn^{2+}$ ) участвует в стабилизации таких вакансий в структуре оксида церия. Данные электронные (кислородные) вакансии могут выступать предшественниками активных центров окисления [37, 38], активируя кислород при адсорбции на них. Соответственно, увеличение количества данных вакансий в катализаторе способствует росту активности в реакциях окисления СО и пропана.

### РЭМ

Морфологию катализаторов  $Mn_{0.05}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$ ,  $Mn_{0.1}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  и  $Mn_{0.3}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  исследовали методом РЭМ (рис. 6). Для всех образцов наблюдаются гранулы размером 300—500 мк. В случае составов  $Mn_{0.05}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$ ,  $Mn_{0.1}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  катионы Zr, Ce, Mn относительно равномерно распределены по образцу, однако имеются некоторые области, обогащенные одним из элементов (рис. 6а—6г). Более наглядно это видно на рис. 6б, где преобладают зеленые участки с марганцем. Для  $Mn_{0.3}/Zr_{0.4}Ce_{0.6}$  появляются “наплывы” на гранулах (рис. 6д, 6е), анализ EDX с двух областей показывает, что в первой присутствует 13% С, 46% О, 0% Mn, 4% Zr, 17% Ce (ат.), во второй — 12% С, 37% О, 48% Mn, 3% Ce (ат.). При этом марганец находится на поверхности и внутри объема гранулы.

### РФЭС

Для анализа состояния поверхности катализаторов использовали метод РФЭС. Относительные

концентрации (атомные соотношения) элементов в приповерхностном слое образцов, определенные на основании данных РФЭС, приведены в табл. 4. Спектры  $Zr3d$  исследованных образцов хорошо описываются одним дублетом  $Zr3d_{5/2}-Zr3d_{3/2}$  с энергией связи ( $E_{св}$ )  $Zr3d_{5/2}$  в районе 182.1 эВ. Значение энергии связи  $Zr3d_{5/2}$  характерно для циркония в состоянии  $Zr^{4+}$ . На рис. 7а представлены спектры  $Ce3d$  исследованных образцов. Церий находится в состояниях  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$ . Как известно, спектры  $Ce3d$  имеют сложную форму (рис. 7а). Во-первых, в результате спин-орбитального взаимодействия  $3d$ -уровень церия расщепляется на два подуровня —  $Ce3d_{5/2}$  и  $Ce3d_{3/2}$ , что приводит к появлению в РФЭС-спектре дублета, интегральные интенсивности линий которого соотносятся как 3 : 2. Во-вторых, каждая компонента дублета в свою очередь расщепляется на три пика в случае  $CeO_2$  ( $v/u$ ,  $v''/u''$ ,  $v'''/u'''$ ) или на два пика в случае  $Ce_2O_3$  ( $v_A/u_A$ ,  $v_0/u_0$ ). Определив относительные интенсивности данных компонент, можно оценить долю ионов  $Ce^{4+}$  [39, 40]. В соответствии с результатами разложения спектров на индивидуальные составляющие была вычислена доля ионов  $Ce^{3+}$  для всех образцов (табл. 4). Видно, что при увеличении содержания марганца происходит уменьшение поверхностной концентрации  $Ce^{3+}$ , что может свидетельствовать о внедрении  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  в структуру смешанного оксида. На рис. 7б представлены спектры  $Mn2p$  образцов. Спектр  $Mn2p$  представляет собой дублет  $Mn2p_{3/2}-Mn2p_{1/2}$ , интегральные интенсивности линий которого соотносятся как 2 : 1. Оба пика для каждого образца демонстрируют некоторую асимметрию, что свидетельствует о наличии нескольких компонент в каждом из них. Для определения состояния марганца используется значение  $E_{св}$  пика  $Mn2p_{3/2}$ , а также наличие и положение shake-up сателлитов [41—43].

Разложение спектров  $Mn2p$  исследованных образцов на индивидуальные составляющие позволило установить, что марганец находится в двух состояниях:  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$ . Энергия связи пика  $Mn2p_{3/2}$  для состояния  $Mn^{2+}$  составляет 640.4 эВ, а соответствующий этому пику shake-up сателлит отстоит на 6.7 эВ; для состояния  $Mn^{3+}$   $E_{св}$  пика  $Mn2p_{3/2}$  равна 641.5 эВ, а shake-up сателлит отстоит на 10.5 эВ. В литературе для марганца в составе оксидов  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$  приводятся значения энергии связи  $Mn2p_{3/2}$  в диапазонах 640.4—641.7, 641.5—641.9 и 642.2—642.6 эВ, и энергетическое расщепление ( $\Delta E$ ) спектра уровня  $Mn3s$  составляет 5.9—6.1, 5.2—5.3 и 4.5—4.7 эВ



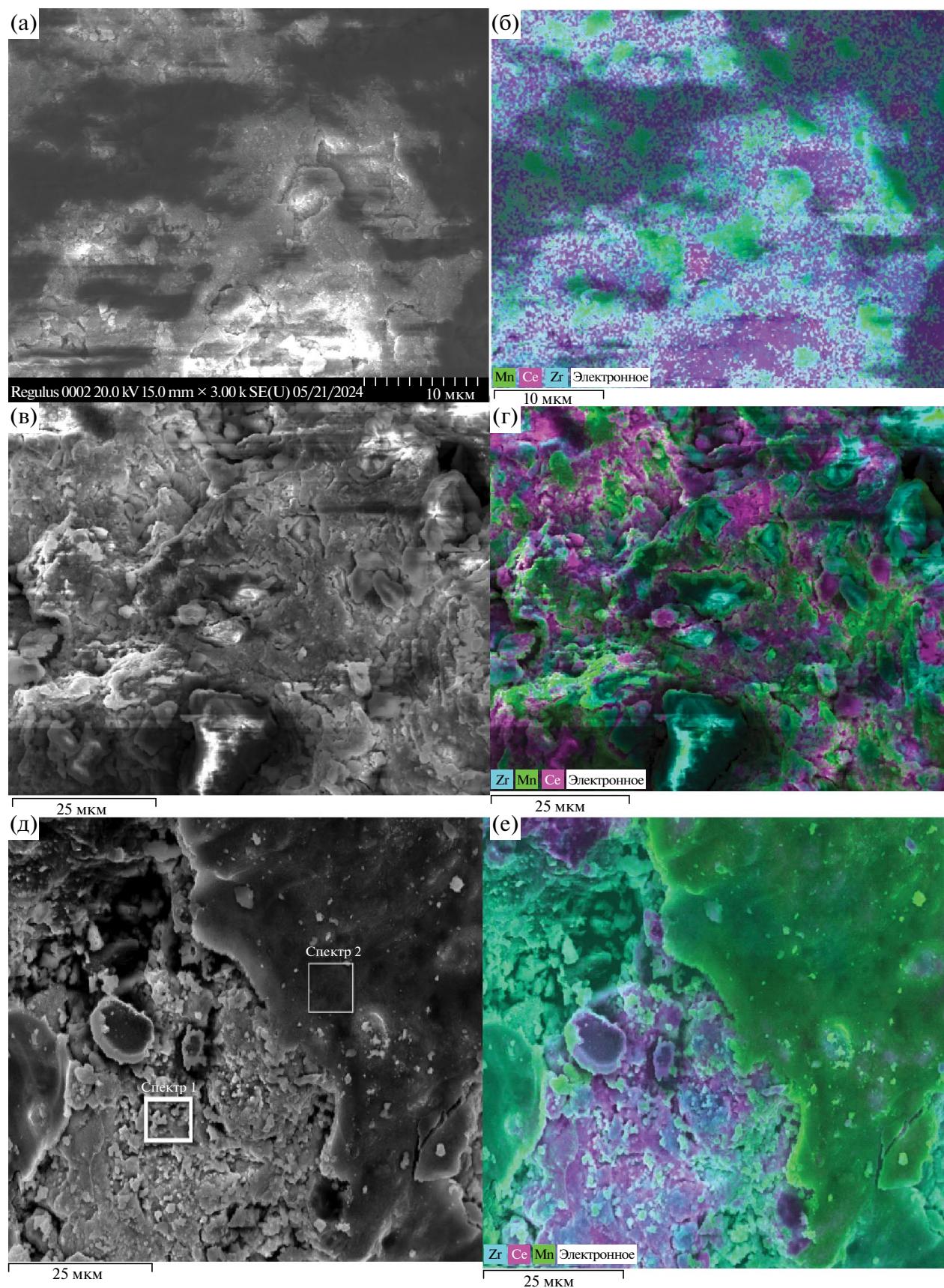
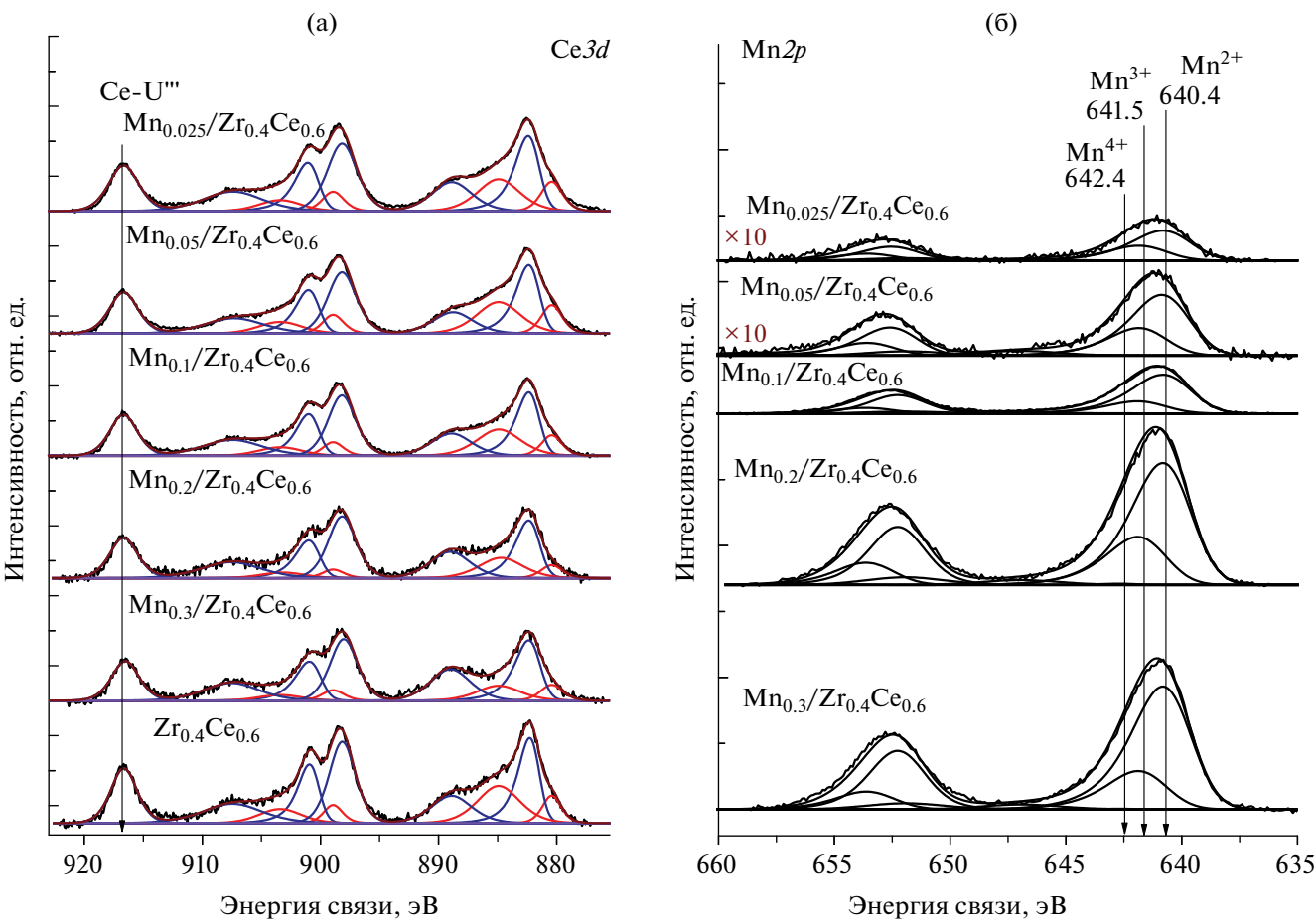


Рис. 6. Данные РЭМ образцов  $\text{Mn}_{0.05}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (а, б),  $\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (в, г) и  $\text{Mn}_{0.3}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  (д, е).

**Таблица 4.** Атомные отношения элементов в приповерхностном слое серии образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различной долей марганца и процентное содержание катионов  $\text{Mn}^{n+}$  и  $\text{Ce}^{n+}$  от общего количества Mn и Ce соответственно

Образец	$[\text{Mn}]/[\text{Ce} + \text{Zr}]$	$\text{Mn}^{2+}, \%$	$\text{Mn}^{3+}, \%$	$\text{Mn}^{4+}, \%$	$\text{Ce}^{3+}, \%$	$[\text{Mn}]/([\text{Ce} + \text{Zr}] \times x)$ в $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$
$\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	0.00	—	—	—	25	—
$\text{Mn}_{0.025}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	0.07	68	32	0	24	2.8
$\text{Mn}_{0.05}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	0.13	74	26	0	27	2.6
$\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	0.74	69	30	1	23	7.4
$\text{Mn}_{0.2}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	2.45	62	38	0	18	12.25
$\text{Mn}_{0.3}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$	2.32	74	25	0	16	7.73

Прочерки означают отсутствие в составе катализатора соответствующих элементов.



**Рис. 7.** Спектры РФЭС  $\text{Ce}3d$  (а) и  $\text{Mn}2p$  (б) образцов  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  с различным содержанием марганца.

соответственно [42, 44, 45]. Расщепление спектра уровней  $\text{Mn}3s$  для всех исследованных катализаторов составляет 5.6 эВ, что лежит между значениями, соответствующими катионам  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ . РФЭС анализ позволяет оценить долю катионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в образцах (табл. 4).

Видно, что во всех катализаторах на поверхности преимущественно находится  $\text{Mn}^{2+}$ , и при варьировании количества нанесенного марганца существенных изменений не наблюдается. Для оценки поверхностной концентрации в табл. 4 приведены значения  $[\text{Mn}]/[\text{Ce} + \text{Zr}]$  и значения,

нормированные на вводимый марганец  $x$  в образцах  $\text{Mn}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  —  $[\text{Mn}]/([\text{Ce} + \text{Zr}] \times x)$ . Рассчитанные величины изменяются от 0.07 до 2.45 и от 2.6 до 12.25 соответственно. Наибольшие значения  $[\text{Mn}]/([\text{Ce} + \text{Zr}] \times x)$  характерны для катализаторов  $\text{Mn}_{0.1}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ — $\text{Mn}_{0.3}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$ , при этом при увеличении содержания марганца  $x$  от 0.2 до 0.3 наблюдается тенденция к снижению нормированной поверхностной концентрации марганца, что хорошо коррелирует с данными РФА, свидетельствующими о появлении кристаллических оксидов  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Сопоставление данных РФА, ТПВ- $\text{H}_2$ , ЭПР, РФЭС, РЭМ и каталитических испытаний образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  позволяет предположить, что при введении небольшого количества марганца, соответствующего мольному отношению  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.05$  ( $\leq 1.8$  мас.% Mn), происходит формирование твердых растворов на основе оксидов церия и циркония, обеспечивая рост каталитической активности в реакциях окисления СО и пропана по сравнению с чистым носителем. Согласно результатам РФЭС, дальнейшее увеличение содержания марганца до  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) = 0.1$  приводит к росту поверхностной концентрации Mn, что, по-видимому, свидетельствует об образовании на поверхности твердого раствора рентгеноаморфных высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$ , подвижный кислород которых, как известно [23], проявляет высокую активность в реакциях окисления. На это также указывает значительное усложнение профиля ТПВ- $\text{H}_2$  в области восстановления ионов марганца, а также возрастание количества слабосвязанного кислорода при отсутствии, согласно данным РФА, изменений в фазовом составе. Прирост количества кислородных вакансий в структуре оксида церия, наблюдаемый с помощью ЭПР, в совокупности с данными ТПВ- $\text{H}_2$  объясняет рост каталитической активности для образцов состава  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$  (до 3.6 мас.% Mn). Стабилизация активности при дальнейшем увеличении содержания марганца до мольного соотношения  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) = 0.3$  (10.8 мас.% Mn) может быть обусловлена появлением и последующим ростом в фазовом составе образцов количества окристаллизованных частиц  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и их агломерацией (табл. 1, рис. 6). Как известно, данные частицы существенно уступают по каталитической активности высокодисперсным частицам  $\text{MnO}_x$  и ионам марганца в структуре  $\text{CeO}_2$ . Возможно, по этой причине их вклад в активность образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  нивелирует-

ся. Таким образом, наблюдаемая зависимость каталитической активности образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  от содержания нанесенного марганца, вероятно, определяется в большей степени количеством марганца, вошедшего в структуру носителя, и присутствием высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$  на его поверхности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние количества марганца на структурные свойства нанесенных катализаторов состава  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  и их каталитическую активность в реакциях окисления СО и пропана. Установлено, что по мере повышения содержания марганца в составе катализатора до 3.6 мас.% (мольное отношение  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$ ) каталитическая активность  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  в обеих реакциях окисления растет, а при нанесении большего количества — меняется слабо. С помощью методов РФА, ТПВ- $\text{H}_2$ , ЭПР и РФЭС показано, что для образцов состава  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$  с повышением содержания марганца изменяются параметры решеток фаз носителя, возрастают количество слабосвязанного кислорода, поверхностное содержание марганца, а также количество кислородных вакансий в структуре оксида церия. Данные изменения свидетельствуют о вхождении марганца в структуру носителя, а также образовании высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$  на его поверхности, что объясняет наблюдаемый рост каталитической активности. Дальнейшее увеличение содержания нанесенного марганца сопровождается образованием и последующим ростом доли менее каталитически активной фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . При этом количество слабосвязанного кислорода и кислородных вакансий носителя существенно не изменяется, что, по всей видимости, обуславливает стабилизацию каталитической активности.

Таким образом, рост каталитической активности и последующая ее стабилизация, наблюдаемая для образцов  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  при увеличении содержания нанесенного марганца, вероятно, определяются количеством марганца, вошедшего в структуру носителя при пропитке, а также присутствием высокодисперсных частиц  $\text{MnO}_x$  на поверхности носителя.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10218. Ана-



лиз данных РЭМ был проведен в рамках проекта FWUR-2024-0032.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”. ЭПР-исследования проведены с использованием оборудования Омского регионального ЦКП СО РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Everaert K., Baeyens J. // J. Hazard. Mater. 2004. V. 109. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.019>
2. Li W.B., Wang J.X., Gong H. // Catal. Today. 2010. V. 148. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007>
3. Yue B., Zhou R., Wang Y., Zheng X. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 5820. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.043>
4. Snytnikov P.V., Sobyannin V.A., Belyaev V.D., Tsyrunikov P.G., Shitova N.B., Shlyapin D.A. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 239. P. 149. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00382-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00382-4)
5. Liu Z., Zhou R., Zheng X. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 267. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.11.036>
6. Tang W., Wu X., Li D., Wang Z., Liu G., Liu H., Chen Y. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 2544. <https://doi.org/10.1039/c3ta13847j>
7. Pozan G.S. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 221—222. P. 124. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.022>
8. Shen B., Wang Y., Wang F., Liu T. // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.085>
9. Li S., Zheng Z., Zhao Z., Wang Y., Yao Y., Liu Y., Zhang J., Zhang Z. // Molecules. 2022. V. 27. Art. 4863. <https://doi.org/10.3390/molecules27154863>
10. Frey K., Iablokov V., Sáfrán G., Osán J., Sajó I., Szukiewicz R., Chenakin S., Kruse N. // J. Catal. 2012. V. 287. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.014>
11. Zhong L., Fang Q., Li X., Li Q., Zhang C., Chen G. // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 579. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.013>
12. Mobini S., Meshkani F., Rezaei M. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 197. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.12.006>
13. Zhao G., Li J., Zhu W., Ma X., Guo Y., Liu Z., Yang Y. // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 10108. <https://doi.org/10.1039/c6nj02272c>
14. Long G., Chen M., Li Y., Ding J., Sun R., Zhou Y., Huang X., Han G., Zhao W. // Chem. Eng. J. 2019. V. 360. P. 964. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.091>
15. Liu X., Lu J., Qian K., Huang W., Luo M. // J. Rare Earths. 2009. V. 27. P. 418. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60263-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60263-X)
16. Lu H.F., Zhou Y., Han W.F., Huang H.F., Chen Y.F. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 464—465. P. 101. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.036>
17. Nelson A.E., Schulz K.H. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 210. P. 206. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00157-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00157-0)
18. Terribile D., Tovarelli A., de Leitenburg C., Primavera A., Dolcetti G. // Catal. Today. 1999. V. 47. P. 133.
19. Afonassenko T.N., Glyzdova D.V., Yurpalov V.L., Kononova V.P., Rogov V.A., Gerasimov E.Y. // Materials. 2022. V. 15. P. 7553. <https://doi.org/10.3390/ma15217553>
20. Sun W., Li X., Mu J., Fan S., Yin Z., Wang X., Qin M., Tadé M., Liu S. // J. Colloid Interf. Sci. 2018. V. 531. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.050>
21. Azalim S., Franco M., Brahmi R., Giraudon J.M., Lamonier J.F. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 188. P. 422. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.135>
22. Rao T., Shen M., Jia L., Hao J., Wang J. // Catal. Commun. 2007. V. 8. P. 1743. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.01.036>
23. Hou Z., Feng J., Lin T., Zhang H., Zhou X., Chen Y. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 434. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.048>
24. Shen B., Zhang X., Ma H., Yao Y., Liu T. // J. Environ. Sci. 2013. V. 25. P. 791. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60109-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60109-0)
25. Tang X., Li Y., Huang X., Xu Y., Zhu H., Wang J., Shen W. // Appl. Catal. B: Environ. 2006. V. 62. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.004>
26. Scofield J.H. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. V. 8. № 2. P. 129.
27. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709.
28. Fairley N. CasaXPS. [www.casaxps.com](http://www.casaxps.com)
29. Цырульников П.Г., Сальников В.С., Дроздов В.А., Стукен С.А., Бубнов А.В., Григорьев Е.И., Калинин А.В., Зайковский В.И. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 439.
30. Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Golubina E.V., Shishova V.V., Maslakov K.I., Fionov A.V., Isaikina O.Y.,

- Lunin V.V. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 485. P. 432. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.206>
31. Venkataswamy P., Rao K.N., Jampaiah D., Reddy B.M. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 162. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.038>
  32. Huang X., Li L., Liu R., Li H., Lan L., Zhou W. // Catalysis. 2021. V. 11. № 9. Art. 1037. <https://doi.org/10.3390/catal11091037>
  33. Афонасенко Т.Н., Булавченко О.А., Гуляева Т.И., Цыбуля С.В., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 1. С. 127. (Afonasenko T.N., Bulavchenko O.A., Gulyaeva T.I., Tsybulya S.V., Tsyruльников P.G. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. P. 104. <https://doi.org/10.1134/S0023158418010019>)
  34. Yang M., Shen G., Wang Q., Deng K., Liu M., Chen Y., Gong Y., Wang Z. // Molecules. 2021. V. 26. Art. 6363. <https://doi.org/10.3390/molecules26216363>
  35. Martínez-Arias A., Fernández-García M., Belver C., Conesa J.C., Soria J. // Catal. Lett. 2000. V. 65. P. 197. <https://doi.org/10.1023/A:1019089910238>
  36. Silva-Calpa L. del R., Zonetti P.C., Rodrigues C.P., Alves O.C., Appel L.G., de Avillez R.R. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 425. P. 166. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.008>
  37. Anpo M., Costentin G., Giamello E., Lauron-Pernot H., Sojka Z. // J. Catal. 2021. V. 393. P. 259. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.011>
  38. Che M., Dyrek K., Louis C. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4526. <https://doi.org/10.1021/j100267a022>
  39. Borchert H., Frolova Y.V., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Trukhan S.N., Ivanov V.P., Paukshtis E.A., Bukhtiyarov V.I., Sadykov V.A. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 5728. <https://doi.org/10.1021/jp045828c>
  40. Christou S.Y., Álvarez-Galván M.C., Fierro J.L.G., Efsthathiou A.M. // Appl. Catal. B: Environ. 2011. V. 106. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.013>
  41. Han Y.F., Chen F., Zhong Z., Ramesh K., Chen L., Wijdjaja E. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 24450. <https://doi.org/10.1021/jp064941v>
  42. Castro V.D., Polzonetti G. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1989. V. 48. P. 117.
  43. Feng X., Cox D.F. // Surf. Sci. 2016. V. 645. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.10.041>
  44. Gómez L.E., Miró E.E., Boix A.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 5645. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.004>
  45. Bulavchenko O.A., Afonasenko T.N., Ivanchikova A.V., Murzin V.Y., Kremneva A.M., Saraev A.A., Kaichev V.V., Tsybulya S.V. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 16518. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02379>

## $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ Catalysts for CO and Propane Oxidation: The Effect of Manganese Content

T. N. Afonasenko<sup>1, \*</sup>, D. V. Yurpalova<sup>1</sup>, V. L. Yurpalov<sup>2</sup>, V. P. Konovalova<sup>1</sup>, V. A. Rogov<sup>1</sup>,  
E. E. Aydakov<sup>1, 3</sup>, A. N. Serkova<sup>1</sup>, and O. A. Bulavchenko<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>2</sup>Center of New Chemical Technologies, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,  
Neftezhavodskaya, 54, Omsk, 644040 Russia

<sup>3</sup>Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS Nikolsky Prosp., 1,  
Kol'tsovo, 630559 Russia

\*e-mail: atnik@ihcp.ru

\*\*e-mail: obulavchenko@catalysis.ru

The effect of the content of supported manganese on the structural properties and activity in the oxidation reactions of CO and propane for the  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  catalysts prepared by the impregnation method has been studied. It was found that an increase in manganese content to 3.6% wt. (molar ratio  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$ ) leads to an increase in the catalytic activity of  $\text{MnO}_x/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}$  in oxidation reactions. In the case of a higher manganese concentration, the activity changes slightly. According to the XRD, TPR- $\text{H}_2$ , XPS and EPR, an increase in the amount of supported manganese for samples with  $\text{Mn}/(\text{Zr} + \text{Ce}) \leq 0.1$  is accompanied by a change in the lattice constant of the support, an increase in the amount of weakly bound oxygen, as well as the quantity

of oxygen vacancies in the structure of cerium oxide. These changes are due to the incorporation of manganese into the structure of the support and the possible formation of highly dispersed particles of  $\text{MnO}_x$  on its surface which ensures an increase in catalytic activity. Stabilization of catalytic activity with a further increase in the amount of supported manganese correlates with a slight change in the amount of weakly bound oxygen and oxygen vacancies of the support due to the appearance and subsequent increase in the content of the less active  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  phase.

**Keywords:**  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  catalysts, CO oxidation, propane oxidation

## FUNDING

This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 21-73-10218. Analysis of SEM data was supported by FWUR-2024-0032 project.

УДК 541.124:547.211:546.11:546.74

## ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО СОПРЯЖЕНИЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА И АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА Ni С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА

© 2025 г. В. Ю. Бычков<sup>а, \*</sup>, Ю. П. Тюленин<sup>а</sup>, Ю. А. Гордиенко<sup>а</sup>, О. Н. Сильченкова<sup>а</sup>,  
М. М. Слинко<sup>а</sup>, В. Н. Корчак<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: bychkov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 26.09.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 03.02.2025 г.

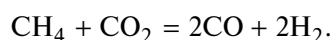
Исследованы углекислотная конверсия метана (УКМ) в стационарном режиме, окисление метана (ОМ) кислородом в автоколебательном режиме, а также совместное протекание УКМ и ОМ на образце никелевой фольги размером 12 × 12 мм. Установлено, что при совместном протекании реакций УКМ и ОМ имеет место кинетическое сопряжение этих реакций, которое проявляется в существенном ускорении реакции УКМ и увеличении концентрации H<sub>2</sub> и CO в определенных фазах автоколебательного цикла по сравнению аналогичными параметрами на данном образце Ni в стационарном режиме. Эффект ускорения углекислотной конверсии метана и увеличения средних за период концентраций H<sub>2</sub> и CO наблюдали в интервале температур 575–700°C. Концентрация H<sub>2</sub>, средняя за период колебаний, максимально возрастала в 13.8 раза при температуре 625°C при использовании исходной газовой смеси 48.25% CH<sub>4</sub>–48.25% CO<sub>2</sub>–3.5% O<sub>2</sub>. Максимальный рост концентрации CO, средней за период колебаний, составлял 4.6 раза при температуре 625°C.

**Ключевые слова:** кинетическое сопряжение, углекислотная конверсия метана, окисление метана, автоколебания, никель

**DOI:** 10.31857/S0453881125010021, **EDN:** EIPPWU

### ВВЕДЕНИЕ

Реакцию углекислотной конверсии метана (УКМ) интенсивно изучают на протяжении нескольких последних десятилетий [1–16]. Интерес к этой реакции обусловлен тем, что в ней два исходных газа, создающих парниковый эффект в атмосфере (CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>), превращаются в синтез-газ с отношением H<sub>2</sub>/CO, подходящим для синтеза углеводородов и кислородсодержащих соединений в процессе Фишера–Тропша:



Однако есть несколько серьезных проблем, таких как образование кокса и спекание металлического компонента, которые снижают каталитическую активность и стабильность катализаторов и, соответственно, препятствуют коммерциализации этого процесса. Для решения указанных проблем в последние годы было

выполнено множество работ [1–16], в которых авторы тестировали в реакции УКМ различные комбинации активного металла, промотора, носителя и метода приготовления, а также разные конфигурации реакционных систем и условий проведения реакции.

Наиболее часто в реакции УКМ в качестве катализатора исследуют нанесенные никелевые системы. Однако они склонны к отложению кокса на поверхности металла, что может приводить к их деактивации и/или забиванию трубок с катализатором внутри реактора. В литературе были предложены различные методы для снижения коксообразования на никелевых системах. Например, было показано, что накопление кокса уменьшается, когда в катализатор добавляют оксиды щелочноземельных или редкоземельных металлов [17–23]. В ряде публикаций предлага-

ют использовать циклические режимы (chemical looping) с периодической регенерацией образцов [24—28]. Другим способом является добавление  $O_2$  к исходной газовой смеси, что может приводить к росту выхода  $H_2$  и  $CO$  [29, 30]. Ранее мы предложили модифицированный способ с добавлением  $O_2$  в исходную смесь  $CH_4/CO_2$ , который отличается тем, что каталитическая реакция происходит в автоколебательном режиме [31, 32]. Известно [33—38], что окисление метана на никеле может протекать в автоколебательном режиме, когда никель применяется в массивной форме (фольга, проволока, пенометалл и т. п.). В автоколебательном режиме в двух разных фазах колебания чередуются парциальное окисление метана, которое сопровождается отложением углерода на катализаторе, и глубокое окисление метана, в ходе которого накопленный ранее углерод сгорает с образованием  $CO_2$ . Таким образом, в автоколебательном режиме реакции происходит периодическая регенерация никеля без использования дополнительных технологических приемов, таких как переключение разных газовых потоков, перемещение катализатора между разными реакторами и т. п.

Эффект авторегенерации в процессе окисления метана можно применять для регенерации никеля в реакции УКМ за счет кинетического сопряжения реакций УКМ и окисления метана (ОМ). Первые результаты такого исследования были опубликованы нами в работах [31, 32], где было обнаружено относительное увеличение скорости УКМ на никелевой фольге в отдельных фазах колебательного цикла. Было изучено влияние концентрации  $O_2$  в исходной смеси в интервале 3.5—0.5 об.%  $O_2$  на рост скорости УКМ и показано, что лучшие результаты достигаются при содержании 3.5%  $O_2$ . Мы не повышали концентрацию  $O_2$  в исходной смеси выше 3.5%  $O_2$ , чтобы избежать условий, когда реакция ОМ будет превалировать над реакцией УКМ и эффект кинетического сопряжения будет не столь очевидным. К сожалению, в условиях, исследованных в [31, 32] (образец никелевой фольги размером  $3 \times 10$  мм), увеличение скорости УКМ не приводило к существенному росту концентрации  $H_2$  в продуктах реакции. В дальнейшем исследовании была поставлена задача расширить диапазон экспериментальных условий за счет использования различных форм металлического никеля. Мы протестировали различные отрезки никелевой фольги, а также проволоки и пеноникеля. В случае образцов проволоки и пеноникеля автоко-

лебания были обнаружены лишь в узких температурных интервалах ( $600$ — $625^\circ C$  и  $675$ — $700^\circ C$  соответственно) с малым образованием  $H_2$ . Лучшие результаты были получены для отрезков Ni-фольги размером  $12 \times 12$  мм и для исходной газовой смеси состава  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$  с добавкой 3.5 об.%  $O_2$ . В настоящей работе мы детально описываем результаты сравнения каталитической активности образца никелевой фольги  $12 \times 12$  мм в стационарной реакции УКМ в потоке газовой смеси с соотношением  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$  и активности того же никелевого образца в аналогичной смеси с небольшой добавкой кислорода (3.5%) в условиях автоколебательного режима.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали образец никелевой фольги размером  $12 \times 12 \times 0.1$  мм. Образец помещали в трубчатый кварцевый реактор с внутренним диаметром 6 мм, складывая его гармошкой. Трубку реактора устанавливали вертикально. Образец фольги также располагали вертикально по центру трубки. Поток газа подавали в реактор сверху вниз, так что протекающий газ обтекал поверхность фольги. Измерения проводили при атмосферном давлении в интервале температур  $500$ — $750^\circ C$ .

Часть газового потока, выходящего из реактора, направляли в масс-спектрометр OmniStar GSD301 (“Pfeiffer”, Германия). Масс-спектрометр непрерывно регистрировал сигналы с  $m/z = 2$  ( $H_2$ ), 18 ( $H_2O$ ), 28 ( $CO$ ,  $CO_2$ ), 32 ( $O_2$ ), 40 (Ar), 44 ( $CO_2$ ) ( $m/z$  обозначает отношение молекулярной массы ионизированных молекул к их заряду). Чтобы определить содержание  $CO$  в продуктах, из сигнала с  $m/z = 28$  вычитали величины, соответствующие вкладам от  $CO_2$ .

Для каталитических испытаний использовали следующие газовые смеси:

1) для тестирования скорости стационарной реакции УКМ применяли смесь состава  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$ ;

2) для одновременного тестирования реакций УКМ и ОМ к смеси состава  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$  добавляли  $O_2$  в количестве 3.5 об.% (48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$ );

3) для тестирования только реакции ОМ использовали смесь  $CH_4 : Ar = 1 : 1$  с добавкой 3.5%  $O_2$  (48.25%  $CH_4$ —48.25% Ar—3.5%  $O_2$ ), а также смесь состава  $CH_4 : O_2 : Ar = 20 : 5 : 1$  (77%  $CH_4$ —19%  $O_2$ —4% Ar).

Концентрацию  $O_2$  выбрали таким образом, чтобы количество  $O_2$  было достаточно малым по сравнению с количеством  $CO_2$ , но достаточно большим, чтобы наблюдались регулярные автоколебания за счет реакции окисления. Скорость потока составляла 15–30 мл/мин.

В случае наблюдения автоколебаний для концентраций газообразных продуктов вычисляли средние за период колебания значения. Для этой цели проводили интегрирование кривых концентраций соответствующих веществ для интервала времени, включающего несколько целых периодов колебаний, и делили интегральную величину на величину данного интервала времени. Полученные значения концентраций (и производные от них величины конверсий) называли средними за период колебания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Углекислотная конверсия метана на никелевой фольге в стационарном режиме*

Скорость углекислотной конверсии метана на фольге никеля тестировали в потоке смеси с соотношением  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$  в интервале температур 600–750°C. В табл. 1 приведены величины стационарных конверсий метана и  $CO_2$ , а также концентраций  $H_2$  и  $CO$  при разных температурах при скорости потока 20 мл/мин. Рис. 1а, 1б показывают влияние скорости потока в интервале 15–30 мл/мин на конверсию  $CO_2$

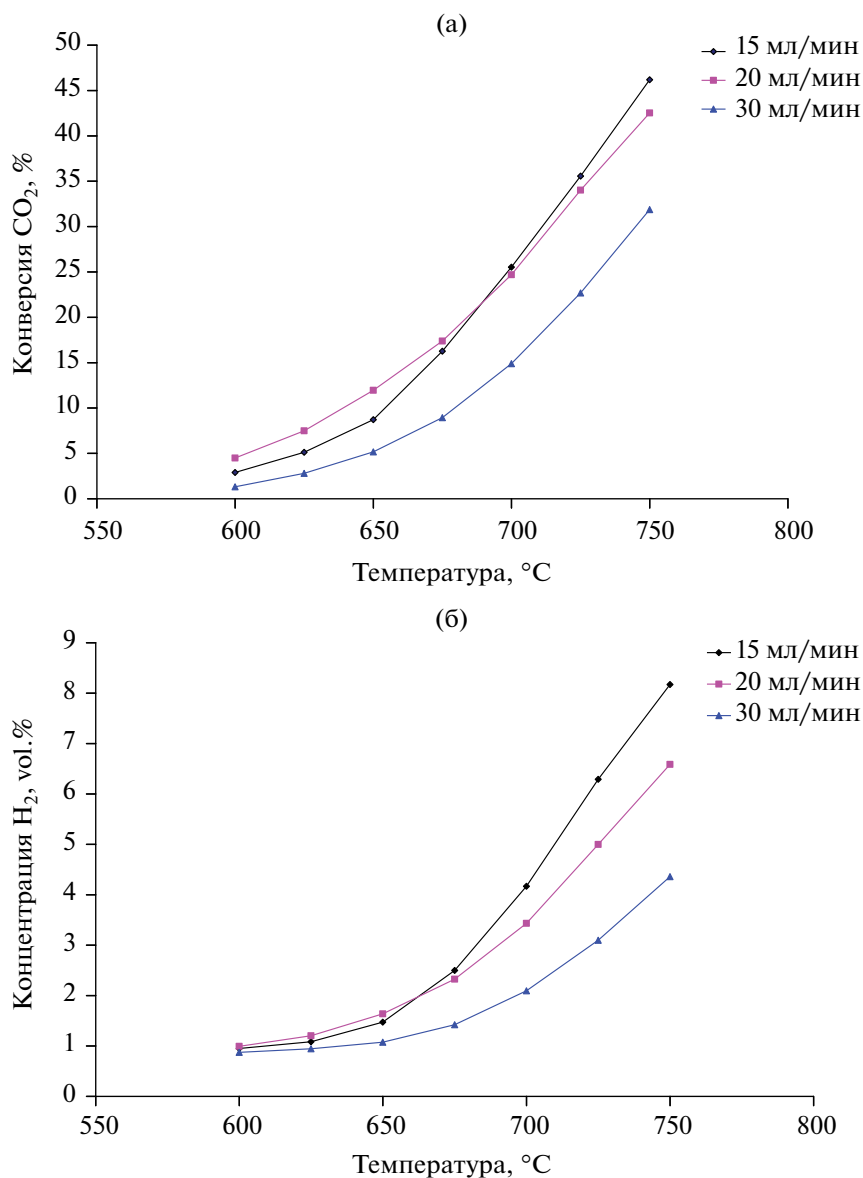
и концентрацию  $H_2$ . При температурах выше 675°C конверсия  $CO_2$  и концентрация  $H_2$  монотонно снижаются с ростом скорости потока газа. Однако в интервале 600–675°C максимальные величины были получены для промежуточной скорости потока 20 мл/мин. Из приведенных данных видно, что при температуре 750°C и, вероятно, выше достигаются достаточно высокие концентрации  $H_2$  и  $CO$ , но при более низких температурах 600–700°C в данных условиях стационарные концентрации  $H_2$  и  $CO$  относительно небольшие.

В условиях термодинамического равновесия для исходной смеси  $CO_2 : H_4 = 1 : 1$  при давлении 100 кПа система должна содержать 26.5 и 35 мол.%  $H_2$  при 600 и 700°C соответственно [3]. Это на порядок больше, чем мы наблюдаем в эксперименте в наших условиях. Одной из причин низкой скорости УКМ на нашем катализаторе может быть торможение реакции из-за блокировки поверхности никеля углеродными отложениями/коксом. Ранее [39] мы показали методом термогравиметрии, что при нагреве катализатора  $Ni/Al_2O_3$  в потоке смеси  $CO_2 : CH_4 = 1 : 1$  от 30 до 800°C значительный рост веса катализатора за счет накопления углерода происходит в интервале 500–650°C. При более высоких температурах увеличение веса прекращалось. Этот результат подтверждает, что низкая скорость УКМ на никеле связана с отравлением катализатора углеродом.

**Таблица 1.** Величины конверсии метана и  $CO_2$  (%) и концентрации  $H_2$  и  $CO$  при углекислотной конверсии метана на фольге  $Ni^*$

Температура, °C	Конверсия, %		Концентрация, об.%	
	$CO_2$	$CH_4$	$H_2$	$CO$
600	4.48	2.73	0.99	2.82
625	7.48	5.05	1.20	4.85
650	11.94	8.21	1.64	7.84
675	17.37	11.98	2.32	11.78
700	24.69	17.01	3.43	17.22
725	34.01	23.65	5.00	24.63
750	42.53	30.00	6.58	31.74

\*Условия процесса:  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$ , 20 мл/мин.

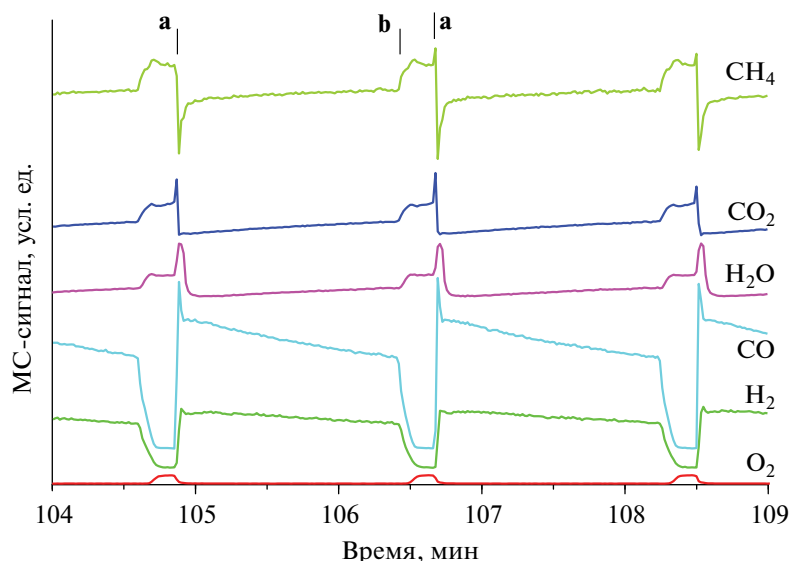


**Рис. 1.** Зависимости конверсии CO<sub>2</sub> (а) и концентрации H<sub>2</sub> (б) от температуры при взаимодействии Ni-фольги с потоком смеси CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 1.

#### *Окисление метана на никелевой фольге в автоколебательном режиме*

Автоколебания при окислении метана на никеле ранее уже наблюдали на никелевой фольге, проволоке и пенометалле различного размера [33—38]. В настоящей работе мы воспроизвели эти результаты для нашего образца фольги никеля в диапазоне температур 650—700°C при скоростях потока смеси 77% CH<sub>4</sub>—19% O<sub>2</sub>—4% Ar, равных 20—40 мл/мин. На рис. 2 показаны автоколебания скорости реакции при температуре 700°C и скорости потока 40 мл/мин. При таких условиях фиксируются автоколебания с наиболее выраженной

структурой. Из рис. 2 видно, что колебания состоят из двух чередующихся фаз **a—b** и **b—a**. Фаза **a—b** характеризуется большим расходом метана и кислорода и меньшим образованием CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, чем фаза **b—a**. Кроме того, в фазе **a—b** происходит интенсивное образование CO и H<sub>2</sub>. Напротив, в фазе **b—a** скорость окисления метана замедляется, и наблюдается только глубокое окисление метана до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а продукты парциального окисления CO и H<sub>2</sub> практически отсутствуют. Ранее методами РФА, ТГ было установлено [36, 38, 40], что в фазе **a—b** поверхность никеля находится в восстановленном металлическом состоянии,

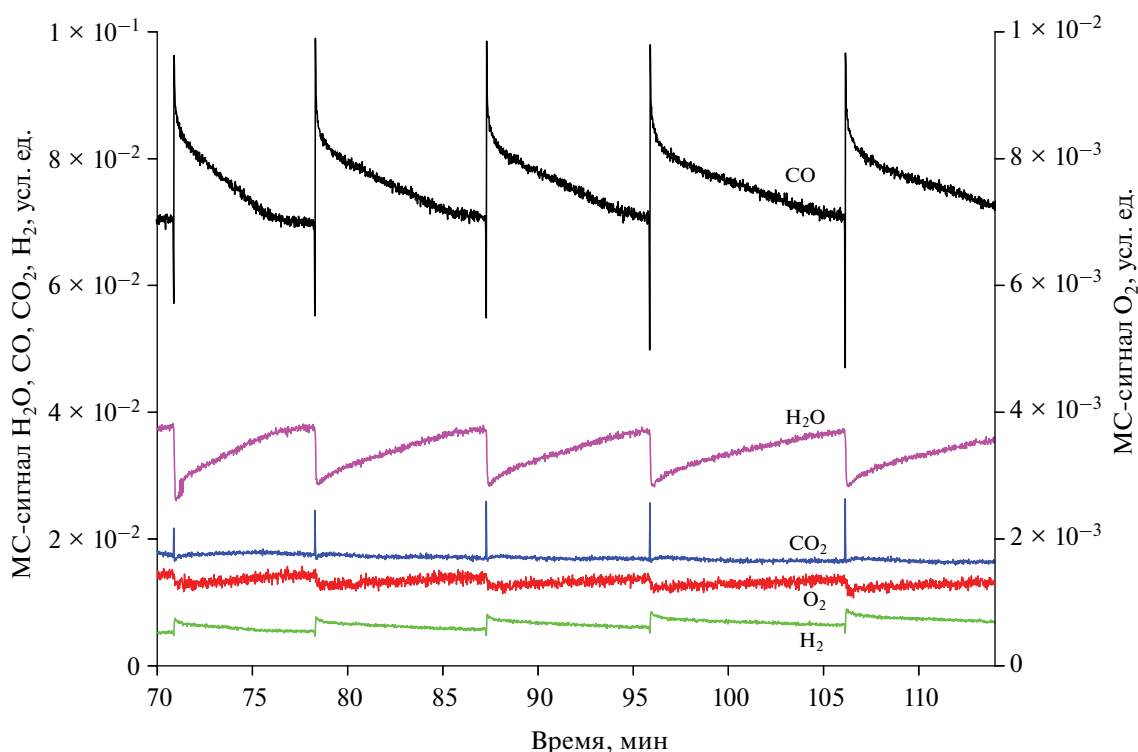


**Рис. 2.** Временные изменения сигналов масс-спектрометра при значениях  $m/z$ , равных 2 ( $H_2$ ), 15 ( $CH_4$ ), 18 ( $H_2O$ ), 28 ( $CO$ ), 32 ( $O_2$ ), 44 ( $CO_2$ ), при взаимодействии смеси 77%  $CH_4$ —19%  $O_2$ —4%  $Ar$  с  $Ni$ -фольгой при 700°C (40 мл/мин).

а в фазе **б—а** — в окисленном состоянии. Также было показано [36, 40], что в процессе автоколебаний имеет место периодическое накопление углерода на катализаторе в фазе **а—б** и его удаление в фазе **б—а** путем окисления до оксидов углерода. Таким образом, в ходе колебаний происходит пе-

риодическое закоксовывание поверхности никеля и последующая регенерация активной поверхности за счет сгорания накопленного кокса.

На рис. 3 приведены результаты процесса окисления метана на том же образце никеля в потоке



**Рис. 3.** Временные изменения сигналов масс-спектрометра при значениях  $m/z$ , равных 2 ( $H_2$ ), 15 ( $CH_4$ ), 18 ( $H_2O$ ), 28 ( $CO$ ), 32 ( $O_2$ ), 44 ( $CO_2$ ), при взаимодействии смеси 48.25%  $CH_4$ —48.25%  $Ar$ —3.5%  $O_2$  с  $Ni$ -фольгой при 650°C (30 мл/мин).



смеси с меньшим содержанием кислорода — 3.5%. Из рис. 3 видно, что автоколебательный режим реакции наблюдается и при таких концентрациях, однако температурный интервал автоколебаний (колебания фиксировали при 550—650°C) смещается в сторону меньших температур. Сохранение автоколебаний при такой низкой концентрации  $O_2$  позволяет использовать эту реакцию для изучения кинетического сопряжения с реакцией УКМ.

*Совместное протекание окисления метана и углекислотной конверсии метана на никелевой фольге в автоколебательном режиме*

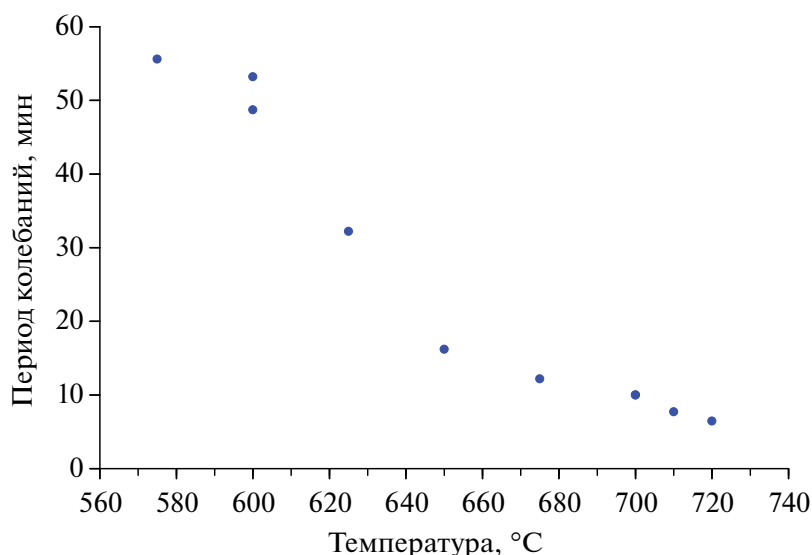
Совместное проведение реакций УКМ и ОМ выполняли в потоке смеси 48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$ . Регулярные автоколебания скорости реакции в данной смеси наблюдали в интервале температур 575—720°C. При температуре ниже 575°C колебания становились очень редкими и нерегулярными, а при повышении температуры до 730°C и выше колебания исчезали. Период колебаний уменьшался с ростом температуры от 55 мин при 575°C до 6.5 мин при 720°C (рис. 4).

На рис. 5а—5в показаны колебания концентраций  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $H_2$  и  $O_2$  при температурах 700, 650 и 600°C. Из рисунков следует, что, как и в эксперименте, результаты которого приведены на рис. 2, период колебания состоит из двух фаз **a—b** и **b—a** (обозначены только на рис. 5в для температуры 600°C, так как при температурах 700 и 650°C точки **a** и **b** были бы расположены слишком близко по времени), различающихся

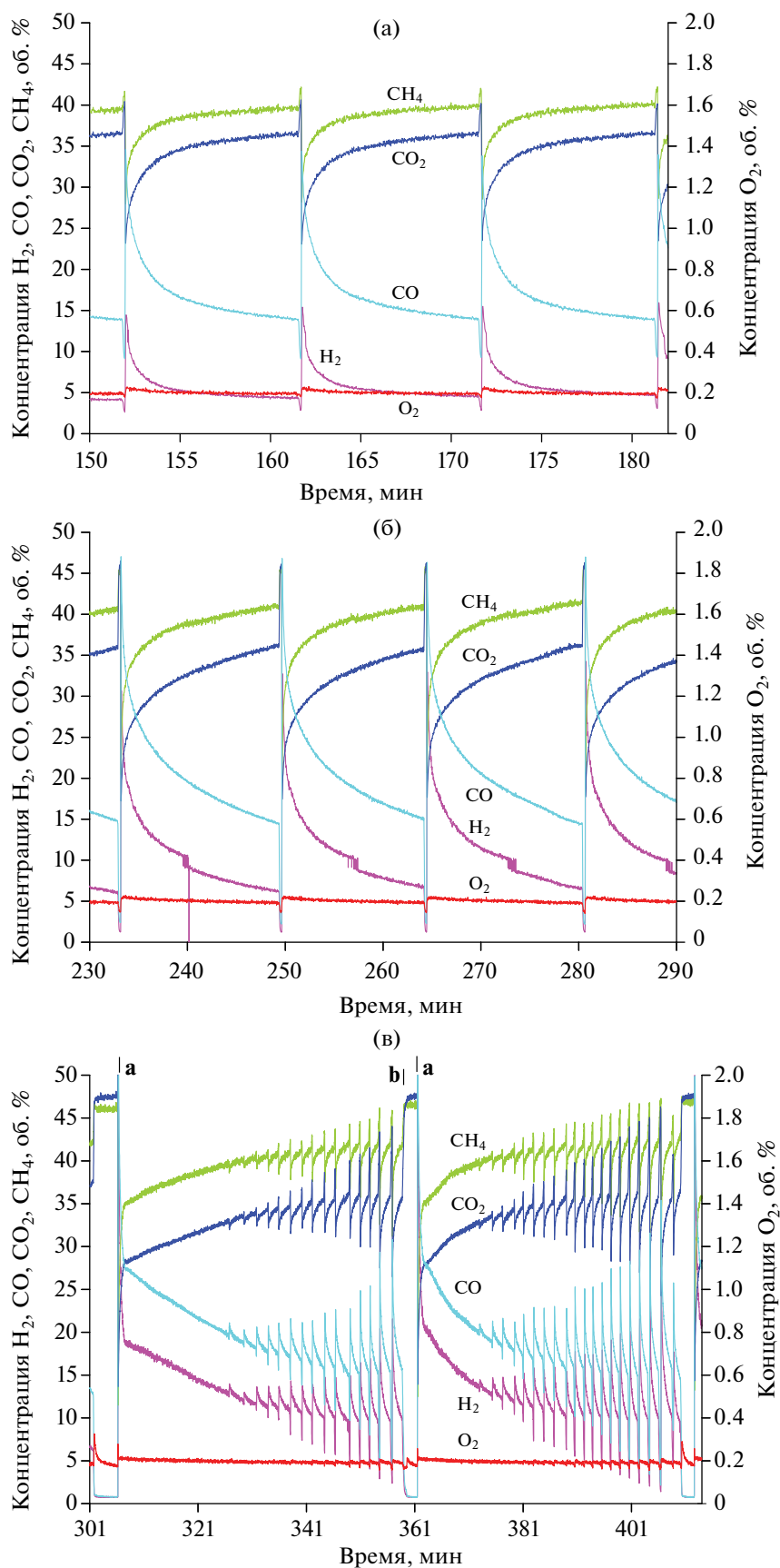
скоростями расходования метана и кислорода. Фаза колебания **a—b** начинается резким падением содержания метана и кислорода в газовой смеси, а также ростом интенсивности сигналов  $CO$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ . В отличие от рис. 2, при этом также наблюдается отрицательный пик на кривой  $CO_2$ , свидетельствующий об одновременном увеличении скорости УКМ. Аналогично фаза колебаний **b—a** начинается резким ростом сигналов метана,  $O_2$  и  $CO_2$ , т. е. снижением их конверсии, и падением интенсивности сигналов  $CO$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ .

Из рис. 5в следует, что при температуре реакции 600°C двухфазный цикл колебаний осложняется протеканием более частых колебаний меньшей интенсивности, возникающих во второй половине фазы автоколебаний **a—b**.

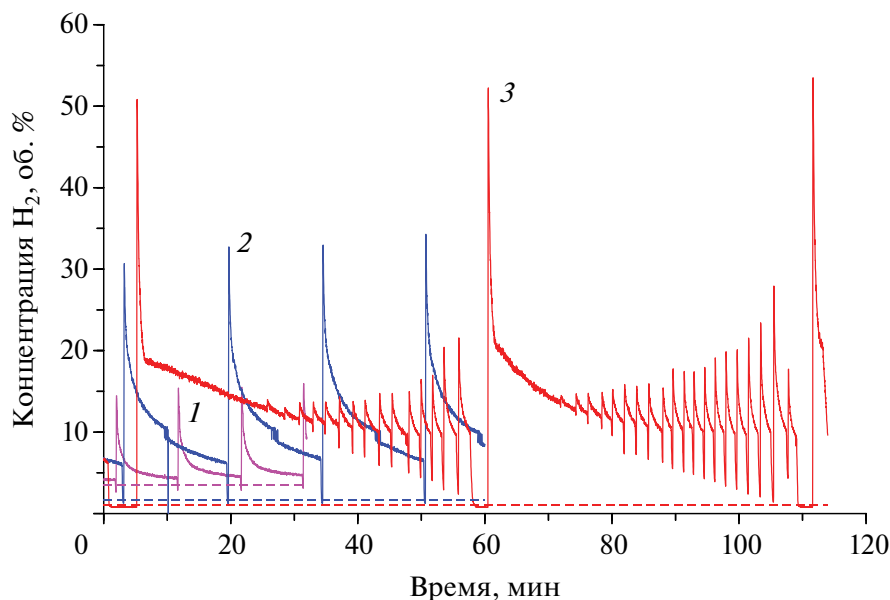
На рис. 6 приведены изменения концентрации  $H_2$  в ходе колебаний при температурах 700, 650 и 600°C. На этом же рисунке пунктирными линиями обозначены уровни концентрации  $H_2$ , зафиксированные в случае стационарной реакции УКМ на том же образце Ni при тех же температурах и скоростях потока газа. Из рис. 6 видно, что концентрация  $H_2$  в фазе колебания **b—a** реакции немного ниже концентрации  $H_2$  в стационарной реакции, однако в фазе колебания **a—b** многократно превышает эту величину. Максимальное количество  $H_2$  наблюдается в начале фазы колебаний **a—b**. Затем концентрация  $H_2$  постепенно снижается, но все равно остается существенно выше величины стационарной концентрации  $H_2$ .



**Рис. 4.** Зависимость периода колебаний от температуры при взаимодействии Ni-фольги с потоком смеси 48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$  (20 мл/мин).



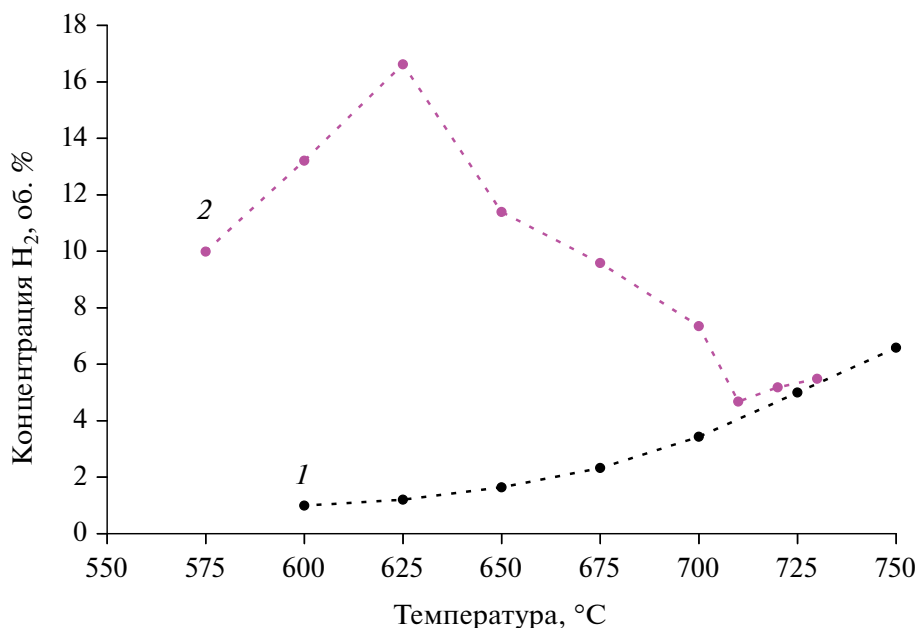
**Рис. 5.** Временные изменения сигналов концентраций CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO и O<sub>2</sub> при взаимодействии смеси 48.25% CH<sub>4</sub>—48.25% CO<sub>2</sub>—3.5% O<sub>2</sub> (20 мл/мин) с Ni-фольгой при 700 (а), 650 (б) и 600°C (в).



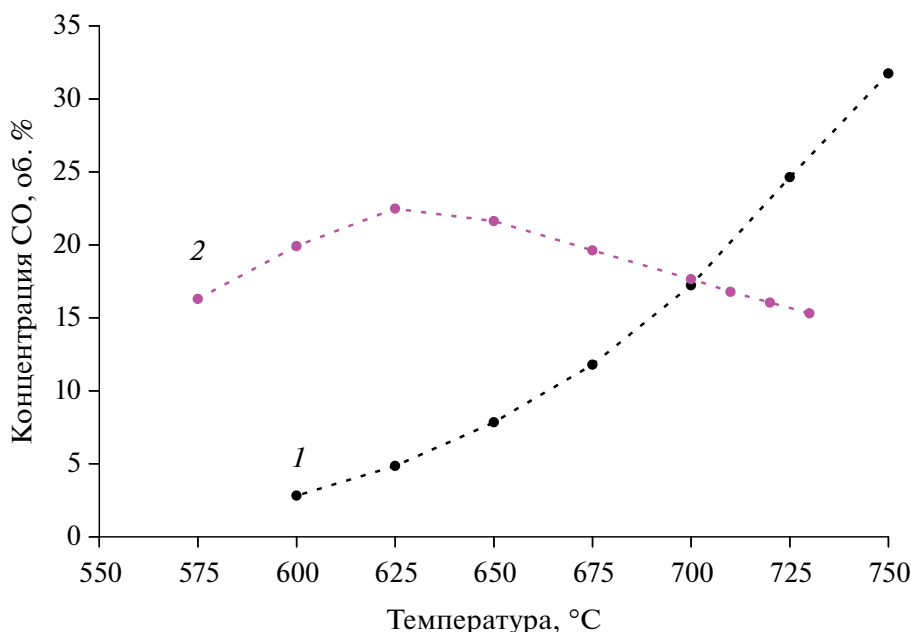
**Рис. 6.** Колебания концентрации  $H_2$  при взаимодействии смеси 48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$  (20 мл/мин) с Ni-фольгой при 700 (1), 650 (2) и 600°C (3) и стационарные величины концентрации  $H_2$  в потоке смеси 48%  $CH_4$ —48%  $CO_2$ —4%  $Ar$  при тех же температурах.

По результатам экспериментов были вычислены средние за период колебания концентрации  $H_2$  и  $CO$ , а также средние за период значения конверсии  $CO_2$  и  $CH_4$ . Их зависимости от температуры реакции показаны на рис. 7—10. На этих же рисунках приведены аналогичные величины, полученные в условиях стационарной реакции УКМ на том же образце фольги Ni при тех же скоростях потока газа.

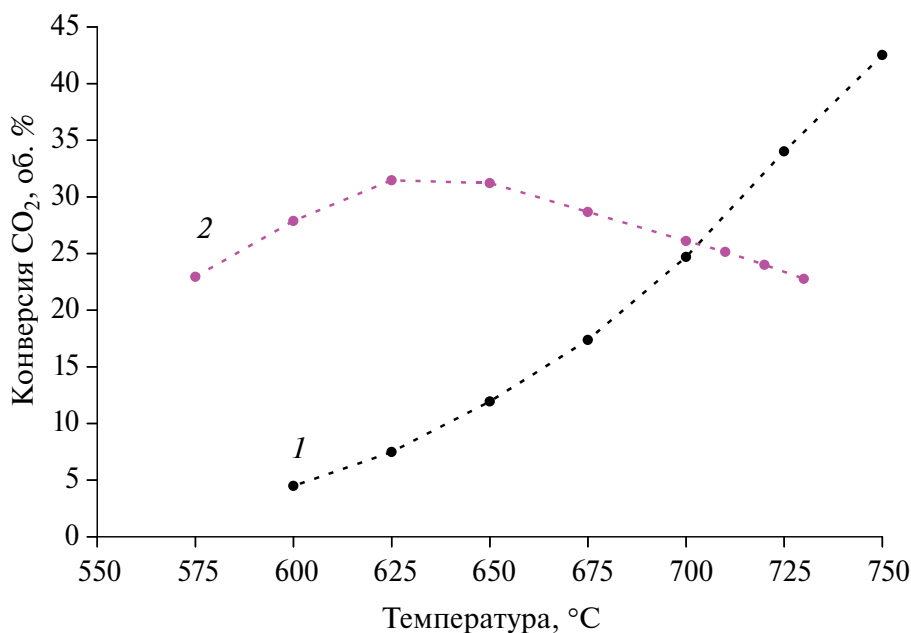
Из рис. 7 видно, что в интервале температур 575—700°C наблюдается значительное превышение средних за период концентраций  $H_2$  в условиях автоколебаний относительно величин в условиях стационарной реакции УКМ. Средняя за период концентрация  $H_2$  растет с повышением температуры от 575°C и достигает максимума 16.6% при 625°C, что больше концентрации  $H_2$



**Рис. 7.** Температурные зависимости стационарной концентрации  $H_2$  в потоке смеси  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$  (1) и средней за период концентрации  $H_2$  в потоке смеси 48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$  (2).



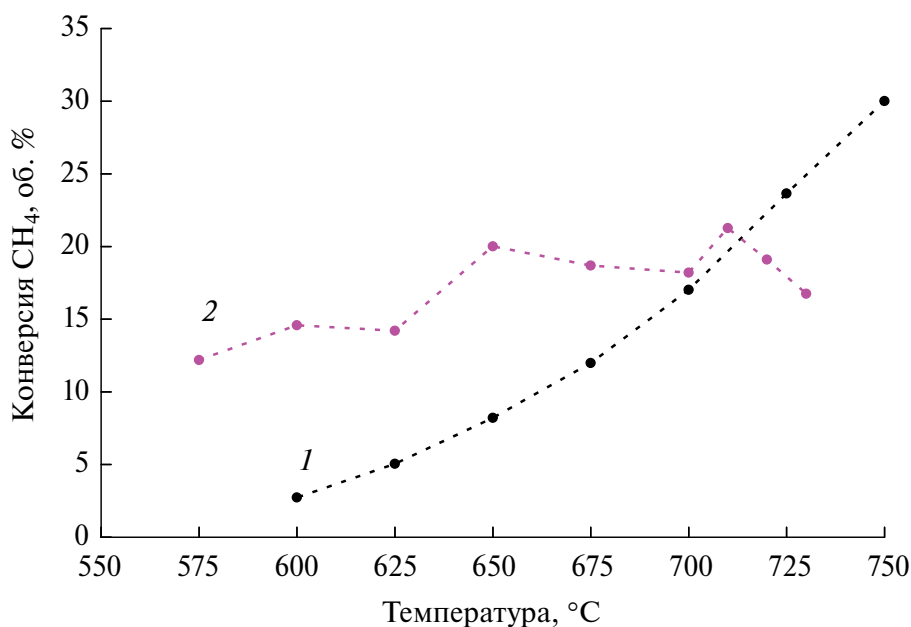
**Рис. 8.** Температурные зависимости стационарной концентрации CO в потоке смеси  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$  (1) и средней за период концентрации CO в потоке смеси 48.25%  $\text{CH}_4$ —48.25%  $\text{CO}_2$ —3.5%  $\text{O}_2$  (2).



**Рис. 9.** Температурные зависимости стационарной конверсии  $\text{CO}_2$  в потоке смеси  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$  (1) и средней за период конверсии  $\text{CO}_2$  в потоке смеси 48.25%  $\text{CH}_4$ —48.25%  $\text{CO}_2$ —3.5%  $\text{O}_2$  (2).

в стационарной реакции УКМ в 13.8 раз. При дальнейшем нагреве величина средней за период концентрации  $\text{H}_2$  снижается и в интервале 710—730°C практически совпадает с концентрацией  $\text{H}_2$  в условиях стационарной реакции. Похожим образом ведет себя средняя за период концен-

трация CO (рис. 8), которая растет с повышением температуры от 575°C, достигает максимума 22.5% при 625°C, что больше концентрации CO в стационарной реакции УКМ в 4.6 раза, затем снижается и при 700°C фактически равняется концентрации CO в стационарной реакции УКМ.



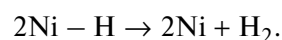
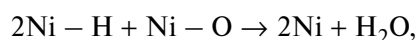
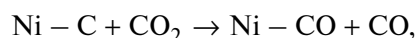
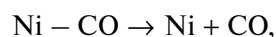
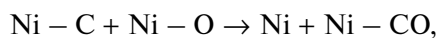
**Рис. 10.** Температурные зависимости стационарной конверсии  $\text{CH}_4$  в потоке смеси  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$  (1) и средней за период конверсии  $\text{CH}_4$  в потоке смеси 48.25%  $\text{CH}_4$ —48.25%  $\text{CO}_2$ —3.5%  $\text{O}_2$  (2).

При дальнейшем нагреве средняя за период концентрация  $\text{CO}$  заметно ниже стационарных значений. Похожие результаты можно видеть и для средней за период конверсии  $\text{CO}_2$  (рис. 9). В отличие от  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , средняя за период величина конверсии метана (рис. 10) показала заметный разброс при повышении температуры. По-видимому, можно говорить об относительно небольшом увеличении (с учетом разброса данных) конверсии  $\text{CH}_4$  с ростом температуры.

В предыдущей статье [32] мы приводили данные о возрастании средней за период величины конверсии  $\text{CO}_2$  в случае кинетического сопряжения УКМ и ОМ на образце никелевой фольги  $3 \times 10$  мм (среднюю за период концентрацию  $\text{H}_2$  в этой работе не вычисляли, так как интенсивность сигнала от  $\text{H}_2$  была невелика). Превышение средней за период конверсии  $\text{CO}_2$  относительно величины конверсии  $\text{CO}_2$  в стационарной реакции УКМ на том же образце фольги отмечалось в интервале температур  $600$ — $750^\circ\text{C}$ , максимальная разница между этими величинами составила 19.5% при  $725^\circ\text{C}$ . В настоящей работе для образца фольги размером  $12 \times 12$  мм превышение средней за период конверсии  $\text{CO}_2$  относительно величины конверсии  $\text{CO}_2$  в стационарной реакции УКМ наблюдали в интервале температур  $575$ — $675^\circ\text{C}$  с максимумом 31.5% при  $625^\circ\text{C}$ . То есть имеет место дополнительное увеличение скорости УКМ при существенном снижении температуры проведения процесса.

#### Механизм кинетического сопряжения

Чтобы понять природу возрастания средних за период концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , а также конверсии  $\text{CO}_2$  в реакции углекислотной конверсии метана за счет кинетического сопряжения с автоколебательным окислением метана, следует рассмотреть более детально механизмы данных реакций. Считается [1—4], что механизм углекислотной конверсии метана включает в себя стадии хемосорбции  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  на металлическом  $\text{Ni}$  с получением поверхностных промежуточных частиц  $\text{Ni}-\text{C}$ ,  $\text{Ni}-\text{O}$ ,  $\text{Ni}-\text{H}$  и их последующими превращениями:



В литературе можно обнаружить и более подробные схемы механизма углекислотной конверсии метана [1—4], но все они включают формирование частиц  $\text{Ni}-\text{C}$  посредством диссоциативной хемосорбции  $\text{CH}_4$ , а также образование частиц

Ni—O при адсорбции углекислого газа. Показано [1—4], что чрезмерное накопление частиц Ni—C или Ni—O в условиях реакции приводит к зауглероживанию никеля или к окислению металлического никеля, что, в свою очередь, ведет к значительному снижению каталитической активности в процессе УКМ.

Механизм автоколебательного окисления метана на никеле также достаточно изучен. Показано [36, 38], что в ходе автоколебаний состояние поверхности Ni периодически изменяется между восстановленной металлической поверхностью и окисленной поверхностью, содержащей NiO. Металлическая поверхность Ni имеет высокую каталитическую активность за счет того, что именно на металлическом никеле происходит активация метана и образование продуктов его хемосорбции. Так как исходная газовая смесь имеет стехиометрический недостаток  $O_2$  (это одно из необходимых условий возникновения автоколебаний в рассматриваемой системе), в данной фазе колебаний протекает, в основном, парциальное окисление метана до CO и  $H_2$ . Окисленная поверхность никелевой фольги имеет относительно низкую каталитическую активность и приводит только к глубокому окислению метана до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Точный механизм возникновения автоколебаний в окислении  $CH_4$  на Ni остается предметом дискуссий [41], однако эксперименты показали [36, 40], что в момент интенсивного парциального окисления метана (интервал **a—b** на рис. 1) катализатор аккумулирует углерод, который затем выделяется в виде  $CO_2$  в последующей фазе **b—a** колебательного цикла. Таким образом, в ходе автоколебательного окисления  $CH_4$  на Ni происходит периодическое закоксовывание и регенерация никелевого катализатора. Эти периодические процессы объясняют колебательное поведение величины концентрации  $CO_2$  в ходе совместного проведения УКМ и ОМ на никеле (рис. 5). Когда поверхность никелевой фольги является окисленной в соответствующей фазе колебательного цикла (интервал **b—a** на рис. 5в), скорость реакции УКМ очень низкая, так как поверхность NiO не способна к диссоциативной хемосорбции метана. В то же время в этой фазе колебаний практически полностью удаляются углеродные отложения, так как кислород исходной газовой смеси не расходуется полностью на окисление метана и может окислять углеродные отложения. При переходе к следующей фазе колебаний (интервал **a—b** на рис. 5в) происходит быстрое восстановление поверхностного оксида,

и получается свободная металлическая поверхность Ni, которая демонстрирует исключительно высокую каталитическую активность, в том числе в процессе УКМ. Со временем каталитическая активность снижается (вероятно, из-за отложения углерода в этой фазе колебаний) и постепенно приближается к величине, характерной для стационарного протекания УКМ при данных условиях (пунктирные линии на рис. 6). Затем система снова переходит к фазе колебания с окисленной поверхностью, и скорость УКМ резко падает. Тем не менее, как показывают результаты, приведенные на рис. 7—10, средние за период колебаний конверсии  $CO_2$  и концентрации  $H_2$  и CO за время колебательного цикла могут значительно превышать аналогичные величины в стационарном режиме.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при совместном протекании стационарной реакции углекислотной конверсии метана (УКМ) и автоколебательной реакции окисления метана (ОМ) на никелевой фольге происходит их кинетическое сопряжение. Сопряженные реакции УКМ и ОМ также протекают в автоколебательном режиме. Кинетическое сопряжение проявляется в заметном росте скорости углекислотной конверсии метана по сравнению со скоростью стационарной реакции УКМ в аналогичных условиях в отсутствие  $O_2$ . Наблюдается ускорение углекислотной конверсии метана в определенных фазах колебательного цикла. Кроме того, средние за период значения конверсий  $CO_2$  и  $CH_4$ , а также средние за период концентрации  $H_2$  и CO за время колебательного цикла могут значительно превышать аналогичные величины в стационарном режиме. Эффект ускорения углекислотной конверсии метана за счет кинетического сопряжения зафиксирован в интервале температур 575—700°C. Концентрация  $H_2$ , средняя за период колебаний, максимально возросла в 13.8 раза при 625°C при составе исходной газовой смеси 48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$ . Максимальный рост средней за период колебаний концентрации CO составил 4.6 раза при температуре 625°C. Такой эффект ускорения средней за период скорости УКМ объясняется периодической авторегенерацией никеля во время автоколебаний. Сравнение полученных в настоящей работе данных с результатами тестирования образца никелевой фольги  $3 \times 10$  мм [31, 32] показало, что образец фольги размером  $12 \times 12$  мм

демонстрирует дополнительное увеличение скорости УКМ при существенном снижении температуры проведения процесса.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-23-00030.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bradford M.C.J., Vannice M.A.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1999. V. 41. P. 1.
2. *Крылов О.В.* // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 19. (*Krylov O.V.* // Ross. Khim. Zh. 2000. V. 44. P. 19.)
3. *Shah Y.T., Gardner T.H.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 2014. V. 56. P. 476.
4. *Jang W.-J., Shim J.-O., Kim H.-M., Yoo S.-Y., Roh H.-S.* // Catal. Today. 2019. V. 324. P. 15.
5. *Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Кость В.В., Числова И.В., Яфарова Л.В., Зверева И.А., Лядов А.С.* // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 663.
6. *Грабченко М.В., Дорофеева Н.В., Лапин И.Н., La Parola V., Liotta L.F., Водянкина О.В.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 718.
7. *Дорофеева Н.В., Харламова Т.С., Парола В.Ла., Лиотта Л.Ф., Водянкина О.В.* // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 505. № 1. С. 83.
8. *Дедов А.Г., Шляхтин О.А., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Малышев С.А., Тюменова С.И., Баранчиков А.Е., Моисеев И.И.* // Докл. АН. 2017. Т. 477. № 4. С. 425.
9. *Цодиков М.В., Тепляков В.В., Федотов А.С., Козицына Н.Ю., Бычков В.Ю., Корчак В.Н., Моисеев И.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 1. С. 54.
10. *Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Скудин В.В., Шульмин Д.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2013. Т. 3. № 2. С. 139.
11. *Касацкий Н.Г., Найборошенко Ю.С., Китлер В.Д., Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Галактионова Л.В., Голобоков Н.Н.* Патент RU2351392 C1, 2009.
12. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Мухин И.Е., Караваев А.А., Тюменова С.И., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Маслаков К.И., Быков М.А., Моисеев И.И.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 156.
13. *Галактионова Л.В., Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Горбунова Е.И., Белоусова В.Н., Найборошенко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 271–275.
14. *Платонов Е.А., Братчикова И.Г., Ягодовский В.Д., Мурга З.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1302.
15. *Тарасов А.Л., Ткаченко О.П., Кириченко О.А., Кустов Л.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 12. С. 2820.
16. *Rahimi A.R., AleEbrahim H., Sohrabi M., Nouri S.M.M.* // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 5. P. 578.
17. *Ahn S., Littlewood P., Liu Y., Marks T.J., Stair P.C.* // ACS Catal. 2022. V. 12. P. 10522.
18. *Zhang M., Zhang J., Zhang Q., Han Y.* // Appl. Catal. A: Gen. 2022. V. 639. Art. 118639.
19. *Yang E., Nam E., Jo Y., An K.* // Appl. Catal. B: Environ. 2023. V. 339. Art. 123152.
20. *Wen F., Xu C., Huang N., Wang T., Sun X., Li H., Zhang R., Xia G.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 69. P. 1481.
21. *Marinho A.L.A., Rabelo-Neto R.C., Bion N., Tonio-lo F.S., Noronha F.B.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 1. P. 1151.
22. *Ghany M.A.A., Alsaffar M.A., Mageed A.K., Sukkar K.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 76. P. 386.
23. *Zhang J., Fan H., Wang Y., Li R., Ma Q., Zhao T.-S.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 51. P. 399.
24. *Hu J., Galvita V.V., Poelman H., Detavernier C., Marin G.B.* // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 231. P. 123.
25. *Stroud T., Smith T.J., Saché E.L., Santos J.L., Centeno M.A., Arellano-Garcia H., Odriozola J.A., Reina T.R.* // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 224. P. 125.
26. *Löfberg A., Guerrero-Caballero J., Kane T., Rubbens A., Jalowiecki-Duhamel L.* // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 212. P. 159.
27. *Tian M., Wang C., Han Y., Wang X.* // ChemCat-Chem. 2021. V. 13. P. 1615.
28. *Huang J., Liu W., Yang Y., Liu B.* // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 1748.
29. *Deng G., Zhang G., Zhu X., Guo Q., Liao X., Chen X., Li K.* // Appl. Catal. B: Environ. 2021. V. 289. Art. 120033.
30. *Li M., van Veen A.C.* // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 550. P. 176.
31. *Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Korchak V.N.* Method to accelerate catalytic reaction of methane dry reforming over nickel. Patent RU2806145, 2023.
32. *Bychkov V.Yu., Tulyenin Yu.P., Gordienko Yu.A., Sil'chenkova O.N., Korchak V.N.* // Kinet. Catal. 2024. V. 65. № 4. P. 405.

33. Zhang X.L., Hayward D.O., Mingos D.M.P. // Catal. Lett. 2002. V. 83. P. 149.
34. Zhang X.L., Hayward D.O., Mingos D.M.P. // Catal. Lett. 2003. V. 86. P. 235.
35. Tulenin Yu.P., Sinev M.Yu., Savkin V.V., Korchak V.N. // Catal. Today. 2004. V. 91—92. P. 155.
36. Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Korchak V.N., Aptekar E.L. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 3042. P. 21.
37. Сараев А.А., Косолобов С.С., Каичев В.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ, 2015. Т. 56. № 5. С. 606.
38. Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Kaichev V.V., Shmakov A.N., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. Art. 16461649.
39. Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Firsova A.A., Shafranovsky E.A., Gorenberg A.Ya., Korchak V.N. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 453. P. 71.
40. Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Gorenberg A.Ya., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 2664.
41. Slinko M.M., Korchak V.N., Peskov N.V. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 303. P. 258.

## Application of Kinetic Coupling of Methane Dry Reforming and Self-Oscillatory Methane Oxidation Over Ni For Increasing Yields of Hydrogen and Synthesis Gas

V. Yu. Bychkov<sup>1, \*</sup>, Yu. P. Tulenin<sup>1</sup>, Yu. A. Gordienko<sup>1</sup>, O. N. Silchenkova<sup>1</sup>, M. M. Slinko<sup>1</sup>, and V. N. Korchak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Kosygina str., 4, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: bychkov@chph.ras.ru*

On a nickel foil sample, methane dry reforming (MDR) in a stationary mode, methane oxidation (MO) with oxygen in a self-oscillatory mode, as well as the combined carrying out of these two reactions were studied over  $12 \times 12$  mm Ni foil sample. It is shown that when MDR and MO reactions occur together, there is a kinetic coupling of these reactions, which manifests itself in a significant acceleration of MDR reaction and an increase in the concentrations of  $H_2$  and CO in certain phases of the self-oscillatory cycle compared with similar parameters on the same Ni sample in a stationary mode. The effect of acceleration of MDR and the increase in concentrations of  $H_2$  and CO were observed in the temperature range of 575—700°C. The maximum increase in the cycle-average concentration of  $H_2$  over the period of oscillation was 13.8 times at a temperature of 625°C with the composition of the initial gas mixture 48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$ . The maximum increase in the cycle-average concentration of CO was 4.6 times at a temperature of 625°C.

**Keywords:** kinetic coupling, methane dry reforming, methane oxidation, self-oscillations, nickel

## FUNDING

This work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 24-23-00030.



УДК 544.473'478

# ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА В ПРИСУТСТВИИ $\text{CaSnO}_3$ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА КАТАЛИЗАТОРА

© 2025 г. И. И. Мишанин<sup>а</sup>, Т. В. Богдан<sup>б, а</sup>, Н. В. Машенко<sup>а</sup>, К. В. Азаров<sup>а</sup>,  
Т. В. Федосеев<sup>а</sup>, В. И. Богдан<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: mishanin@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 11.03.2025 г.

После доработки 18.03.2025 г.

Принята к публикации 18.03.2025 г.

Проведено дегидрирование этана с использованием окислителя (кислорода воздуха) и без него в присутствии  $\text{CaSnO}_3$  в качестве прекурсора катализатора. В условиях реакции происходит частичное восстановление  $\text{Sn}^{+4}$  до металлического состояния. С применением физико-химических методов установлена структура и фазовый состав катализатора до и после реакции.

**Ключевые слова:** дегидрирование, этан, этилен, катализатор,  $\text{CaSnO}_3$ , восстановление, металлическое олово

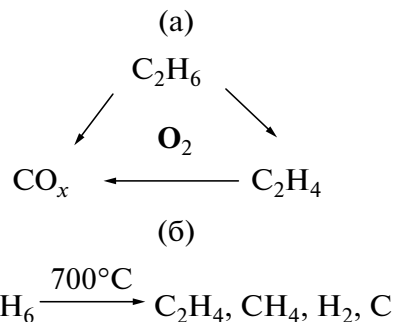
DOI: 10.31857/S0453881125010034, EDN: EJCJRF

## ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в дегидрировании этана эффективны катализаторы на основе Pt и Cr. Однако высокая стоимость благородного металла и токсичность хрома стимулируют поиски более дешевых каталитических систем. Кроме того, поверхность активных монометаллических платиновых катализаторов подвержена быстрому зауглероживанию, особенно при переработке углеводородного сырья, протекающей при высоких температурах [1]. Одним из путей решения указанной проблемы и удешевления катализатора является использование би- и триметаллических систем [2–9], в которых одним из компонентов катализатора выступает олово. Вместе с тем установлено, что монометаллические катализаторы, в частности

$\text{Sn}/\text{SiO}_2$ , не содержащие добавок благородного металла, показывают высокую конверсию алкана (около 40% для пропана) и селективность по олефину (>85%) при 600°C [10, 11].

Целью исследования является изучение процесса дегидрирования этана с использованием в качестве источника активного компонента (олова) станната кальция  $\text{CaSnO}_3$ , полученного путем прокаливании  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  при 500°C. Дегидрирование этана проведено в присутствии окислителя (кислорода воздуха) и без него (схемы 1а и 1б соответственно).



**Сокращения и обозначения:** СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; FE-SEM — сканирующая электронная микроскопия с полевой эмиссией; СЭМ-ЭДС — сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией; РФА — рентгенофазовый анализ;  $X(\text{C}_2\text{H}_6)$  — конверсия этана;  $S(\text{C}_2\text{H}_4)$  — селективность образования этилена;  $S(\text{CO}_x)$  — селективность образования оксидов углерода.

**Схема 1.** Схема дегидрирования этана в присутствии окислителя (а) и в его отсутствие (б).

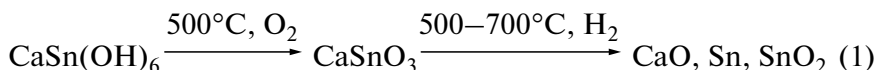


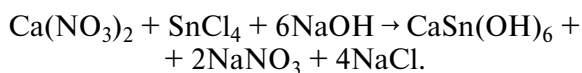
Схема 2. Схема восстановления  $\text{CaSnO}_3$  в процессе дегидрирования этана.

$\text{CaSnO}_3$  служил прекурсором для получения металлического олова в ходе реакции. Ранее станнат кальция был исследован нами в реакциях с участием этанола и изопропилового спирта в сверхкритических условиях [12, 13]. Основной путь каталитического превращения спиртов на  $\text{CaSnO}_3$  — их дегидрирование с образованием водорода. Выделяющийся водород в свою очередь восстанавливает катион  $\text{Sn}^{+4}$ , находящийся в  $\text{CaSnO}_3$ , до металлического состояния. Таким образом, есть основания полагать, что в процессе дегидрирования этана произойдет образование металлического олова, согласно схеме 2.

Кроме того, в кристаллической структуре исходного  $\text{CaSnO}_3$  катионы  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{Sn}^{+4}$  распределены по объему и поверхности этого соединения относительно равномерно, и можно предположить, что использование станната кальция решает проблему равномерного распределения активных центров на поверхности образующегося катализатора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения станната кальция  $\text{CaSnO}_3$  сначала был приготовлен  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  путем соосаждения нитрата кальция и хлорида олова в щелочной среде согласно уравнению:



Для этого при комнатной температуре к водному раствору солей  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  с мольным соотношением  $\text{Ca} : \text{Sn} = 1 : 1$  и общей концентрацией 1.1 М при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор  $\text{NaOH}$  с концентрацией 3.4 М. Раствор с образующимся в ходе реакции осадком  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  в течение 1 ч интенсивно перемешивали, после чего оставляли его отстаиваться на сутки при комнатной температуре. Далее несколько раз промывали осадок дистиллированной водой. После отстаивания в течение суток осадок сушили 8 ч при  $120^\circ\text{C}$  на воздухе. Для получения  $\text{CaSnO}_3$  образцы  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  прокаливали на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии—термогра-

виметрии (ДСК-ТГ),  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  при температуре выше  $300^\circ\text{C}$  разрушается с потерей воды и образованием аморфной формы  $\text{CaSnO}_3$ , которая далее при  $700^\circ\text{C}$  кристаллизуется [14]. Также было показано, что в ходе каталитического превращения аморфная форма  $\text{CaSnO}_3$  переходит в кристаллическую при  $400^\circ\text{C}$ , т.е. при температуре значительно ниже температуры фазового перехода. Поскольку  $\text{CaSnO}_3$  нам нужен только как прекурсор для получения металлического олова, нет необходимости синтезировать его в кристаллической форме путем прокалики при высоких температурах.

Каталитические эксперименты проводили с использованием проточной установки в стальном реакторе из нержавеющей стали в интервале температур  $400-700^\circ\text{C}$ . Образцы  $\text{CaSnO}_3$  ( $m = 0.3$  г) помещали в центральную часть реактора, остальную часть заполняли кварцевым песком. В качестве реагентов использовали либо смесь  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{воздух}$ , либо чистый этан. Объемная скорость для каждого из компонентов составляла 25 мл/мин. Продукты анализировали с помощью двух хроматографов ЛХМ-80 (Россия) с детекторами по теплопроводности. Для анализа углеводородов и оксидов углерода была использована колонка Porapak Q, а для анализа водорода —  $\text{CaA}$  ( $5 \text{ \AA}$ ). Для оценки вклада газофазных процессов были выполнены эксперименты без катализатора в стальном реакторе, заполненном полностью кварцевым песком.

Оптимизацию аналитических измерений проводили в полном соответствии с описанной ранее методикой [15]. Для получения микрофотографий методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образец помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего углеродного скотча и напыляли на него проводящий слой углерода толщиной 30 нм. Микроструктуру образца изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Regulus 8230 (“Hitachi”, Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (композиционный контраст)

при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследование образца методом рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ-ЭДС) осуществляли с помощью системы микроанализа Quantax 400 (“Bruker”, Германия) с детектором XFlash 6—60 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Структуру катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), который проводили при комнатной температуре на дифрактометре D/Max-2500 (“Rigaku”, Япония) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в диапазоне  $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов без катализатора представлены в табл. 1. Из анализа полученных данных видно, что вклад газофазных процессов составляет около 10%. В случае окислительного варианта дегидрирования в продуктах помимо этилена обнаружены оксиды углерода и вода,

в бескислородном дегидрировании — уголь и водород. При этом в обоих случаях наблюдается относительно низкая селективность — около 40—50%.

Результаты каталитических экспериментов в реакторе в присутствии  $\text{CaSnO}_3$  приведены в табл. 2. С использованием бескислородного и окислительного способов дегидрирования этана на  $\text{CaSnO}_3$  удается увеличить конверсию этана до 20%, однако селективность образования этилена не превышает 60%. Как и в случае экспериментов без катализатора основными продуктами реакции без окислителя являются этилен, водород и углерод; в окислительном же варианте — этилен, оксиды углерода и вода. Стоит отметить, что при повышении температуры реакции до  $700^\circ\text{C}$  в бескислородном дегидрировании резко возрастает конверсия этана. Это связано с образованием кокса в результате глубокого дегидрирования этана, на что указывает большая величина отношения  $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_4)$  ( $\gg 1$ ).

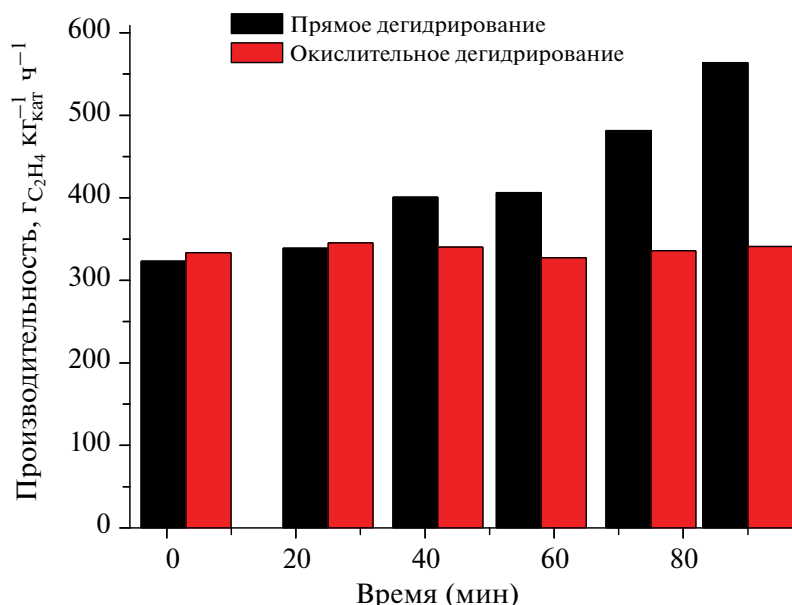
**Таблица 1.** Результаты прямого и окислительного дегидрирования этана в реакторе без катализатора

Дегидрирование	Температура, $^\circ\text{C}$	$X(\text{C}_2\text{H}_6)$ , мол.%	$S(\text{C}_2\text{H}_4)$ , %	$S(\text{CO}_x)$ , %
Прямое	500	0	—	—
	600	1	99	—
	700	11	40	—
Окислительное	450	2	35	65
	550	4	40	60
	650	7	44	56
	700	9	55	45

**Таблица 2.** Результаты прямого и окислительного дегидрирования этана в реакторе в присутствии  $\text{CaSnO}_3$

Дегидрирование	Температура, $^\circ\text{C}$	$X(\text{C}_2\text{H}_6)$ , мол.%	$S(\text{C}_2\text{H}_4)$ , %	$S(\text{CO}_x)$ , %	$n(\text{H}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_4)$
Прямое*	500	2	95	0	1.1
	600	3	89	0	1.3
	700	18	57	0	4.1
Окислительное**	450	12	28	72	0
	550	17	33	67	0
	650	20	37	63	0
	700	21	54	46	0

**Примечание.** Условия реакции:  $m(\text{CaSnO}_3) = 300$  мг,  $^*\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = 30$  мл/мин,  $^{**}\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = \nu(\text{воздух}) = 25$  мл/мин; приведены значения конверсии этана  $X(\text{C}_2\text{H}_6)$  и селективностей образования этилена  $S(\text{C}_2\text{H}_4)$  и оксидов углерода  $S(\text{CO}_x)$  после 60 мин эксперимента.



**Рис. 1.** Зависимость производительности по этилену от времени эксперимента в присутствии  $\text{CaSnO}_3$  в прямом и окислительном дегидрировании этана при  $700^\circ\text{C}$ .

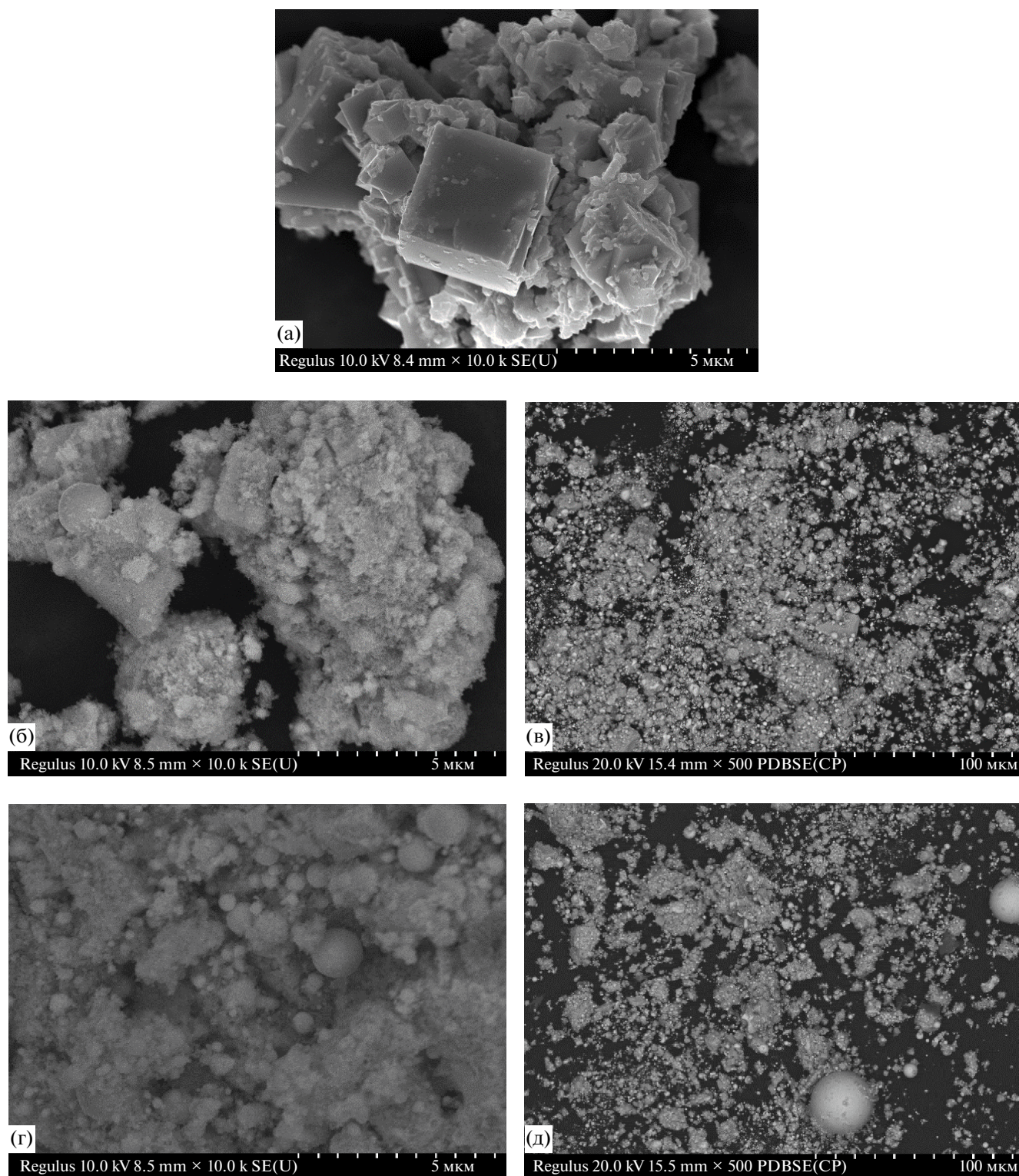
На рис. 1 представлена зависимость производительности катализатора по этилену от времени эксперимента на  $\text{CaSnO}_3$  в прямом и окислительном дегидрировании при  $700^\circ\text{C}$ . Как видно из данных, производительность по этилену значительно возрастает с течением времени в случае прямого дегидрирования этана, что указывает на изменения, протекающие в каталитической системе. Рост производительности, вероятно, связан с постепенным восстановлением  $\text{Sn}^{+4}$  до  $\text{Sn}^0$  в ходе реакции. Процессы глубокого дегидрирования интенсивнее протекают на  $\text{Sn}^{+4}$  по сравнению с  $\text{Sn}^0$ . Несмотря на более высокую конверсию в начальный момент времени, селективность для невосстановленного образца значительно ниже, чем для восстановленного. За счет существенного роста селективности (с 23 до 57%) и наблюдается увеличение производительности. Таким образом, есть все основания полагать, что при протекании реакции при высоких температурах происходит сначала превращение  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  в  $\text{CaSnO}_3$ , как было ранее показано в работе [15], а затем, согласно схеме 1а, и образование металлического олова. В случае окислительного дегидрирования этана также происходит незначительное восстановление олова до металла, основная же фаза олова —  $\text{SnO}_2$ . Доминирующим процессом является полное окисление этана кислородом на оксиде олова  $\text{SnO}_2$  вследствие подвижности решеточно связанного кислорода и интенсивного гетерофазного

обмена с газовой фазой в условиях реакции. Для идентификации фазовых изменений в образцах станната кальция до и после реакции они были исследованы методами РФА и СЭМ.

На рис. 2 представлены микрофотографии образцов до и после реакции, полученные методом СЭМ. Как видно из рисунка, исходный образец  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  содержит кристаллиты микрокубической формы размером 1–5 мкм. Следует заметить, что после реакции морфология образца существенно изменяется, он становится более мелкодисперсным, при этом появляются частицы шарообразной формы различного диаметра (от 0.2 до 30 мкм). Самые большие частицы (до 30 мкм) образуются лишь в реакции бескислородного дегидрирования этана (рис. 2д). В условиях реакции ( $500\text{--}700^\circ\text{C}$ ) даже при наличии воды и отсутствии  $\text{CO}_2$  кальций находится в оксидной форме. Дегидратация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaO}$  происходит при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ . Ввиду когезии металлического олова и оксида кальция исходный станнат кальция после реакции формирует шарообразное металлическое олово, вкрапленное в оксид кальция (рис. 3).

Дополнительные изменения в фазовом составе катализатора удалось выявить с помощью метода РФА. Согласно данным РФА (рис. 4), образец  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  до прокаливания является кристаллическим, а после прокаливании при  $500^\circ\text{C}$  является аморфным. В результате проведения реакции станнат кальция кристаллизуется,





**Рис. 2.** Микрофотографии СЭМ катализатора до реакции (а), после окислительного (б, в) и прямого (г, д) дегидрирования этана.

при этом значительная часть  $\text{CaSnO}_3$  восстанавливается с образованием металлического олова. Отметим, что в окислительном варианте дегидрирования

происходит также образование  $\text{SnO}_2$ , который при прямом дегидрировании обнаружен в следовых количествах.

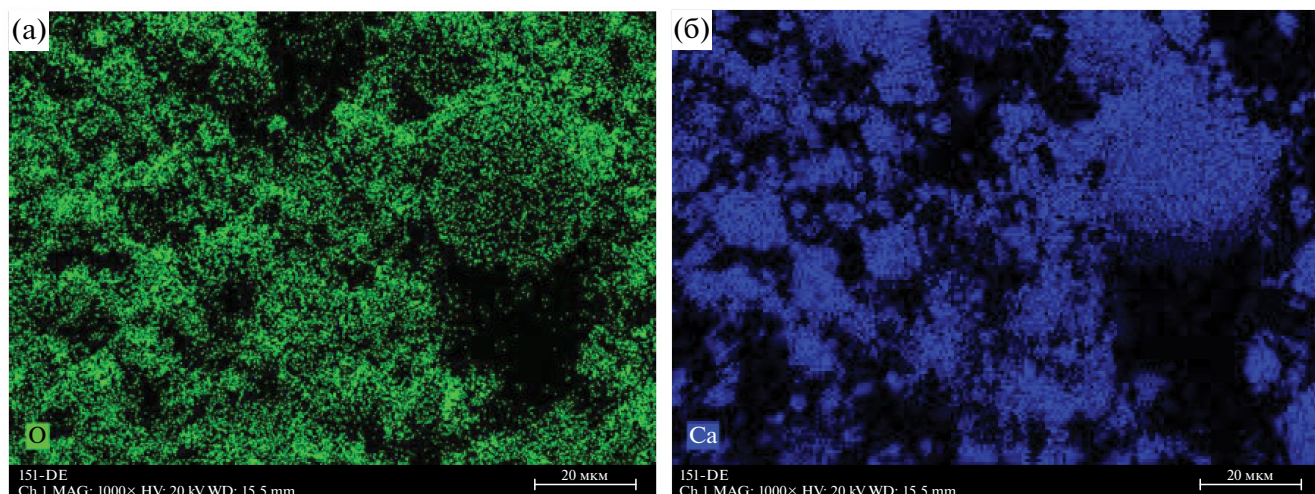


Рис. 3. Распределение элементов кислорода (а) и кальция (б) по поверхности образца  $\text{CaSnO}_3$  после прямого дегидрирования этана при  $700^\circ\text{C}$  по данным СЭМ-ЭДС.

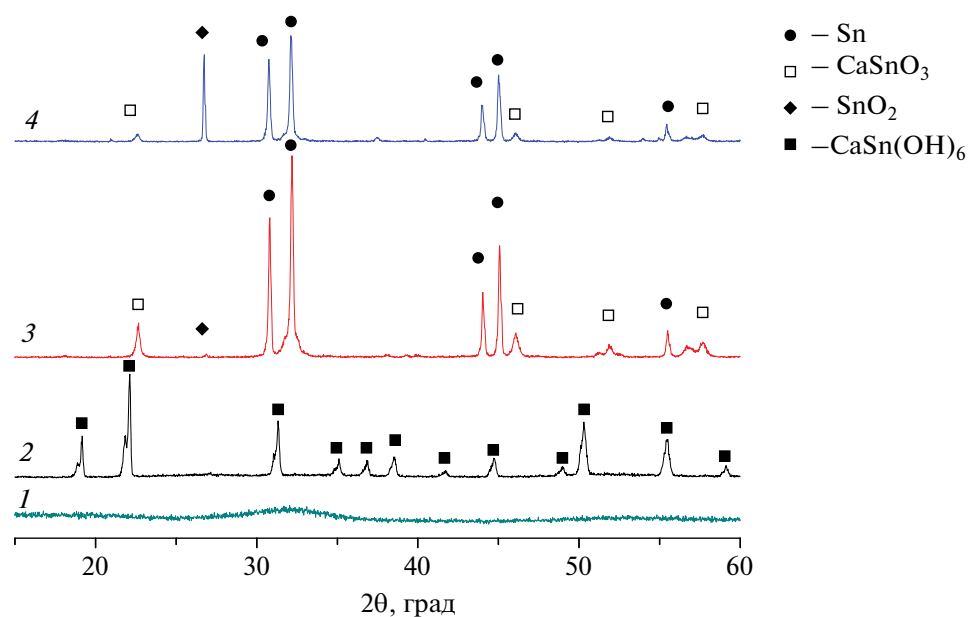


Рис. 4. Дифрактограммы образцов  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ : прокаленного при  $500^\circ\text{C}$  (1), исходного (2), после прямого (3) и окислительного (4) дегидрирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе настоящего исследования оценена возможность использования  $\text{CaSnO}_3$  в качестве прекурсора катализатора окислительного дегидрирования этана. В ходе каталитических экспериментов удалось достичь 20% конверсии этана, однако селективность по этилену как в случае бескислородного, так и окислительного вариантов дегидрирования не превышала 60%. В ходе реакции наблюдалось увеличение производительности по этилену с 323 до  $563 \text{ Г}_{\text{этилен}} \text{ кг}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ , что

может быть связано с процессом восстановления оловосодержащего образца. Обнаружена проблема существенного зауглероживания поверхности катализатора при использовании чистого этана в качестве исходного реагента.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00196, <https://rscf.ru/project/24-73-00196/>.



## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iglesias-Juez A., Beale A.M., Maaijen K., Weng T.Ch., Glatzel P., Weckhuysen B.M. // *J. Catal.* 2010. V. 276. P. 268.
2. Bogdan V.I., Kalenchuk A.N., Chernavsky P.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Kustov L.M. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. № 27. P. 14532. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.208
3. Pham H.N., Sattler J.J.H.B., Weckhuysen B.M., Datye A.K. // *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 4. P. 2257.
4. Yu C., Ge Q., Xu H., Li W. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 315. P. 58.
5. Wu J., Peng Z., Bell A.T. // *J. Catal.* 2014. V. 311. P. 161.
6. Lee M.-H., Nagaraja B.M., Lee K.Y., Jung K.-D. // *Catal. Today.* 2014. V. 232. P. 53.
7. Yadav V., Rosenberger J.M., Bolton B.K., Gounder R., Li C.W. // *J. Catal.* 2024. V. 432. Art. 115446.
8. Веселов Г.Б., Ильина Е.В., Тренихин М.В., Ведягин А.А. // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. С. 592.
9. Веселов Г.Б., Ильина Е.В., Ведягин А.А. // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. С. 789.
10. Wang H., Huang H., Bashir K., Li C. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 590. Art. 117291.
11. Wang G., Zhang H., Wang H., Zhu Q., Li C., Shan H. // *J. Catal.* 2016. V. 344. P. 606.
12. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., Ткаченко О.П., Богдан В.И. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2024. Т. 73. С. 1165.
13. Bogdan T.V., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. // *Mendeleev Commun.* 2024. V. 34. P. 218.
14. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Саварец А.Р., Богдан В.И. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2022. № 9. С. 1930.
15. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. С. 648.

Dehydrogenation of Ethane Over  $\text{CaSnO}_3$  as a Precursor of the Catalyst

I. I. Mishanin<sup>1, \*</sup>, T. V. Bogdan<sup>2, 1</sup>, N. V. Mashchenko<sup>1</sup>, K. V. Azarov<sup>1</sup>,  
T. V. Fedoseev<sup>1</sup>, and V. I. Bogdan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky Prosp., 47, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry,  
GSP-1, Leninskie Gory, 1, build. 3, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: mishanin@ioc.ac.ru

Direct and oxidative (by  $\text{O}_2$  from air) dehydrogenation of ethane over  $\text{CaSnO}_3$  as a precursor of the catalyst  $\text{Sn}^0$  was carried out. On the base of the physicochemical methods, the structure and phase composition of the catalyst before and after the reactions were determined. Under the reaction conditions, partial reduction of  $\text{Sn}^{+4}$  to the metallic state occurs.

**Keywords:** ethane, oxidative dehydrogenation, ethylene, catalyst,  $\text{CaSnO}_3$ , reduction, metallic tin

## FUNDING

The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 24-73-00196, <https://rscf.ru/project/24-73-00196/>.

УДК 541.124: 66.092-977

## ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

© 2025 г. С. Г. Заварухин<sup>a, b, \*</sup>, А. К. Коркина<sup>b</sup>, В. А. Яковлев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГБУН Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет,  
просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

\*e-mail: zsg@catalysis.ru

Поступила в редакцию 3.10.2024 г.

После доработки 19.12.2024 г.

Принята к публикации 17.01.2025 г.

Экспериментальные данные по пиролизу рисовой шелухи, полученные термогравиметрическим методом в неизотермическом режиме, обработаны на основе трехкомпонентной кинетической модели. Согласно модели, биомасса представляется суммой трех компонент — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Пиролиз каждого компонента протекает по независимой необратимой реакции первого порядка. Для определения параметров модели использовали методику обработки экспериментальных данных, основанную на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, улучшенную в настоящей работе. Энергии активации пиролиза компонент рисовой шелухи составили: для лигнина — 21.3 кДж/моль, целлюлозы — 110 кДж/моль, и гемицеллюлозы — 38 кДж/моль. Расхождение между экспериментальными и расчетными данными по массе образца было менее 1%. Для сравнения экспериментальные данные были обработаны по однокомпонентной модели Гинстлинга–Броунштейна с использованием метода Коатса–Редферна.

**Ключевые слова:** неизотермический пиролиз, рисовая шелуха, трехкомпонентная кинетическая модель, методика обработки экспериментальных данных

DOI: 10.31857/S0453881125010049, EDN: EJC PAS

### ВВЕДЕНИЕ

Рис является второй культурой по возделываемости после пшеницы. При переработке риса образуются отходы — рисовая шелуха, которая составляет около 26% от массы перерабатываемого сырья.

В мировом масштабе объем рисовых отходов достигает нескольких сотен миллионов тонн в год [1]. Один из способов утилизации рисовой шелухи — пиролиз [2]. Продукты пиролиза рисовой шелухи — неконденсируемые газы, пиролизная жидкость (бионефть) и углистый остаток (карбонизат). Неконденсируемые газы могут применяться в качестве газообразного топлива, бионефть — как сырье для производства моторных топлив и различных химических соединений, карбонизат — как углеродный материал или сырье для получения диоксида кремния. Согласно [3], карбонизат из рисовой шелухи Вьетнама содержит до 25% кремния.

Для расчета пиролизных установок требуется знание кинетики процесса пиролиза. Из-за сложности этого процесса детальное кинетическое описание пиролиза на данный момент невозможно, поэтому используют различные

**Сокращения и обозначения:**  $m$  — масса образца;  $t$  — время, мин;  $q$  — скорость нагрева, К/мин;  $T$  — температура, К;  $T_0$  — начальная температура в эксперименте, К;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $r$  — углистый остаток при полном пиролизе образца;  $k$  — константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>;  $A$  — предэкспоненциальный множитель, мин<sup>-1</sup>;  $E$  — энергия активации, Дж/моль;  $x$  — конверсия изменяемой массы образца;  $f(x)$  и  $g(x)$  — функции, связанные с механизмом реакции;  $i$  — номер компонента; для  $i$ -го компонента:  $m_i$  — масса;  $T_{ik}$  — температура окончания пиролиза, К;  $k_i$  — константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>;  $A_i$  — предэкспоненциальный множитель, мин<sup>-1</sup>;  $E_i$  — энергия активации, Дж/моль;  $r_i$  — углистый остаток при полном пиролизе;  $g_i$  — изменяемая масса;  $g_{i0}$  — изменяемая масса в начальный момент времени;  $s_i$  — вспомогательная величина.



полуэмпирические модели. Обзор кинетических моделей приводится в [4–6].

Одной из моделей, успешно служащей для описания пиролиза в неизотермическом режиме, является трехкомпонентная модель, учитывающая состав пиролизуемого материала. Эту модель применяли при обработке данных пиролиза различных видов биомассы и отходов [7–14], в том числе и рисовой шелухи [15–17]. Согласно модели, образец состоит из трех компонент — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Каждый компонент разлагается по независимой необратимой реакции первого порядка с образованием твердого остатка и газообразного продукта.

Трехкомпонентная кинетическая модель включает в себя девять кинетических констант, которые определяют методом наименьших квадратов из сравнения расчетных и экспериментальных данных. Наличие большого количества кинетических констант требует использования специальных математических программ. В работе [14] предложена поэтапная методика обработки экспериментальных данных, основанная на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Выделяя и обрабатывая соответствующие фрагменты термогравиметрических данных, последовательно определяли кинетические параметры сначала лигнина, потом целлюлозы и затем гемицеллюлозы.

В настоящей работе данная методика улучшена в сторону упрощения и применена для обработки экспериментальных данных неизотермического пиролиза рисовой шелухи, полученных термогравиметрическим методом в инертной атмосфере. При определении кинетических констант решение дифференциальных уравнений методом Рунге—Кутты заменено на вычисление определенных интегралов, через которые представлено решение уравнений, что также позволило отказаться от интерполяции.

Для сравнения экспериментальные данные были обработаны, как в работе [18], на основе однокомпонентной модели Гинстлинга—Броунштейна с использованием метода Коатса—Редферна.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рисовая шелуха была размолота на мельнице, и в опытах использовали фракцию размером меньше 250 мкм. Перед экспериментом образец высушивали при температуре 105°C в течение 4 ч.

Пиролиз проводили в кварцевом реакторе в атмосфере аргона. Расход аргона составлял 20 л/ч. Реактор был оснащен весами Мак-Бена, что позволяло измерять массу образца в зависимости от времени. Внутри реактора размещалась кварцевая корзинка, подвешенная с помощью нити к калиброванной кварцевой пружине. Коэффициент растяжения пружины равнялся 0.146 мм/мг. Растяжение пружины фиксировали с помощью катетометра с точностью 0.03 мм. Точность измерения массы образца составляла 0.2 мг.

Навеску образца массой 50 мг в начале эксперимента выдерживали в течение 15 мин в токе аргона при комнатной температуре и затем включали нагрев. Пиролиз проводили в динамическом режиме по температуре со следующими параметрами: начальная температура — 28°C, скорость нагрева — 5°C/мин, конечная температура — 700°C. В процессе эксперимента снимали зависимости массы образца и температуры от времени с интервалом 2 мин. По полученным данным строили кривую потери массы образца от температуры.

## ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Согласно модели, биомасса состоит из трех компонент — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина (предполагается, что высушенный образец не содержит влаги). Пиролиз каждого компонента протекает по независимой необратимой реакции первого порядка.

Масса пиролизуемого образца  $m$  является суммой масс гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина:

$$m = \sum_{i=1}^3 m_i, \quad (1)$$

где  $i$  — номер компонента (1 — гемицеллюлоза, 2 — целлюлоза, 3 — лигнин),  $m_i$  — масса  $i$ -го компонента.

Изменения массы гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина со временем описываются уравнениями:

$$\frac{dm_i}{dt} = -k_i (m_i - r_i), \quad (2)$$

где  $t$  — время,  $k_i$  — константа скорости реакции пиролиза  $i$ -ого компонента,  $r_i$  — масса  $i$ -го компонента после полного пиролиза образца. Предполагается, что величины  $r_i$  являются константами и не зависят от температуры.

Константы скорости каждой реакции представляются в аррениусовской форме

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $A_i$  и  $E_i$  — предэкспоненциальный множитель и энергия активации  $i$ -ой реакции,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура.

Для удобства описания процесса пиролиза и обработки экспериментальных данных вводятся дополнительные величины:  $r$  — углистый остаток после полного пиролиза образца и  $g_i$  — изменяемая масса  $i$ -го компонента, для которых выполняются следующие соотношения:

$$r = \sum_{i=1}^3 r_i, \\ g_i = m_i - r_i.$$

С использованием введенных выше величин выражение (1) и уравнения (2) записываются в виде:

$$m = r + \sum_{i=1}^3 g_i, \quad (4)$$

$$\frac{dg_i}{dt} = -k_i g_i. \quad (5)$$

Зависимость температуры от времени имеет вид:

$$T = T_0 + qt, \quad (6)$$

где  $T_0$  — температура начала нагрева,  $q$  — скорость нагрева. При переходе от независимой переменной  $t$  к переменной  $T$  уравнения (5) с учетом (3) принимают вид:

$$\frac{dg_i}{dT} = -\frac{A_i}{q} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) g_i. \quad (7)$$

Для уравнений (7) ставятся граничные условия при  $T = T_0$ :

$$g_i(T_0) = g_{i0}, \quad (8)$$

где  $g_{i0}$  — изменяемая масса  $i$ -го компонента в начальный момент.

Решения уравнений (7) с граничными условиями (8) записываются в виде интегралов, которые при расчетах вычисляли численно с использованием программы Mathcad:

$$g_i(T) = g_{i0} \exp\left(-\frac{A_i}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT\right). \quad (9)$$

Если принять, что начальная масса образца равна единице, то из (4) следует связь между параметрами  $r$  и  $g_{i0}$ :

$$r + \sum_{i=1}^3 g_{i0} = 1. \quad (10)$$

Таким образом, с учетом (10) трехкомпонентная кинетическая модель характеризуется девятью параметрами —  $g_{i0}$ ,  $A_i$  и  $E_i$ .

## МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ

Методика обработки экспериментальных данных с целью определения параметров модели предложена в [14]. Методика основана на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Обозначим  $T_{ik}$  температуру практически полного пиролиза  $i$ -го компонента. Согласно результатам обработки экспериментальных данных по пиролизу биомассы сорго [14] при скорости нагрева 3 К/мин, температура окончания пиролиза для гемицеллюлозы составила 547 К, для целлюлозы — 674 К. Для лигнина этот показатель был выше конечной температуры эксперимента. Величины  $T_{ik}$  зависят от скорости нагрева и растут при ее увеличении. Для каждого эксперимента величины  $T_{ik}$  подбираются на основании анализа экспериментальных данных.

Алгоритм обработки экспериментальных данных состоит в следующем.

При температуре выше  $T_{2к}$  (температура окончания пиролиза целлюлозы) изменение массы образца происходит только за счет лигнина, т.к. массы пиролизированных гемицеллюлозы и целлюлозы уже не меняются ( $g_1 = g_2 = 0$ ). Согласно (4) и (9),

$$m = r + g_3 = r + g_{30} \exp\left(-\frac{A_3}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) dT\right). \quad (11)$$

Исключить параметр  $g_{30}$  из (11) и уменьшить число параметров с четырех до трех можно, приняв что расчетная зависимость приходит через экспериментальную точку при  $T = T_{2к}$ .

Обозначим  $m(T_{2к})$  — экспериментальное значение массы образца при  $T = T_{2к}$ . Тогда зависимость (11) можно представить в виде

$$m = r + (m(T_{2к}) - r) \exp\left(-\frac{A_3}{q} \int_{T_{2к}}^T \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) dT\right). \quad (12)$$

Параметры  $r$ ,  $A_3$ ,  $E_3$  определяются методом наименьших квадратов из сравнения экспериментальных данных массы образца при  $T > T_{2к}$  с расчетными значениями по зависимости (12). Минимизацию целевой функции можно выполнить с помощью функции Minimize программы Mathcad.

По формуле (12) можно рассчитать величину  $r + g_3$  при  $T < T_{2к}$ . При  $T = T_0$  она равна  $r + g_{30}$ , что позволяет вычислить  $g_{30}$ .

Если из экспериментальных данных зависимости массы образца от температуры вычесть расчетную величину  $r + g_3$ , то получим “экспериментальные данные”  $s_3$ , которые, согласно (4), описываются величиной  $s_3 = g_1 + g_2$ .

При температуре выше  $T_{1к}$  (конец пиролиза гемицеллюлозы) величина  $s_3$  совпадает с  $g_2$  и описывается следующей зависимостью:

$$s_3 = g_{20} \exp \left( -\frac{A_2}{q} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E_2}{RT} \right) dT \right). \quad (13)$$

Аналогично можно исключить параметр  $g_{20}$  из (13) и уменьшить число параметров с трех до двух, принимая, что расчетная зависимость приходит через экспериментальную точку при  $T = T_{1к}$ . В этом случае зависимость (13) примет вид

$$s_3 = s_3(T_{1к}) \exp \left( -\frac{A_2}{q} \int_{T_{1к}}^T \exp \left( -\frac{E_2}{RT} \right) dT \right), \quad (14)$$

где  $s_3(T_{1к})$  — экспериментальное значение величины  $s_3$  при  $T = T_{1к}$ .

Параметры  $A_2$  и  $E_2$  определяются методом наименьших квадратов из сравнения экспериментальных данных величины  $s_3$  при  $T > T_{1к}$  с расчетными данными по зависимости (14).

По формуле (14) можно найти величину  $s_3$  при  $T < T_{1к}$ . При  $T = T_0$  она равна  $g_{20}$ .

Если из “экспериментальных данных” величины  $s_3$  вычесть расчетные значения по (13), то по-

лучим “экспериментальные данные” величины  $s_2$ , которые описываются величиной  $s_2 = g_1$ :

$$s_2 = g_{10} \exp \left( -\frac{A_1}{q} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E_1}{RT} \right) dT \right). \quad (15)$$

Величина  $g_{10}$  равняется экспериментальному значению  $s_2$  при  $T = T_0$ , а параметры  $A_1$  и  $E_1$  определяются методом наименьших квадратов из сравнения экспериментальных данных  $s_2$  с расчетными значениями по зависимости (15).

В работе [14] при обработке данных использовали численное решение дифференциальных уравнений и интерполяцию. В настоящей методике решение дифференциальных уравнений выписывается через интегралы, которые рассчитываются численно. Предложенная методика более проста в вычислениях и не требует интерполяции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены исходные экспериментальные данные о зависимости изменения массы образца от температуры. По ним рассчитывали зависимость массы образца от температуры, предполагая, что при начальной температуре она равна единице. Это означает, что масса образца отнормирована его исходной массой и является безразмерной величиной. В дальнейшем под термином масса образца будем подразумевать его безразмерную массу. Для удобства обработки данных температура переведена в К.

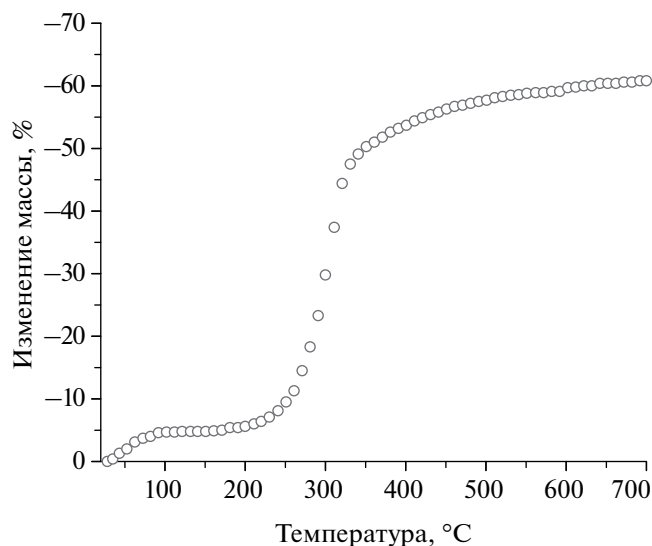
В табл. 1 приведены численные значения параметров модели, полученные по описанной выше методике.

На рис. 2 показаны экспериментальная зависимость массы образца  $m$  и расчетная зависимость величины  $r + g_3$  от температуры. По экспериментальным точкам при температуре выше 674 К методом наименьших квадратов определяли величины  $r$ ,  $A_3$  и  $E_3$ . Далее с использованием

**Таблица 1.** Значения параметров модели

Компонент	$A_i$ , мин <sup>-1</sup>	$E_i$ , кДж/моль	$g_{i0}$	$T_{ик}$ , К
Гемицеллюлоза	$2.98 \times 10^5$	38.0	0.041	524
Целлюлоза	$1.72 \times 10^9$	110	0.408	674
Лигнин	1.52	21.3	0.156	—

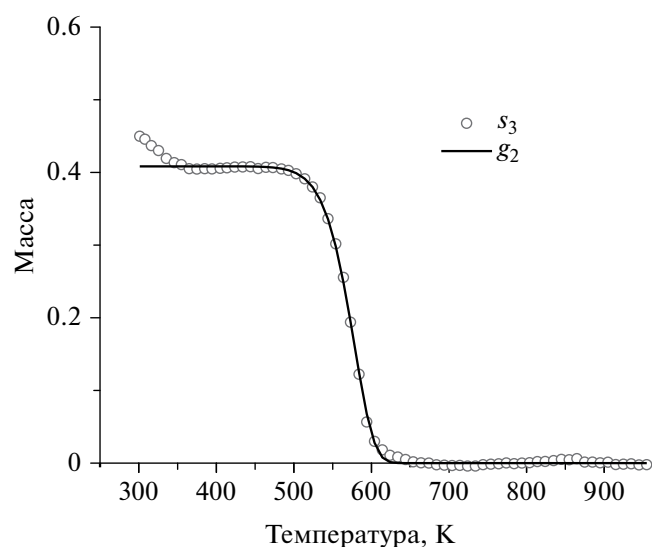
**Примечание.**  $A_i$  — предэкспоненциальный множитель;  $E_i$  — энергия активации;  $g_{i0}$  — изменяемая масса в начальный момент времени;  $T_{ик}$  — температура окончания пиролиза.



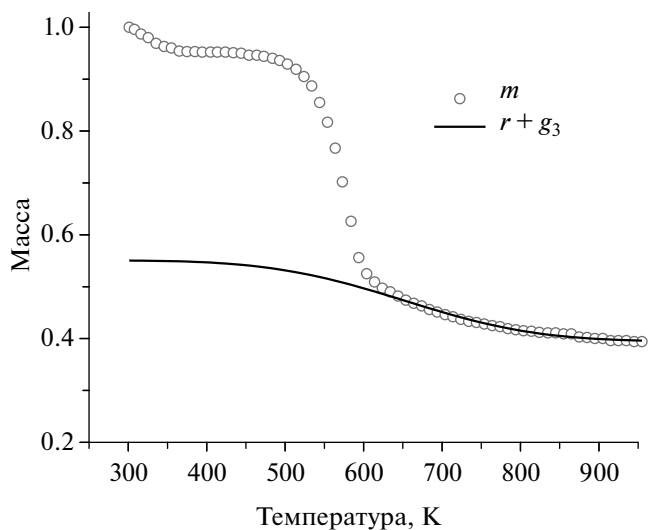
**Рис. 1.** Зависимость изменения массы образца от температуры.

полученных параметров рассчитывали величину  $r + g_3$  при температуре ниже 674 К и значение параметра  $g_{30}$ .

На рис. 3 представлены экспериментальная зависимость величины  $s_3$  и расчетная зависимость величины  $g_2$  от температуры. По экспериментальным точкам при температуре выше 524 К методом наименьших квадратов определяли величины  $A_2$  и  $E_2$ . Далее рассчитывали величину  $g_2$  при температуре ниже 524 К и значение параметра  $g_{20}$ .



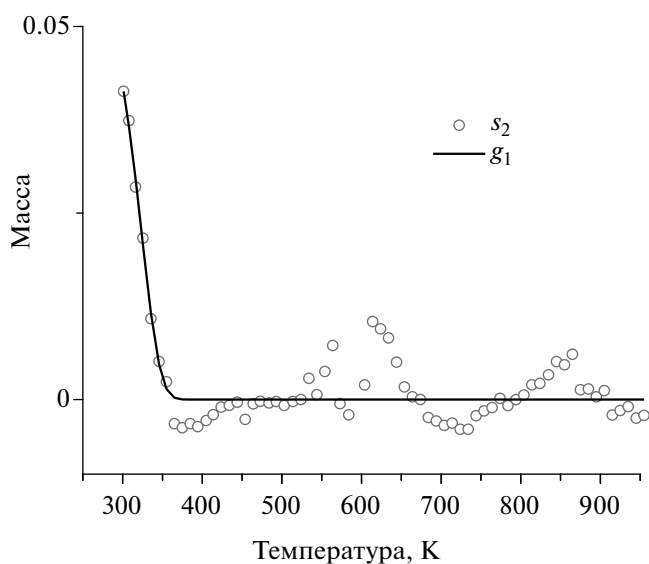
**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость величины  $s_3$  и расчетная зависимость величины  $g_2$  от температуры, где  $s_3 = m - r - g_3$ ,  $g_2$  — изменяемая масса целлюлозы.



**Рис. 2.** Экспериментальная зависимость массы образца  $m$  и расчетная зависимость величины  $r + g_3$  от температуры, где  $g_3$  — изменяемая масса лигнина.

На рис. 4 показаны экспериментальная зависимость величины  $s_2$  и расчетная зависимость величины  $g_1$  от температуры. По всем экспериментальным точкам методом наименьших квадратов определяли величины  $A_1$  и  $E_1$ . Значение параметра  $g_{10}$  принималось равным экспериментальному значению  $s_2$  при начальной температуре.

На рис. 5 проводится окончательное сравнение экспериментальных и расчетных данных зависимости массы образца от температуры. Расчет выполнен по зависимостям (4) и (9) с использованием



**Рис. 4.** Экспериментальная зависимость величины  $s_2$  и расчетная зависимость величины  $g_1$  от температуры, где  $s_2 = m - r - g_3 - g_2$ ,  $g_1$  — изменяемая масса гемицеллюлозы.

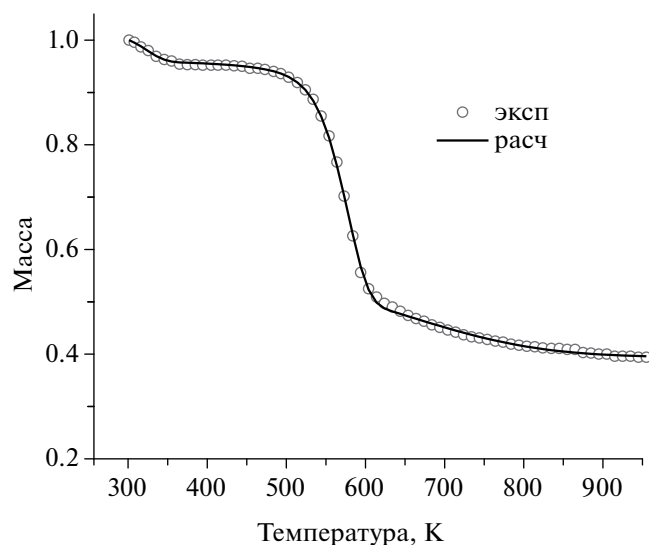


Рис. 5. Сравнение расчетных (линия) и экспериментальных (точки) данных зависимости массы образца от температуры.

найденных значений параметров (табл. 1). Отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает 0.01.

### СРАВНЕНИЕ С ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛЬЮ

Одной из кинетических моделей пиролиза биомассы является однокомпонентная модель, которая описывается следующим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x), \quad (16)$$

где  $x$  — конверсия изменяемой массы образца,  $k$  — константа скорости реакции, зависящая от температуры по уравнению Аррениуса,

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (17)$$

$f(x)$  — функция, зависящая от механизма реакции. Вид функции  $f(x)$  для различных моделей приводится в работах [18, 19].

Связь величины  $x$  с массой образца  $m$  имеет вид:

$$x = \frac{1 - m}{1 - r}. \quad (18)$$

В формуле (18) предполагается, что масса образца в начальный момент времени равна единице.

Обратная кинетическая задача состоит в определении кинетических параметров  $A$  и  $E$  по экспериментальным данным и известной функции  $f(x)$ .

Одним из способов решения указанной задачи является метод Коатса—Редферна. Применение этого метода к обработке данных пиролиза рисовой шелухи описано в [18].

Уравнение (16), используя (6), (17) и разделяя переменные, можно записать в интегральном виде:

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (19)$$

Интеграл в левой части обозначается  $g(x)$ , а интеграл в правой части, называемый “температурный интеграл”, не берется в элементарных функциях. Поэтому в предположении  $RT/E \gg 1$  он заменяется приближенным выражением. После этого уравнение (19) принимает вид:

$$g(x) = \frac{ART^2}{qE} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (20)$$

Далее уравнение приводится к виду:

$$\ln\left(\frac{g(x)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{qE}\right) - \frac{E}{RT}. \quad (21)$$

Если функция  $f(x)$  подобрана хорошо, то экспериментальные точки зависимости левой части уравнения (21) от  $1/RT$  ложатся на прямую линию.

Однокомпонентная модель использовалась при обработке экспериментальных данных пиролиза рисовой шелухи в работах [18, 20–22].

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, были обработаны, как в работе [18], по модели Гинстлинга—Броунштейна, для которой выражения для  $f(x)$  и  $g(x)$  имеют вид [19]:

$$f(x) = \frac{3}{2} \left( (1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)^{-1},$$

$$g(x) = 1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}}.$$

Значение углистого остатка  $r$  при расчете конверсии по (16) принято равным значению массы образца в последней точке (при  $T = 700^\circ\text{C}$ ). Результаты обработки приведены на рис. 6. Точки рассчитаны по экспериментальным данным, линия проведена через эти точки методом наименьших квадратов. Согласно расчету,  $E = 34.9$  кДж/моль,  $A = 2.339$  1/мин.

Из рис. 6 видно, что экспериментальные точки недостаточно хорошо ложатся на прямую линию. В работе [16] экспериментальные точки также не легли на одну прямую во всем диапазоне

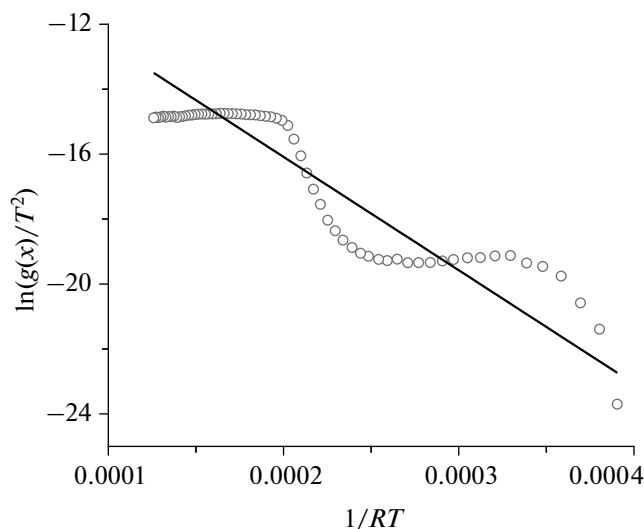


Рис. 6. Обработка данных по уравнению (21).

температур. Однако, чтобы оценить, насколько хорошо модель Гинстлинга—Броунштейна описывает исходные экспериментальные данные, нужно рассчитать по данной модели зависимость массы образца от температуры. Следует отметить, что при использовании однокомпонентной модели многие авторы [18, 21—24] ограничиваются получением энергии активации и предэкспоненциального множителя, не проводя сравнение экспериментальных данных ТГА с расчетными значениями массы образца или конверсии.

Конверсию находили путем численного решения уравнения (16), а массу образца — по зависимости, следующей из (18):

$$m = 1 - x(1 - r).$$

На рис. 7 показано сравнение экспериментальных и расчетных данных по модели Гинстлинга—Броунштейна.

Различие между расчетными и экспериментальными значениями массы образца достигает при некоторых температурах 0.2. Возможными причинами такого различия являются приближенное представление температурного интеграла, неточное задание углистого остатка  $r$  или несоответствие модели экспериментальным данным. Однокомпонентная модель характеризуется двумя параметрами против девяти параметров трехкомпонентной модели. Поэтому возможности адекватного описания экспериментальных зависимостей у нее ниже, чем у трехкомпонентной модели.

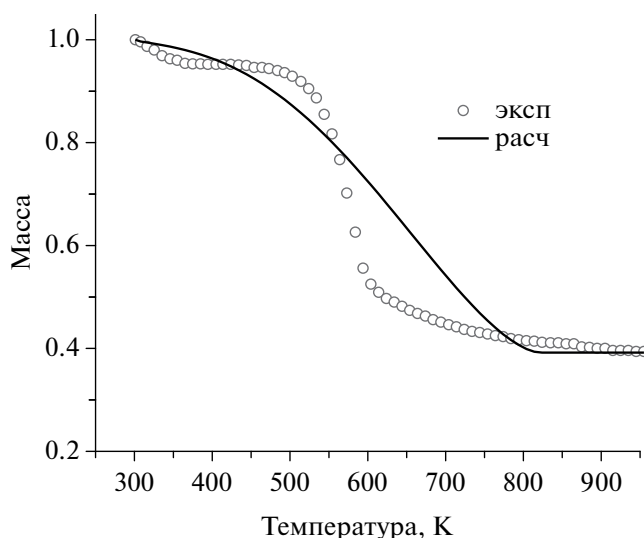


Рис. 7. Сравнение рассчитанных по модели Гинстлинга—Броунштейна (линия) и экспериментальных (точки) данных зависимости массы образца от температуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе использована трехкомпонентная кинетическая модель для обработки экспериментальных данных ТГА пиролиза рисовой шелухи в инертной атмосфере при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Согласно модели каждый компонент биомассы (гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин) пиролизуются по независимой необратимой реакции первого порядка с образованием летучих соединений и углистого остатка. Ранее была предложена методика определения кинетических параметров, основанная на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. В настоящей работе эта методика улучшена в сторону упрощения. Численное решение дифференциальных уравнений заменено на вычисление определенных интегралов, в связи с чем отпала необходимость в использовании интерполяции. Энергии активации пиролиза компонент биомассы составили: для лигнина —  $21.3 \text{ кДж/моль}$ , целлюлозы —  $110 \text{ кДж/моль}$ , и гемицеллюлозы —  $38 \text{ кДж/моль}$ . Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями массы образца было менее 1%. Для сравнения экспериментальные данные обработаны по однокомпонентной модели Гинстлинга—Броунштейна с использованием метода Котатса—Редферна. Различие между экспериментальными и расчетными кривыми в отдельных точках достигало 20%, что говорит о преимуществе применения трехкомпонентной модели

по сравнению с однокомпонентной. Предложенный метод обработки экспериментальных данных позволяет с помощью относительно простой и доступной математической программы Mathcad определять кинетические параметры трехкомпонентной кинетической модели пиролиза биомассы.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкина А.В., Шишова Н.В., Литвинова Т.А., Косулина Т.П. // Научные труды КубГТУ. 2017. № 7. С. 177.
2. Demirbas A., Arin D. // Energy Sources. 2002. V. 5. P. 471.
3. Коробочкин В.В., Нгуен М.Х., Усольцева Н.В., Нгуен В.Т. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 5. С. 6.
4. Di Blasi C. // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. V. 34. P. 47.
5. Sharma A., Pareek V., Zhang D. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 50. P. 1081.
6. Papari S., Hawboldt K. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 52. P. 1580.
7. Caballero J.A., Conesa J.A., Font R., Marcilla A. // J. Anal. Appl. Pyrol. 1997. V. 42. P. 159.
8. Orfao J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L. // Fuel. 1999. V. 78. P. 349.
9. Helsen L., Van den Bulck E. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2000. V. 53. P. 51.
10. Sorum L., Gronli M.G., Hustad J.E. // Fuel. 2001. V. 80. P. 1217.
11. Garsia-Perez M., Chaala A., Yang J., Roy C. // Fuel. 2001. V. 80. P. 1245.
12. Gronli M.G., Varhegyi G., Di Blasi C. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 4201.
13. Vamvuka D., Karakas E., Kastanaki E., Grammelis P. // Fuel. 2003. V. 82. P. 1949.
14. Заварухин С.Г., Яковлев В.А. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 647.
15. Teng H., Lin H.C., Ho J.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 3974.
16. Teng H., Wei Y.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 3806.
17. Radmanesh R., Courbariaux Y., Chaouki J., Guy C. // Fuel. 2006. V. 85. P. 1211.
18. Vlaev L.T., Markovska I.G., Lyubchev L.A. // Thermochim. Acta. 2003. V. 406. P. 1.
19. Guo J., Lua A.C. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 59. P. 763.
20. Rao T.R., Sharma A. // Energy. 1998. V. 23. P. 973.
21. Sharma A., Rao T.R. // Biores. Technol. 1999. V. 67. P. 53.
22. Lim A.C.R., Chin B.L.F., Jawad Z.A., Hii K.L. // Proc. Eng. 2016. V. 148. P. 1247.
23. Табакаев Р.Б., Алтынбаева Д.Б., Ибраева К.Т., Заворин А.С. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 12. С. 117.
24. Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Таран О.П. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 804.

## Application of a Three-Component Model to Describe Non-Isothermal Pyrolysis of Rice Husk

S. G. Zavarukhin<sup>1, 2, \*</sup>, A. K. Korkina<sup>2</sup>, and V. A. Yakovlev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Akad. Lavrentieva ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State Technical University, K. Marksa ave., 20, Novosibirsk, 630073 Russia*

*\*e-mail: zsg@catalysis.ru*

The experimental data on rice husk pyrolysis obtained by thermogravimetric method in non-isothermal mode were processed based on three-component kinetic model. According to the model, biomass is represented by the sum of three components — hemicellulose, cellulose and lignin. Pyrolysis of each component proceeds by independent irreversible first-order reaction. To determine the model parameters, the experimental data processing technique based on the difference in temperature ranges of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, improved in this work, was used. The activation energies of rice husk component pyrolysis were as follows: 21.3 kJ/mol for lignin, 110 kJ/mol for cellulose, and 38 kJ/mol for hemicellulose. The discrepancy between the experimental and calculated data on the sample mass was less than 1%. For comparison, the experimental data were processed using the one-component Ginstling–Brownstein model using the Coats–Redfern method.

**Keywords:** non-isothermal pyrolysis, rice husk, three-component kinetic model, experimental data processing technique

### FUNDING

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FWUR-2024-0038).



УДК 546.56: 546.57:546.26–162:546.98

## МОДЕЛЬНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd–Co/ВОПГ КАТАЛИЗАТОРЫ: ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РФЭС И СТМ

© 2025 г. М. А. Панафидин<sup>a,\*</sup>, А. В. Бухтияров<sup>a</sup>, А. О. Мартыанов<sup>a</sup>, А. Ю. Федоров<sup>a</sup>,  
И. П. Просвирин<sup>b</sup>, В. И. Бухтияров<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Центр коллективного пользования “СКИФ” ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова,  
Никольский просп., 1, Новокузнецк, 650059 Россия

<sup>b</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: mpanafidin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 17.02.2025 г.

После доработки 06.03.2025 г.

Принята к публикации 10.03.2025 г.

Комбинацией методов сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы закономерности формирования биметаллических Pd–Co-наночастиц, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Установлено, что напыление кобальта на монометаллический образец Pd/ВОПГ приводит к формированию биметаллических наночастиц со структурой Pd<sub>ядро</sub>–Co<sub>оболочка</sub>, которые в результате прогрева образцов в условиях сверхвысокого вакуума при температурах 400–500 °C трансформируются в сплавные Pd–Co-наночастицы с равномерным распределением металлов. Прогрев образцов Pd–Co/ВОПГ в вакууме при температурах выше 500 °C ведет к спеканию наночастиц. Показано, что адсорбционно-индуцированная сегрегация атомов палладия на поверхность биметаллических наночастиц происходит в результате обработки модельного катализатора Pd–Co/ВОПГ в среде монооксида углерода в диапазоне температур 25–250 °C, при этом наблюдается колоколообразная зависимость с максимумом при 200 °C. Показано, что биметаллические Pd–Co-наночастицы в модельном катализаторе устойчивы к спеканию в атмосфере CO вплоть до 250 °C.

**Ключевые слова:** биметаллические катализаторы, ВОПГ, РФЭС, адсорбционно-индуцированная сегрегация, СТМ

DOI: 10.31857/S0453881125010053, EDN: EJDBZC

### ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе биметаллических наносистем привлекают широкое внимание ряда исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа [1–6]. Это связано с тем, что зачастую такие катализаторы демонстрируют более высокую стабильность, активность и/или селективность по сравнению с монометаллическими аналогами, то есть наблюдается синергический

эффект. В частности, катализаторы на основе Pd–Co-систем перспективны для использования в целом ряде промышленно важных процессов, таких как электрокатализ [7–10], окисление CO [11, 12], селективное восстановление нитрогрупп до аминогрупп [13, 14], реакции кросс-сочетания [15, 16], селективное гидрирование тройной связи C≡C [17–20], в том числе ацетилена в этилен [21–23], и многие другие. Несмотря на большое число работ, посвященных биметаллическим катализаторам, причины возникновения синергического эффекта до сих пор остаются дискуссионным вопросом и не поддаются обобщению для различных каталитических систем (катализатор + реакционная среда), что требует систематического исследования. Тем не менее, большинство ученых

**Сокращения и обозначения:** СТМ – сканирующая туннельная микроскопия; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит;  $\lambda$  – длина свободного пробега электрона;  $\langle d \rangle$  – средний размер частиц;  $\rho_N$  – плотность нанесения частиц;  $E_{св}$  – энергия связи.

считают, что изучение поверхности функционирующего катализатора является ключевым фактором в понимании роли второго металла и причин синергического действия [24–28]. Это связано с тем, что введение второго металла в монометаллический катализатор приводит к формированию специфических активных центров биметаллических наночастиц на поверхности (геометрический эффект) и изменению электронных свойств первого металла (электронный эффект) [5, 6]. Следовательно, прослеживается взаимосвязь между каталитическими свойствами биметаллического катализатора и структурой поверхности активного компонента.

Структура и химический состав биметаллических наночастиц определяются на стадии приготовления катализатора. Однако, как неоднократно было показано, они могут изменяться впоследствии в результате различных постсинтетических обработок или в ходе реакции [3, 4, 29, 30]. С одной стороны, возможная эволюция структуры биметаллических наночастиц под действием реакционной смеси приводит к необходимости проводить исследования в режимах *in situ/operando*, то есть непосредственно в ходе реакции, что позволяет получать информацию об активных центрах, а также различных интермедиатах, образующихся только в условиях протекания реакции [31–36]. С другой стороны, изменение состава поверхности биметаллического катализатора в результате предварительной обработки в различных газовых средах выступает основой новой концепции — использование эффекта адсорбционно-индуцированной сегрегации, то есть эффекта обогащения поверхности биметаллической наночастицы одним из компонентов в результате адсорбции газа-адсорбата, в качестве инструмента тонкой настройки структуры активных центров и, как следствие, управления каталитическими характеристиками. В основе данной концепции лежит идея формирования на этапе преактивационной обработки активных центров, необходимых для протекания каталитической реакции с желаемым балансом активности и селективности. Активные центры, сформированные в результате предварительной обработки, должны быть стабильными в ходе реакции, что характерно для процессов, протекающих в мягких условиях (<200°C). Впервые осуществимость такого подхода была продемонстрирована Андерсоном и соавт. [37, 38]. На примере PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов авторы показали, что предварительная обработка в СО позволяет

варьировать количество двойных Pd<sub>2</sub>-центров и изолированных атомов палладия на поверхности биметаллического образца, что влияет на каталитическую активность и селективность в реакциях селективного гидрирования связи C≡C в C=C. Впоследствии эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации, позволяющие управлять активными центрами и каталитическими свойствами в реакциях селективного гидрирования алкинов, были изучены и для других биметаллических катализаторов как на основе твердых растворов замещения (например, Pd–Ag [39–41], Pd–Au [36, 42–45]) с использованием СО, так и на основе интерметаллических систем (в частности, PdIn [44, 46–50]) с использованием кислорода. Полученные знания внесли существенный вклад в понимание сегрегационных процессов для различных типов биметаллических частиц и позволили сформулировать определенные рекомендации по их применению для управления каталитическими свойствами [51].

Что касается Pd–Co-систем, относящихся к катализаторам на основе твердых растворов замещения [52], то в настоящее время имеется лишь несколько работ [11, 23], в которых эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации рассматриваются в качестве инструмента для постсинтетической трансформации поверхности. Так, в [11] исследовали окисление СО на катализаторах Pd–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением Pd/Co. Было показано, что в случае биметаллических катализаторов (наиболее активный — Co<sub>0.24</sub>Pd<sub>0.76</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) наблюдается понижение температуры, при которой достигается 100% конверсия СО, по сравнению с монометаллическим палладиевым образцом (за исключением образца с большим содержанием кобальта (Co<sub>0.52</sub>Pd<sub>0.48</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), активность которого была ниже монометаллического палладия). Методом РФЭС в режиме *in situ* было установлено, что воздействие СО при температурах 200–300°C приводит к сегрегации палладия на поверхность, в то время как при обработке в кислороде или в смеси СО + O<sub>2</sub> — к сегрегации кобальта с образованием CoO<sub>x</sub>. По мнению авторов, при низких содержаниях кобальта сосуществование на поверхности металлического палладия и CoO<sub>x</sub> является причиной синергического действия Pd–Co-катализатора: атом кислорода из CoO<sub>x</sub> может мигрировать на соседний атом палладия, связанный с адсорбированным СО, образуя СО<sub>2</sub>, в то время как СО из газовой фазы может быть окислен путем взаимодействия с решеточным

кислородом из  $\text{CoO}_x$ . В работе [23] было исследовано влияние  $\text{H}_2$ -индуцированной сегрегации на каталитические свойства катализаторов  $\text{Pd}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с различным соотношением металлов в реакции селективного гидрирования ацетилена. Исследование образцов  $\text{Pd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}_{0.15}\text{Co}_{0.85}/\text{Al}_2\text{O}_3$  после обработки в смеси 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  при 700°C методом РФЭС показало, что происходит увеличение атомного отношения  $\text{Pd}/\text{Co}$  по сравнению с аналогичной обработкой при 400°C (на 32 и 14% соответственно). Согласно данным ИК-спектроскопии адсорбированного  $\text{CO}$ , оба образца, восстановленные при 400°C, характеризуются формированием как многоатомных, так и изолированных центров палладия, в то время, как восстановление образцов при 700°C способствует образованию только многоатомных  $\text{Pd}_n$ -центров для образца  $\text{Pd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и только изолированных центров  $\text{Pd}_1$  для образца  $\text{Pd}_{0.15}\text{Co}_{0.85}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Каталитические испытания показали, что образец  $\text{Pd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , восстановленный при 700°C, проявляет более высокую активность по сравнению с образцом  $\text{Pd}_{0.15}\text{Co}_{0.85}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , который в свою очередь характеризуется максимальной селективностью, вплоть до 88% при 100% конверсии ацетилена. Таким образом, имеющиеся в литературе данные являются разрозненными и недостаточными для того, чтобы адсорбционно-индуцированная сегрегация могла быть эффективно использована для управления структурой активных центров и каталитических свойств биметаллических  $\text{Pd}-\text{Co}$ -катализаторов. Для подобных целей необходимо проведение детального систематического исследования с применением современных физико-химических поверхностно-чувствительных методов. Однако стоит отметить, что в области науки о поверхности изучение реальных катализаторов в значительной мере затруднено, что связано, как правило, с низким содержанием активного компонента на поверхности, сложным составом и морфологией поверхности, непроводящим носителем и некоторыми другими факторами. Использование в качестве объектов исследования монокристаллов и поликристаллических фольг, с одной стороны, дает возможность обойти упомянутые выше методические ограничения, но, с другой стороны, приводит к возникновению проблемы “несоответствия материала”, то есть корректного переноса полученных данных с модельных систем на реальные катализаторы [31]. Применение образцов, в которых наночастицы

активного компонента наносятся на планарный проводящий носитель, позволяет преодолевать методические ограничения, при этом такие модельные системы имитируют свойства реального катализатора: например, появляется возможность исследования размерного эффекта или взаимодействия металл-носитель, вследствие чего данные, полученные для этих систем, могут быть корректно экстраполированы на реальные катализаторы. Одним из планарных носителей, который можно эффективно использовать для синтеза таких модельных систем, является высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) [53–61].

Настоящая работа посвящена приготовлению модельных биметаллических  $\text{Pd}-\text{Co}/\text{ВОПГ}$  катализаторов с заданными характеристиками с применением метода последовательного термического вакуумного напыления металлов и исследованию закономерностей формирования наночастиц активного компонента в зависимости от условий термической обработки в сверхвысоком вакууме (СВВ) или в результате обработки поверхности модельного катализатора в атмосфере  $\text{CO}$  при различных температурах с использованием комбинации методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Коммерчески доступный высокоориентированный пиролитический графит (NT-MDT, ZYA, Нидерланды, мозаичность 0.3–0.5°,  $7 \times 7 \times 0.8$  мм) применяли в качестве подложки. Для синтеза биметаллических катализаторов  $\text{Pd}-\text{Co}/\text{ВОПГ}$  использовали ранее разработанную методику последовательного термического вакуумного напыления металлов, которая подробно описана в работах [34, 44, 49, 62, 63]. Приготовление образцов осуществляли в камере подготовки рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (“SPECS”, Германия), расположенного в Институте катализа СО РАН (Новосибирск, Россия) (данный спектрометр также снабжен камерами быстрой загрузки, камерой анализатора и ячейкой высокого давления). Подготовку поверхности носителя проводили путем удаления верхних слоев с использованием клейкой ленты с последующим прогревом в условиях СВВ при температуре 600°C

в течение 1 ч. Нагрев производили электронным ударом с тыльной поверхности держателя образца. Мягкое травление поверхности ионами аргона осуществляли с использованием аргоновой пушки IQE11/35 (“SPECS”, Германия) (параметры травления:  $P(\text{Ar}) = 3 \times 10^{-6}$  мбар, ускоряющее напряжение — 500 В, время — 3–4 с). Термическое вакуумное напыление палладия и кобальта выполняли с помощью системы напыления EFM-3 (“Omicron”, Германия) путем испарения металлов на подложку (источниками металлов служили палладиевая (99.99%) и кобальтовая (99.99%) фольги, помещенные в танталовые тигли). Применяли следующие условия напыления: ток эмиссии 2.41 А в случае кобальта и 2.59 А в случае палладия, ускоряющее напряжение в обоих случаях составляло 900 В, количество нанесенных металлов варьировали продолжительностью напыления. Источник располагался в нормальном положении к поверхности образца на расстоянии ~1 см.

#### *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия*

Приготовленные образцы характеризовали с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (“SPECS”, Германия), камера анализатора которого содержит полусферический анализатор PNOIBOS-150-MCD-9, немонохроматизированный источник рентгеновского излучения XR-50 с Al/Mg-анодом, рентгеновский монохроматор FOCUS-500 с монохроматизированным источником рентгеновского излучения XR-50M и Al/Ag-анодом. В работе применяли как монохроматизированное  $\text{AlK}_\alpha$  ( $h\nu = 1486.74$  эВ, 200 Вт), так и немонохроматизированное  $\text{MgK}_\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  эВ, 200 Вт) излучения. Равномерность шкалы энергии связи была предварительно откалибрована по положениям  $\text{Au}4f_{7/2}$  (84.0 эВ) и  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (932.7 эВ) от металлических золотой и медной фольг. Давление в камере анализатора не превышало  $5 \times 10^{-9}$  мбар. Для получения информации о химическом состоянии элементов на поверхности производили запись узких спектральных регионов:  $\text{C}1s$ ,  $\text{Pd}3d$ ,  $\text{Co}2p$ ,  $\text{O}1s$ ,  $\text{Ar}2p$ ,  $\text{Pd M}_{45}\text{N}_{45}$  (далее для краткости Pd MNN),  $\text{Co L}_{23}\text{M}_{45}$  (далее для краткости Co LMM). Анализ и разложение на индивидуальные компоненты записанных РФЭ-спектров выполняли с использованием программного обеспечения XPSPeak 4.1 [64]. Калибровку РФЭ-спектров осуществляли по положению линии  $\text{C}1s$  (284.5 эВ) от графитоподоб-

ного углерода, входящего в состав носителя [65]. Атомные отношения элементов на поверхности рассчитывали из соотношения интегральных интенсивностей записанных РФЭ-спектров, нормированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [66]. Значения длин свободного пробега фотоэлектронов ( $\lambda$ ) с различной кинетической энергией оценивали с помощью программы QUASES-IMFP-TPP2M [67], глубину анализа, согласно литературным данным [68], приняли за  $3\lambda$ , где  $\lambda$  — длина свободного пробега электрона.

Изучение закономерностей формирования сплавных биметаллических Pd–Co-наночастиц, нанесенных на ВОПГ, и исследование их термической стабильности выполняли в камере подготовки фотоэлектронного спектрометра. Для этого приготовленные образцы ступенчато прогревали в вакууме при различных температурах до 620°C с последующей регистрацией РФЭ-спектров после каждого прогрева.

Влияние СО на состав поверхности Pd–Co/ВОПГ катализаторов изучали в ячейке высокого давления фотоэлектронного спектрометра. Данная ячейка позволяет проводить обработку образца в различных газовых средах при давлении до 1 атм в диапазоне температур от комнатной до 500°C [48] с дальнейшим его переносом в камеру анализатора спектрометра для регистрации РФЭ-спектров без промежуточного контакта с воздухом. Таким образом, Pd–Co/ВОПГ обрабатывали в 120 мбар СО при температурах 25, 100, 150, 200, 250°C и вновь 25°C. После каждой обработки в СО образцы перемещали в камеру анализатора спектрометра для записи РФЭ-спектров.

#### *Сканирующая туннельная микроскопия*

Исследование методом СТМ осуществляли с помощью высоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа RHK 7000 VT (“RHK Technology”, США). Проволоку из Pt/Ir-сплава диаметром 0.15 мм, срезанную под углом 45°, использовали для создания игл. Для калибровки сканера применяли реперный образец чистого ВОПГ. Запись СТМ-изображений выполняли в режиме постоянного туннельного тока. Средний размер частиц ( $\langle d \rangle$ ) определяли по формуле

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_i (N_i \times d_i)}{\sum_i (N_i)},$$

где  $N_i$  — количество частиц с размером  $d_i$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Формирование сплавных биметаллических  
Pd–Co-наночастиц и изучение  
их термической стабильности  
в условиях сверхвысокого вакуума*

На первом этапе работы были приготовлены модельные биметаллические катализаторы Pd–Co/ВОПГ (PdCo/ВОПГ-1 и PdCo/ВОПГ-2), а также монометаллический образец сравнения Pd/ВОПГ. Согласно описанной в экспериментальной части и в работах [34, 62, 63, 69] методике, на три образца ВОПГ, поверхность которых была предварительно модифицирована в одинаковых условиях ионами аргона, методом термического вакуумного напыления при комнатной температуре производили нанесение первого металла (палладий) с последующим нагревом образца в СВВ при температуре 300°C в течение 1 ч (что необходимо для “залечивания” дефектов и стабилизации наночастиц на поверхности [53]). Два образца Pd/ВОПГ были выбраны в качестве монометаллических матриц для нанесения второго металла — кобальта — и приготовления биметаллических катализаторов Pd–Co/ВОПГ, а третий был взят в качестве монометаллического образца сравнения. Согласно данным РФЭС, такая процедура позволила получить образцы, характеризующиеся близким содержанием нанесенных металлов и атомным отношением Pd/Co (табл. 1). Необходимо отметить, что в ходе синтеза всех образцов параметры напыления палладия и кобальта (см. Экспериментальную часть), в том числе продолжительность напыления (12 мин в случае палладия и 30 мин в случае кобальта), были одинаковыми.

Как было показано ранее, в случае твердых растворов замещения, в частности, систем Pd–Ag [62], Pd–Cu [63] и Pd–Au [69], использование методики последовательного термического вакуумного напыления металлов дает возможность формировать наночастицы со структурой

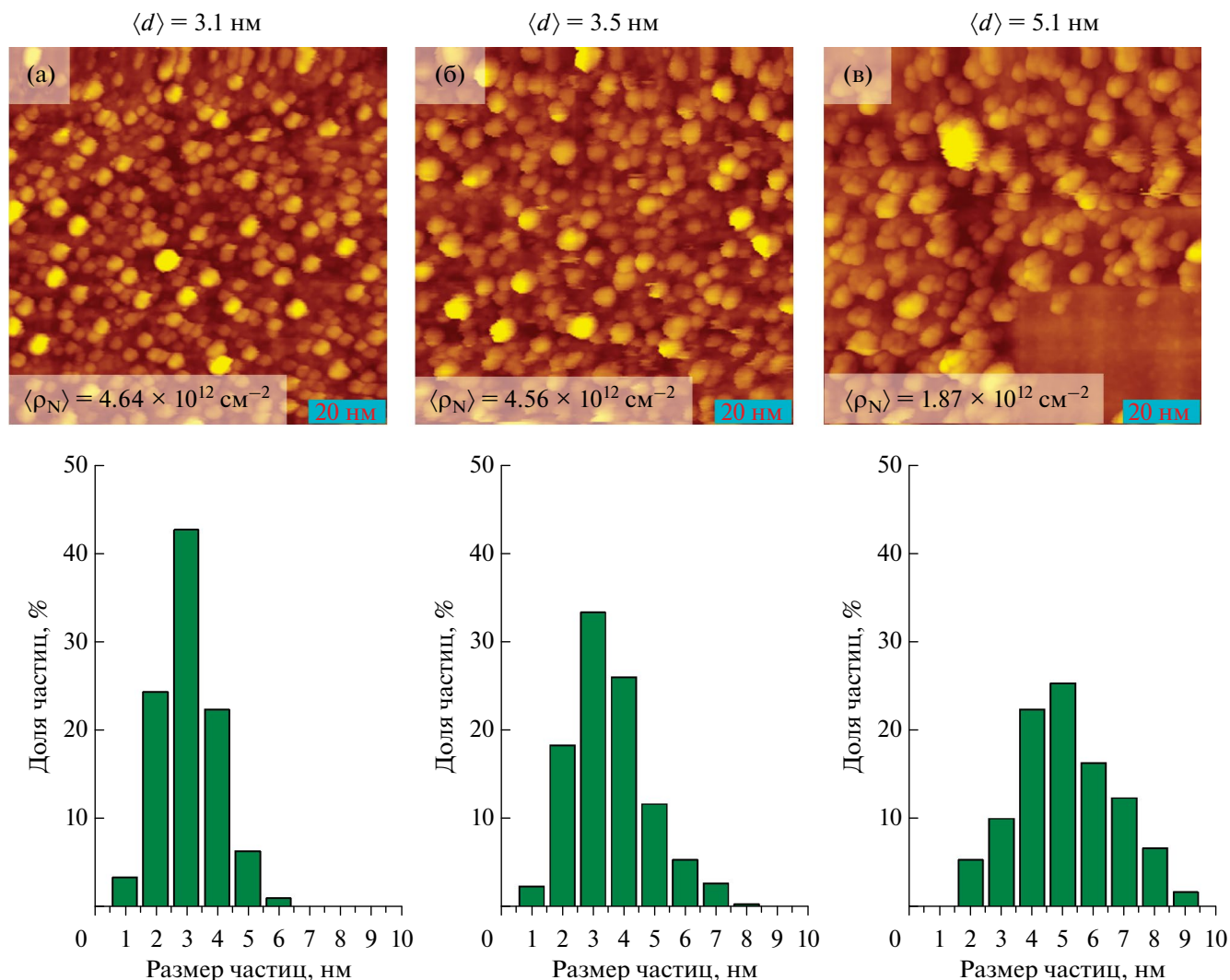
ядро-оболочка, нанесенные на ВОПГ, последующий прогрев (после стадии нанесения второго металла) в условиях сверхвысокого вакуума при температурах 400–450°C приводит к формированию сплавных биметаллических частиц с равномерным распределением металлов по объему. Таким образом, напыление кобальта на монометаллический Pd/ВОПГ образец должно приводить к образованию наночастиц со структурой Pd<sub>ядро</sub>–Co<sub>оболочка</sub>, а последующий прогрев приготовленного биметаллического образца в СВВ при определенной температуре, значение которой необходимо определить, — к формированию сплавных Pd–Co-наночастиц. В качестве объекта исследования, используемого для установления условий формирования сплавных биметаллических наночастиц Pd–Co, а также границ их термической стабильности в условиях сверхвысокого вакуума, был выбран образец PdCo/ВОПГ-2. Для этого образец PdCo/ВОПГ-2 после стадии напыления кобальта был ступенчато прогрет в вакууме до 620°C в камере подготовки фотоэлектронного спектрометра с последующей регистрацией РФЭ-спектров после каждой стадии температурной обработки (данные, полученные методом РФЭС для данного образца, будут детально обсуждаться ниже). Для исследования морфологии поверхности методом СТМ монометаллический Pd/ВОПГ и исходный биметаллический PdCo/ВОПГ-1 (после нанесения второго металла) перемещали через атмосферу в вакуумную камеру сканирующего туннельного микроскопа.

На рис. 1а, 1б приведены СТМ-изображения, а также гистограммы распределения наночастиц по размерам для исходных образцов монометаллического Pd/ВОПГ и биметаллического PdCo/ВОПГ-1. Монометаллический Pd/ВОПГ (рис. 1а) характеризуется узким распределением частиц по размерам со средним значением ( $\langle d \rangle$ ) 3.1 нм с плотностью нанесения частиц ( $\rho_N$ ) в  $4.64 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Биметаллический образец PdCo/ВОПГ-1 (рис. 1б) со средним размером

**Таблица 1.** Атомные отношения элементов в приготовленных образцах, полученные из данных РФЭС

Образец	Pd/C	Co/C	Pd/Co
Pd/ВОПГ	0.012	—	—
PdCo/ВОПГ-1	0.012	0.015	0.80
PdCo/ВОПГ-2	0.011	0.014	0.78
PdCo/ВОПГ-3	0.013	0.011	1.13

Прочерки означают, что на указанной стадии приготовления образцов отсутствует соответствующий металл.



**Рис. 1.** СТМ-изображения ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ), гистограммы распределения частиц по размерам и их средний размер для монометаллического Pd/ВОПГ (а), исходного биметаллического PdCo/ВОПГ-1 (б) и биметаллического PdCo/ВОПГ-2 после прогрева в вакууме при  $620^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (в). Параметры сканирования: 0.42 нА, 1.49 В (а); 0.47 нА, 1.52 В (б); 0.33 нА, 1.50 В (в).

частиц 3.5 нм характеризуется более широким распределением частиц по размерам со смещением в область больших значений в сравнении с монометаллическим образцом Pd/ВОПГ (рис. 1а). Принимая во внимание, что латеральная плотность наночастиц в биметаллическом образце практически такая же, как и в монометаллическом ( $4.56 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ), совокупность данных, полученных методом СТМ, свидетельствует о том, что при напылении кобальта на монометаллический образец Pd/ВОПГ преимущественно происходит формирование биметаллических Pd–Co, а не монометаллических Pd- и Co-наночастиц. Для образца PdCo/ВОПГ-2, прогретого до  $620^\circ\text{C}$  в вакууме, средний размер частиц существенно

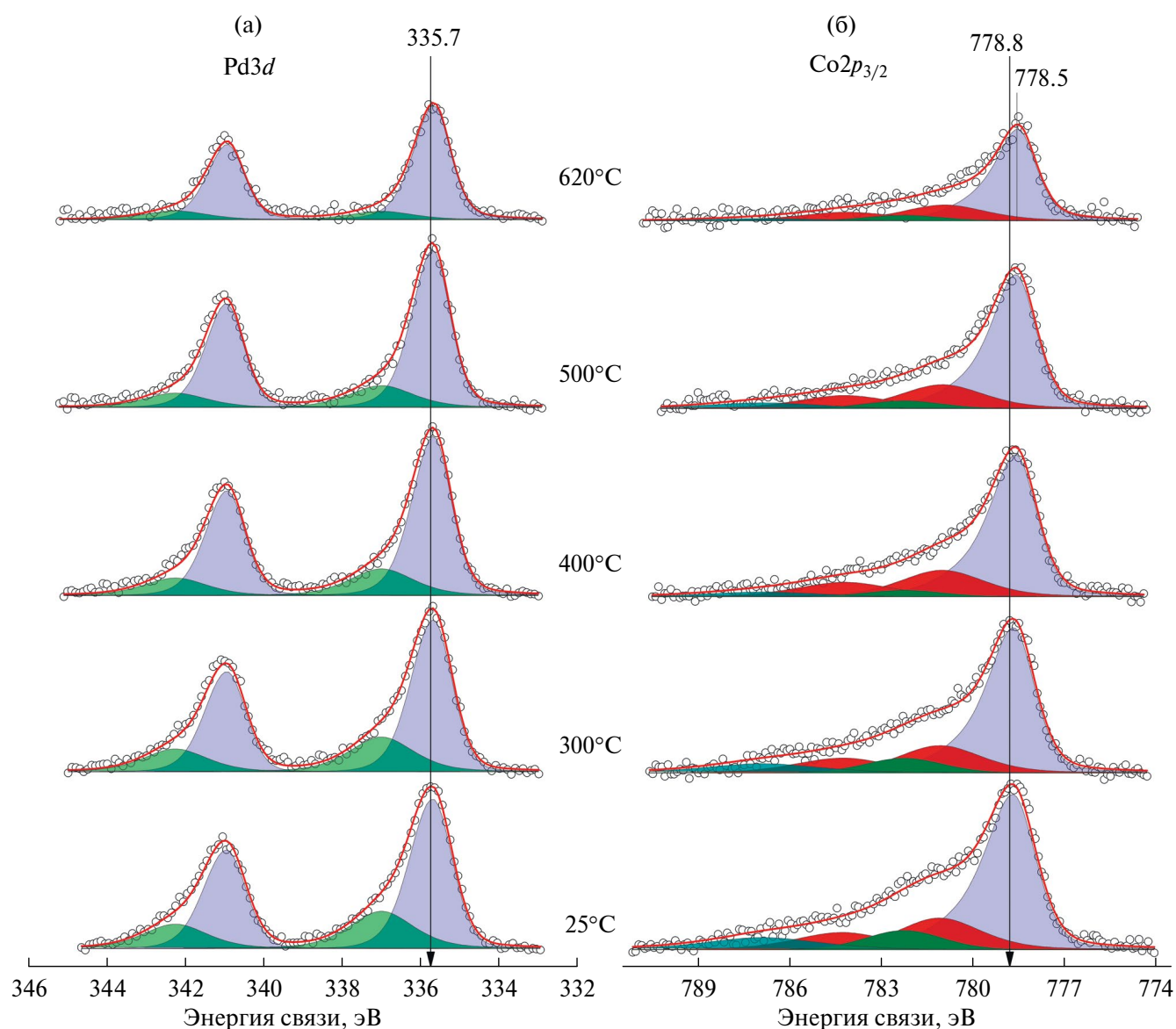
больше (5.1 нм) (рис. 1в), а плотность нанесения частиц меньше в 2.4 раза ( $1.87 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ), чем для исходного биметаллического образца PdCo/ВОПГ-1 (рис. 1б) (после стадии нанесения). Катализатор PdCo/ВОПГ-2 после прогрева характеризуется более широким распределением наночастиц по размерам; данное различие обусловлено большим количеством сплавных наночастиц с размером 6–8 нм. Как было показано ранее [34, 44, 49, 62, 63], данная методика приготовления является воспроизводимой при одних и тех же параметрах травления поверхности ВОПГ ионами аргона и последующего термического вакуумного напыления металлов. Ввиду этого использование одинаковых условий



приготовления монометаллических образцов Pd/ВОПГ со схожими параметрами как мягкого травления ионами аргона, так и последующего нанесения палладия с заданным атомным отношением Pd/C позволяет готовить монометаллические матрицы со схожими размерами наночастиц и плотностью их нанесения на поверхности. Последующее нанесение кобальта на монометаллические образцы Pd/ВОПГ с эквивалентными характеристиками с использованием одних и тех же условий напыления второго металла должно приводить к формированию биметаллических катализаторов Pd-Co/ВОПГ с близкими размерами и плотностью нанесения частиц. Соответственно,

уменьшение плотности нанесения наночастиц на ВОПГ, а также увеличение их среднего размера для образца PdCo/ВОПГ-2 по сравнению с исходным катализатором PdCo/ВОПГ-1 указывает на спекание биметаллических частиц при прогреве PdCo/ВОПГ-2 до 620°C.

На рис. 2 представлены РФЭ-спектры Pd3d и Co2p, записанные для образца PdCo/ВОПГ-2, ступенчато прогретого до 620°C. РФЭ-спектры Pd3d для всех экспериментальных точек раскладываются на два дублета с энергиями связи  $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.7$  и 337.0 эВ. Пик с  $E_{\text{св}} = 335.7$  эВ характерен для наночастиц палладия в металлическом состоянии [34, 62, 63, 69]. Пик со значением



**Рис. 2.** РФЭ-спектры Pd3d (а) и Co2p<sub>3/2</sub> (б) образца PdCo/ВОПГ-2, прогретого при разных температурах в условиях сверхвысокого вакуума.

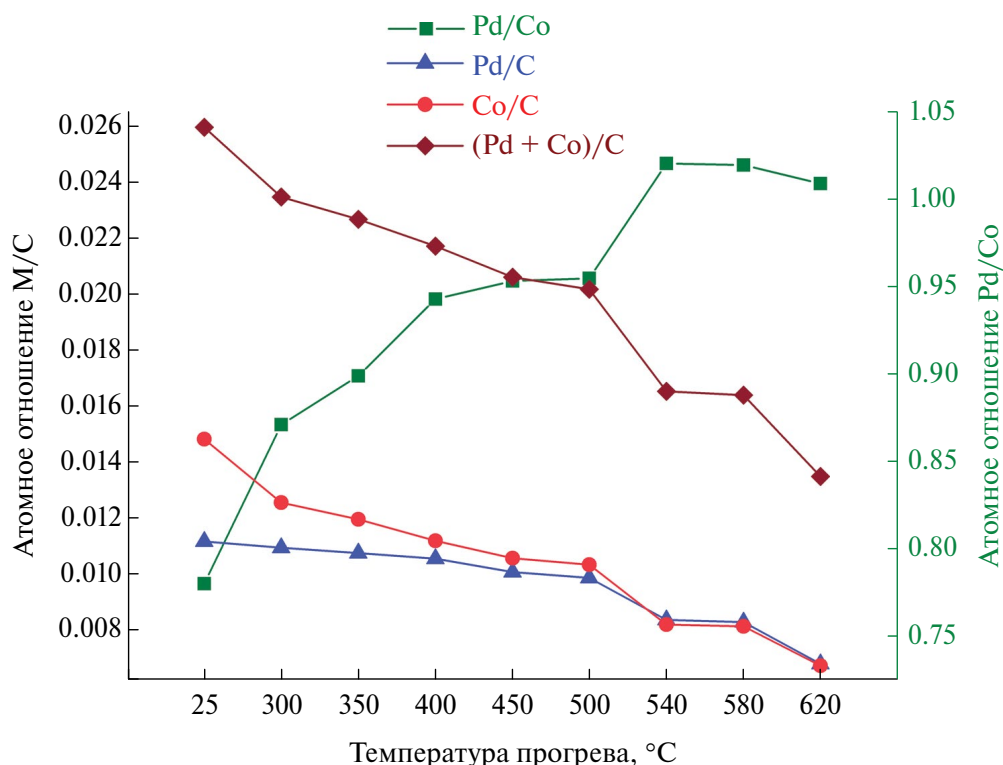
энергии связи 337.0 эВ может быть отнесен к нанокластерам палладия, закрепленным на дефектах носителя, сформированных в результате бомбардировки поверхности ВОПГ ионами аргона [58, 63, 69, 70]. Аналогичные пики и их положения наблюдались и для монометаллического образца Pd/ВОПГ (не представлены на рисунке). Стоит отметить, что согласно литературным данным при образовании сплавных Pd–Co-наночастиц РФЭ-спектр Pd3d должен смещаться в сторону больших значений  $E_{\text{св}}$ , а Co2p — в область меньших [22, 71–73] за счет переноса электронной плотности с кобальта на палладий, причем величина сдвига линии Pd3d<sub>5/2</sub> зависит от содержания кобальта. Так, например, в работе [22] было показано, что в образцах Pd<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C сдвиг достигает +0.4 эВ при  $x \geq 2$  и порядка +0.1 эВ при  $x \leq 1$  (как в нашем случае, табл. 1). С другой стороны, укрупнение частиц вследствие их спекания должно приводить к небольшому смещению пиков в РФЭ-спектрах в область меньших значений  $E_{\text{св}}$ . Таким образом, в случае одновременного протекания процессов образования Pd–Co-сплава и спекания наночастиц положения энергий связи в РФЭ-спектрах могут оставаться неизменными. РФЭ-спектр Co2p<sub>3/2</sub> для исходного биметаллического образца PdCo/ВОПГ-2 (рис. 26, 25°C) разложен на пять компонент с  $E_{\text{св}} = 778.8, 781.1, 784.3, 782.3$  и  $786.9$  эВ. Три компоненты с энергиями связи около 778.8, 781.1 и 784.3 эВ, параметры разложения которых (относительное положение, относительная интенсивность и т.д.) были получены при анализе чистой кобальтовой фольги, соответствуют основной линии для наночастиц кобальта в металлическом состоянии (~778.8 эВ) и двум соответствующим спутникам (~781.1 и 784.3 эВ). Другие пики (~782.3 и 786.9 эВ), которые отсутствовали в РФЭ-спектре кобальтовой фольги, но наблюдались для образца сравнения Co/ВОПГ (Co/C = 0.014,  $\langle d \rangle = 2.1$  нм), приготовленного в аналогичных условиях (не представлены на рис. 2), отнесены, как и в случае палладия, к нанокластерам металлического кобальта, закрепленным в дефектах носителя (~782.3 эВ), и соответствующему спутнику (~786.9 эВ). Прогрев образца PdCo/ВОПГ-2 в сверхвысоком вакууме при температурах от 400°C и выше приводит к смещению пика, характерного для металлического кобальта, в область меньших значений  $E_{\text{св}}$  на ~0.3 эВ, что свидетельствует о формировании сплава [72–74].

Из представленных на рис. 2 РФЭ-спектров были рассчитаны атомные отношения Pd/Co,

Pd/C, Co/C и (Pd + Co)/C (рис. 3). Из приведенных данных видно, что в диапазоне температур от комнатной до 500°C атомное отношение Pd/C практически не изменяется. Это может свидетельствовать о том, что спекание наночастиц в данном температурном диапазоне не происходит. Одновременно с этим атомное отношение Co/C уменьшается при прогреве образца до 500°C на ~43%. Кобальт наносили в качестве второго металла, причем плотность нанесения частиц при этом практически не изменилась (рис. 1). Это означает, что в процессе нанесения подавляющее большинство атомов кобальта закреплялись на наночастицах палладия. С учетом данного факта уменьшение атомного отношения Co/C при прогреве вплоть до 500°C может быть обусловлено диффузией атомов кобальта в объем биметаллической наночастицы, а не спеканием монометаллических Co- и/или биметаллических Pd–Co-наночастиц. Кроме того, при прогреве образца в диапазоне температур от комнатной до 400°C атомное отношение Pd/Co возрастает с 0.78 до ~0.94, что также свидетельствует о перераспределении металлов. Дальнейшее повышение температуры прогрева до 500°C не приводит к каким-либо значимым изменениям атомного отношения Pd/Co. Таким образом, можно заключить, что после нанесения кобальта происходит формирование частиц со структурой Pd<sub>ядро</sub>–Co<sub>оболочка</sub>, а прогрев образца в СВВ условиях до 400–500°C приводит к диффузии кобальта внутрь наночастиц, т.е. к образованию Pd–Co-сплава, в котором распределение металлов становится более равномерным по глубине.

При температуре 540°C наблюдается дальнейшее увеличение атомного отношения Pd/Co до ~1.0 (рис. 3), которое затем практически не меняется вплоть до 620°C, однако атомные отношения Pd/C и Co/C, а также общее содержание металлов на поверхности ((Co + Pd)/C) резко уменьшаются, что указывает на существенное спекание наночастиц в данных условиях. Необходимо подчеркнуть, что при прогреве образца вплоть до 500°C спекания наночастиц практически не происходит, ввиду чего сдвиг положения линии Co2p в область меньших значений энергии связи (рис. 26) преимущественно обусловлен изменением электронных свойств кобальта за счет образования Pd–Co-сплава. Таким образом, установлено, что сплавные наночастицы Pd–Co формируются в результате прогрева образца в СВВ при 400–500°C, а прогрев при более высоких температурах приводит к спеканию наночастиц.





**Рис. 3.** Атомные отношения элементов на поверхности, рассчитанные из РФЭ-спектров  $Pd3d$ ,  $Co2p$  и  $C1s$ , для образца  $PdCo/ВОПГ-2$ , прогретого при разных температурах в условиях сверхвысокого вакуума.

Для получения дополнительной информации о процессах, происходящих на поверхности образцов  $Pd-Co/ВОПГ$  в ходе их прогрева в условиях сверхвысокого вакуума, кроме фотоэлектронных пиков ( $Pd3d$  и  $Co2p$ ) можно проанализировать Оже-линии палладия и кобальта ( $Pd\ MNN$  и  $Co\ LMM$ ). Хорошо известно, что глубина анализа в методе РФЭС зависит от кинетической энергии эмитированных электронов и обычно оценивается как  $3\lambda$  [68], где  $\lambda$  — длина свободного пробега электрона. Использование синхротронного излучения дает возможность варьировать энергию падающих фотонов и тем самым изменять кинетическую энергию эмитированных электронов, т.е. проводить неразрушающее профилирование образца по глубине. Применение рентгеновской трубки в качестве источника первичного излучения не позволяет изменять энергию падающих фотонов. Тем не менее, дополнительные возможности появляются при исследовании биметаллических  $Pd-Co$ -систем с использованием  $MgK_{\alpha}$ -излучения в качестве источника фотонов. Это связано с тем, что кинетические энергии электронов, эмитированных с уровней  $Pd3d$  и  $Co\ LMM$ , сильно отличаются от кинетических энергий электронов, эмитированных с уровней  $Co2p$  и  $Pd\ MNN$ . В табл. 2

приведены значения длин свободного пробега электронов через кобальт ( $\lambda_{Co}$ ) и через палладий ( $\lambda_{Pd}$ ) для электронов, эмитированных с различных уровней, при применении  $MgK_{\alpha}$ -излучения. С использованием этих величин были рассчитаны средние значения длин свободного пробега ( $\langle\lambda\rangle$ ) и оценена глубина анализа (выхода фотоэлектронов) ( $3\langle\lambda\rangle$ ) в каждом случае. Из табл. 2 видно, что значения глубин выхода электронов, эмитированных с уровней  $Co2p$  и  $Pd\ MNN$ , близки и составляют около 2,61 и 2,07 нм соответственно. То же самое наблюдается и для электронов, эмитированных с уровней  $Pd3d$  и  $Co\ LMM$ : глубина выхода составляет 4,14 и 3,66 нм соответственно, что практически в два раза больше значений, характерных для  $Co2p$  и  $Pd\ MNN$ . Таким образом, анализ спектров  $Pd\ MNN$  и  $Co2p$  дает информацию о процессах, происходящих на поверхности  $Pd-Co$ -наночастиц (глубина анализа до  $\sim 2$  нм), в то время как  $Pd3d$  и  $Co\ LMM$  — о более глубоких слоях (глубина анализа до  $\sim 4$  нм).

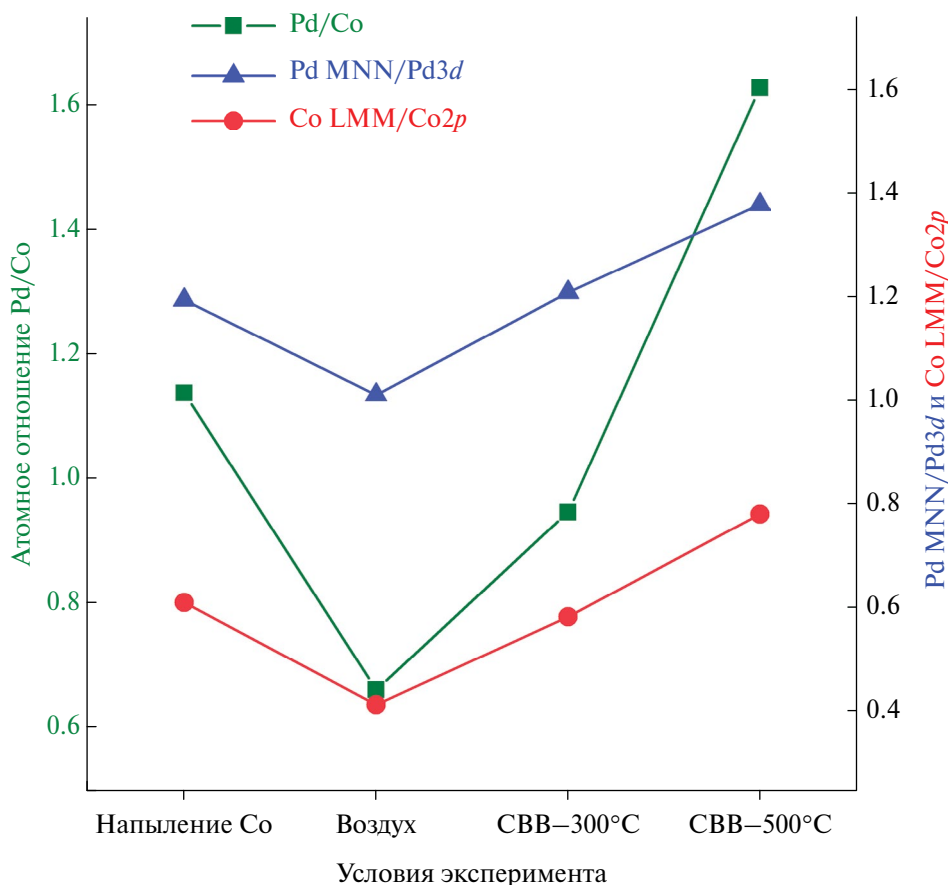
Для проведения экспериментов, описанных выше, был приготовлен еще один образец ( $PdCo/ВОПГ-3$ ) согласно описанной ранее методике. По данным РФЭС, исходный образец  $PdCo/ВОПГ-3$  характеризовался атомным

**Таблица 2.** Длина свободного пробега электронов, эмитированных с остовных уровней Pd3*d* и Co2*p*, а также Pd MNN и Co LMM Оже-линий, и значение их кинетических энергий (излучение MgK $\alpha$ )

Регион	$E_{\text{кин}}$ , эВ	$\lambda_{\text{Pd}}$ , нм	$\lambda_{\text{Co}}$ , нм	$\langle\lambda\rangle$ , нм	$3\langle\lambda\rangle$ , нм
Pd3 <i>d</i>	917.9	1.31	1.45	1.38	4.14
Pd MNN	326.8	0.66	0.72	0.69	2.07
Co2 <i>p</i>	475.0	0.83	0.91	0.87	2.61
Co LMM	773.3	1.16	1.28	1.22	3.66

отношением Pd/Co = 1.13 (рис. 4, табл. 1). После контакта с воздухом атомное отношение Pd/Co падает до 0.66 за счет образования поверхностного оксида кобальта. Отношения интегральных интенсивностей пиков Pd MNN/Pd3*d* и Co LMM/Co2*p* также уменьшаются, что свидетельствует о локализации кобальта в самых верхних слоях биметаллических наночастиц. После контакта с воздухом (при перемещении в микроскоп для исследования методом СТМ) образец помещали обратно в камеру фотоэлектронного спектрометра

и прогревали в условиях сверхвысокого вакуума при 500°C (определенная ранее температура, при которой происходит формирование сплавных Pd–Co-наночастиц). Как и в случае PdCo/ВОПГ-2, атомное отношение Pd/Co после прогрева PdCo/ВОПГ-3 возрастает до 1.62, т.е. становится больше, чем в исходном образце (1.13) на ~43%, что указывает на перераспределение металлов и образование сплава. Кроме того, из рис. 4 видно, что отношения интенсивностей Pd MNN/Pd3*d* и Co LMM/Co2*p* увеличиваются

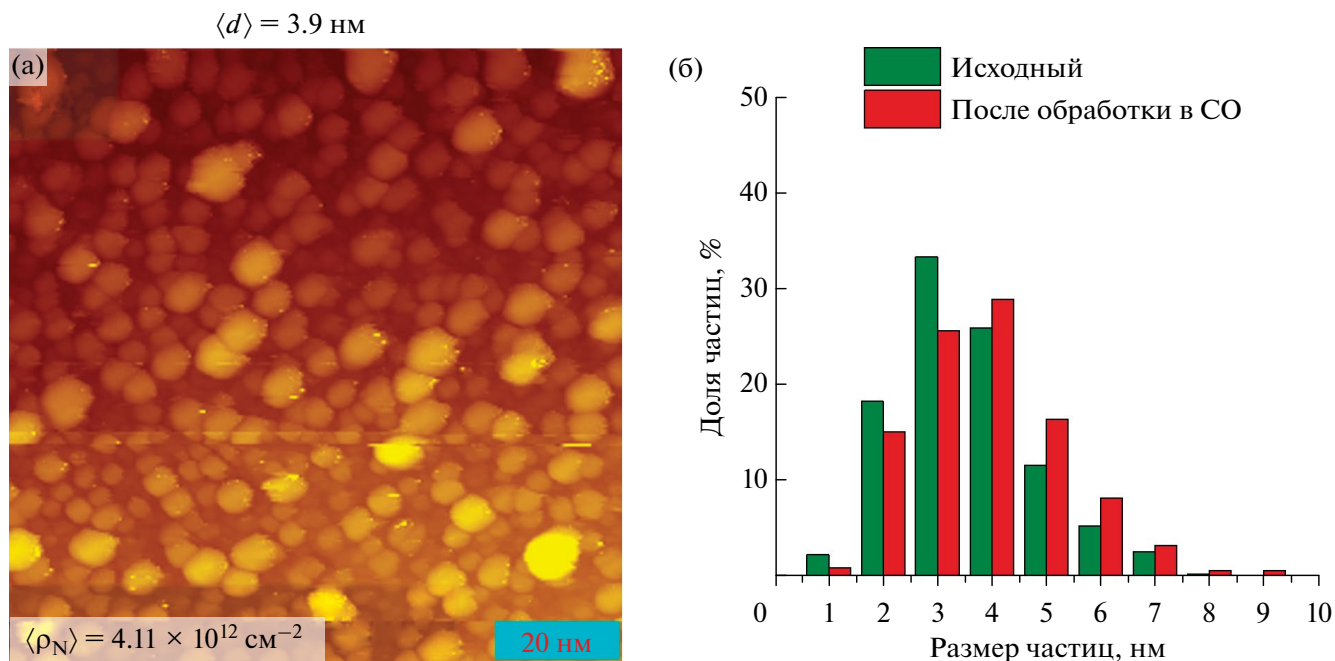
**Рис. 4.** Атомное отношение Pd/Co, а также отношения интенсивностей линий Pd MNN/Pd3*d* и Co LMM/Co2*p*, рассчитанные из спектров Pd3*d*, Co2*p*, Pd MNN и Co LMM, для образца PdCo/ВОПГ-3 в зависимости от условий проведения эксперимента.

после контакта с воздухом и становятся даже больше, чем в исходном образце. Поскольку эмитированные электроны, соответствующие регионам Pd MNN и Co 2p, обладают меньшей глубиной выхода (более высокой чувствительностью к поверхности), чем в случае Pd 3d и Co LMM, зависимости отношений интенсивностей Pd MNN/Pd 3d и Co LMM/Co 2p свидетельствуют о том, что в результате прогрева образца PdCo/ВОПГ-3 до 500°C действительно происходит перераспределение металлов по глубине частицы: атомы палладия сегрегируют на поверхность, а атомы кобальта с поверхности диффундируют внутрь, в результате чего распределение металлов по глубине становится более равномерным. Полученные данные также подтверждают тот факт, что наблюдаемые изменения в атомном отношении Pd/Co, вызванные прогревом образца при 500°C, обусловлены преимущественно перераспределением металлов по глубине наночастиц с образованием Pd–Co-сплава, а не изменением их морфологии за счет процессов спекания.

*Изучение СО-индуцированной сегрегации  
на модельных катализаторах  
Pd–Co/ВОПГ методом РФЭС*

Следующая часть работы посвящена исследованию адсорбционно-индуцированной сегрегации

на примере приготовленных модельных биметаллических катализаторов Pd–Co/ВОПГ. Для этого образец PdCo/ВОПГ-1 прогревался при 500°C в вакууме, затем обрабатывался в СО при давлении 120 мбар при температурах 25–250°C в ячейке высокого давления, а затем снова прокаливался в вакууме при 500°C (см. Экспериментальную часть). После проведения серии обработок образец перемещали в туннельный микроскоп для исследования методом СТМ (рис. 5). После прогрева образца PdCo/ВОПГ-1 в сверхвысоком вакууме при 500°C и последующей обработки в СО средний размер биметаллических наночастиц составил 3.9 нм, а плотность их нанесения —  $4.11 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$  (рис. 5а). Средний размер и плотность нанесения наночастиц в исходном образце PdCo/ВОПГ-1 (рис. 1б) равнялись 3.5 нм и  $4.56 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$  соответственно. Прокалка катализатора PdCo/ВОПГ-1 при температуре 500°C в вакууме и последующая обработка в СО приводят к небольшому увеличению размера и уменьшению плотности нанесения наночастиц по сравнению с исходным образцом (после стадии нанесения второго металла). Вероятно, незначительное укрупнение частиц происходило на этапе формирования Pd–Co-сплава в результате прогрева образца при температуре 500°C в вакууме. Стоит отметить, что размер частиц в образце PdCo/ВОПГ-1

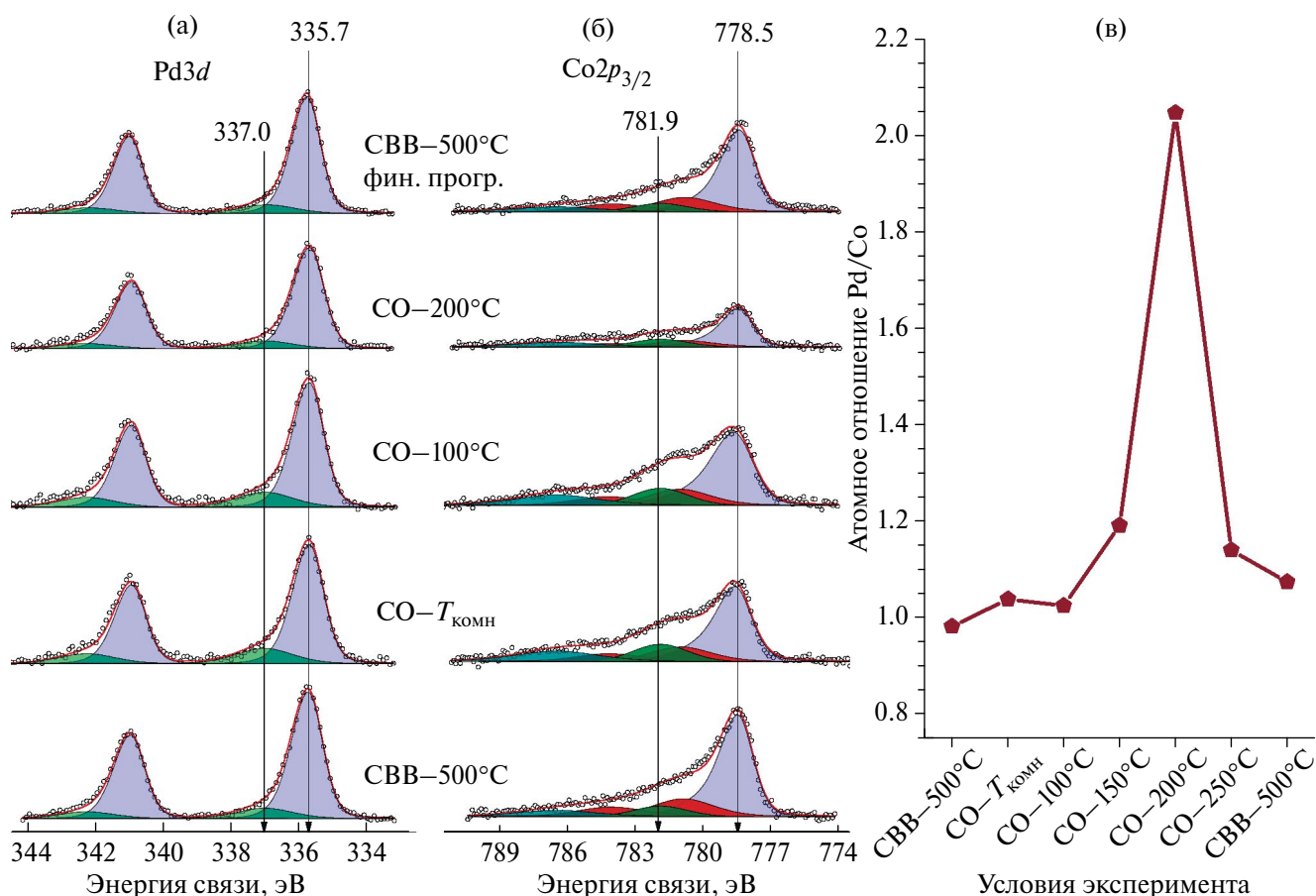


**Рис. 5.** СТМ-изображение ( $100 \times 100 \text{ нм}^2$ ) и средний размер частиц для биметаллического образца PdCo/ВОПГ-1 после обработки в СО (а), а также гистограммы распределения частиц по размеру для исходного образца PdCo/ВОПГ-1 и после его обработки в СО (б). Параметры сканирования: 0.49 нА, 1.49 В.

после обработки в СО существенно меньше, чем в PdCo/ВОПГ-2, прогревом в вакууме при 620°C (рис. 1в), где процесс спекания наночастиц происходит выраженным образом. Из представленных данных можно заключить, что в модельном образце PdCo/ВОПГ-1 биметаллические Pd–Co-наночастицы устойчивы к спеканию под действием 120 мбар СО при температурах вплоть до 250°C, а изменения, наблюдаемые в РФЭ-спектрах, обусловлены преимущественно перераспределением металлов по глубине наночастиц, а не изменением их морфологии.

Анализ РФЭ-спектров палладия и кобальта (рис. 6а, 6б) показал, что в ходе всего эксперимента в них не наблюдается никаких дополнительных состояний по сравнению с образцом на стадии его приготовления (рис. 2). Можно сделать вывод о том, что в результате обработки PdCo/ВОПГ-1 в СО кобальт и палладий находятся в металлическом состоянии, а формирования новых состояний палладия и/или кобальта не происходит.

Далее было рассчитано атомное отношение Pd/Co в зависимости от условий обработки образца (рис. 6в). Обработка PdCo/ВОПГ-1 в СО в диапазоне температур от 25 до 100°C приводит к незначительному увеличению атомного отношения Pd/Co, которое затем резко растет при повышении температуры обработки от 150 до 200°C, что свидетельствует об адсорбционно-индуцированной сегрегации атомов палладия на поверхность наночастиц под действием СО, максимальная эффективность которой достигается при 200°C. Дальнейшее повышение температуры обработки до 250°C уменьшает атомное отношение Pd/Co, что говорит об обратном перераспределении металлов. Последующий прогрев образца PdCo/ВОПГ-1 в условиях СВВ при температуре 500°C ведет к дальнейшему снижению атомного отношения Pd/Co практически до исходного значения (до обработки в СО), что свидетельствует об обратимости сегрегационных процессов. Таким образом, было показано, что адсорбционно-индуцированная



**Рис. 6.** РФЭ-спектры Pd3d (а) и Co2p<sub>3/2</sub> (б), а также атомные отношения Pd/Co, рассчитанные из этих спектров (в), для образца PdCo/ВОПГ-1 после прогрева при 500°C в условиях сверхвысокого вакуума, обработки в 120 мбар СО при различных температурах и финального прогрева при 500°C в условиях сверхвысокого вакуума.

сегрегация атомов палладия в биметаллических катализаторах Pd–Co/ВОПГ происходит в результате их обработки в среде СО, зависимость эффективности которой от температуры имеет колоколообразный вид с максимумом при 200°C.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серия модельных катализаторов Pd–Co/ВОПГ с заданными характеристиками была приготовлена методом последовательного термического вакуумного напыления металлов и охарактеризована комбинацией методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии. Показано, что напыление кобальта на монометаллическую матрицу Pd/ВОПГ приводит к формированию наночастиц со структурой Pd<sub>ядро</sub>–Co<sub>оболочка</sub>. При последующем прогреве в условиях сверхвысокого вакуума в диапазоне температур 400–500°C происходит образование сплавных Pd–Co-наночастиц с равномерным распределением металлов. Дальнейшее повышение температуры прогрева (>500°C) в вакууме ведет к спеканию Pd–Co-наночастиц. Обработка образца Pd–Co/ВОПГ в СО при температурах от 25 до 250°C приводит к сегрегации атомов палладия на поверхность наночастицы, при этом атомное отношение Pd/Co имеет колоколообразную зависимость от температуры с максимумом при 200°C. Установлено, что приготовленные биметаллические наночастицы Pd–Co проявляют высокую термическую стабильность при обработке в 120 мбар СО вплоть до 250°C.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП “СКИФ” ФГБУН ФИЦ Институт катализа СО РАН (FWUR-2024-0042).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang A., Liu X.Y., Mou C.Y., Zhang T. // J. Catal. 2013. V. 308. P. 258.
2. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 167.

3. Tao F., Zhang S., Nguyen L., Zhang X. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7980.
4. Tao F., Grass M.E., Zhang Y., Butcher D.R., Renzas J.R., Liu Z., Chung J.Y., Mun B.S., Salmeron M., Somorjai G.A. // Science. 2008. V. 322. P. 932.
5. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
6. Gao F., Goodman D.W. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8009.
7. Sheng G., Chen J., Ye H., Hu Z., Fu X.Z., Sun R., Huang W., Wong C.P. // J. Colloid Interf. Sci. 2018. V. 522. P. 264.
8. Zhong M., Li L., Zhao K., He F., Su B., Wang D. // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 14222.
9. Kiyani R., Rowshanzamir S., Parnian M.J. // Energy. 2016. V. 113. P. 1162.
10. Li T., Wang R., Yang M., Zhao S., Li Z., Miao J., Gao Z. Da, Gao Y., Song Y.Y. // Sustain. Energy Fuels. 2019. V. 4. P. 380.
11. Wu C.H., Liu C., Su D., Xin H.L., Fang H.T., Eren B., Zhang S., Murray C.B., Salmeron M.B. // Nat. Catal. 2018. V. 2. P. 78.
12. Aragão I.B., Estrada F.R., Barrett D.H., Rodella C.B. // Mol. Catal. 2022. V. 526. P. 112377.
13. Choi S., Oh M. // Angew. Chem. 2019. V. 131. P. 876.
14. Revathy T.A., Sivaranjani T., Boopathi A.A., Sampath S., Narayanan V., Stephen A. // Res. Chem. Intermed. 2019. V. 45. P. 815.
15. Sobhani S., Zarei H., Sansano J.M. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 17025.
16. Dabiri M., Vajargahy M.P. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31.
17. Li X., Zhu X., Ren Z., Si X., Lu R., Lu F. // Chem-NanoMat. 2022. V. 8.
18. L'Argentière P.C., Fígoli N.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 2543.
19. Yoshii T., Nakatsuka K., Kuwahara Y., Mori K., Hiromi Yamashita H.Y. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 22294.
20. Jain R., Gopinath C.S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 41268.
21. Yurpalova D.V., Afonassenko T.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Kovtunova L.M., Vinokurov Z.S., Trenikhin M.V., Gerasimov E.Y., Khramov E.V., Shlyapin D.A. // J. Catal. 2024. V. 432. P. 115417.
22. Yurpalova D.V., Afonassenko T.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Vinokurov Z.S., Trenikhin M.V., Gerasimov E.Y., Gulyaeva T.I., Kovtunova L.M., Shlyapin D.A. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 739.
23. Ma R., Yang T., Sun J., He Y., Feng J., Miller J.T., Li D. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 210. P. 115216.



24. *Chen M., Kumar D., Yi C.W., Goodman D.W.* // *Science*. 2005. V. 310. P. 291.
25. *Li Q., Wang Y., Skoptsov G., Hu J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 20620.
26. *McCue A.J., Anderson J.A.* // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2015. V. 9. P. 142.
27. *Chen Z.X., Neyman K.M., Rösch N.* // *Surf. Sci.* 2004. V. 548. P. 291.
28. *Løvrik O.M.* // *Surf. Sci.* 2005. V. 583. P. 100.
29. *Christoffersen E., Stoltze P., Nørskov J.K.* // *Surf. Sci.* 2002. V. 505. P. 200.
30. *Zafeiratos S., Piccinin S., Teschner D.* // *Catal. Sci. Technol.* 2012. V. 2. P. 1787.
31. *Rupprechter G.* // *Adv. Catal.* 2007. V. 51. P. 133.
32. *Van Spronsen M.A., Daunmu K., O'Connor C.R., Egle T., Kersell H., Oliver-Meseguer J., Salmeron M.B., Madix R.J., Sautet P., Friend C.M.* // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. P. 8312.
33. *Zemlyanov D., Aszalos-Kiss B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klötzer B.* // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 983.
34. *Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I.* // *Surf. Interfaces*. 2023. V. 41. P. 103255.
35. *Bluhm H., Hävecker M., Knop-Gericke A., Kiskinova M., Schlögl R., Salmeron M.* // *MRS Bull.* 2007. V. 32. P. 1022.
36. *Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Klyushin A.Y., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I.* // *Faraday Discuss.* 2018. V. 208. P. 255.
37. *McCue A.J., Gibson A., Anderson J.A.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 285. P. 384.
38. *McCue A.J., Anderson J.A.* // *J. Catal.* 2015. V. 329. P. 538.
39. *Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Smirnova N.S., Panafidin M.A., Chetyrin I.A., Gerasimov E.Y., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y.* // *Appl. Surf. Sci.* 2025. V. 681. P. 161516.
40. *Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Markov P.V., Rassolov A.V., Smirnova N.S., Baeva G.N., Rameshan C., Rameshan R., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 604. P. 154497.
41. *Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Panafidin M.A., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y.* // *Mendelev Commun.* 2019. V. 29. P. 547.
42. *Ouyang M., Papanikolaou K.G., Boubnov A., Hoffman A.S., Giannakakis G., Bare S.R., Stamatakis M., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H.* // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 1549.
43. *Jeffery A.A., Lee S.Y., Min J., Kim Y., Lee S., Lee J.H., Jung N., Yoo S.J.* // *Korean J. Chem. Eng.* 2020. V. 37. P. 1360.
44. *Fedorov A.Y., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Smirnova N.S., Markov P.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I.* // *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2022. V. 29. P. 100830.
45. *Shetty S., Gayen M., Agarwal S., Chatterjee D., Singh A., Ravishankar N.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2022. V. 13. P. 770.
46. *Марков П.В., Бухтияров А.В., Машковский И.С., Смирнова Н.С., Просвирин И.П., Винокуров З.С., Панафидин М.А., Баева Г.Н., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю.* // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 6. С. 816.
47. *Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Vinokurov Z.S., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y.* // *Crystals*. 2023. V. 13. P. 1356.
48. *Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Chetyrin I.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 525. P. 146493.
49. *Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Klyushin A. Yu., Knop-Gericke A., Smirnova N.S., Markov P.V., Mashkovsky I.S., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 571. P. 151350.
50. *Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Rameshan C., Gerasimov E.Y., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y.* // *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 608. P. 155086.
51. *Бухтияров А.В., Панафидин М.А., Просвирин И.П., Зубавичус Я.В., Стахеев А.Ю., Машковский И.С., Бухтияров В.И.* // *Успехи химии*. 2025. Т. 94. С. RCR5148.
52. *Ishida K., Nishizawa T.* // *J. Phase Equilibria*. 1991. V. 12. P. 83.
53. *Демидов Д.В., Просвирин И.П., Сорокин А.М., Роша Т., Кноп-Герике А., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52. С. 877.
54. *Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Panafidin M.A., Fedorov A.Y., Klyushin A.Y., Knop-Gericke A., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I.* // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 3292.
55. *Hohner C., Kettner M., Stumm C., Schuschke C., Schwarz M., Libuda J.* // *Top. Catal.* 2019. V. 62. P. 849.
56. *Hohner C., Kettner M., Stumm C., Blaumeiser D., Witkamp H., Grabau M., Schwarz M., Schuschke C.,*

- Lykhach Y., Papp C., Steinrück H.P., Libuda J.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 2562.
57. *Favaro M., Rizzi G.A., Nappini S., Magnano E., Bondino F., Agnoli S., Granozzi G.* // Surf. Sci. 2016. V. 646. P. 132.
58. *Ju W., Favaro M., Durante C., Perini L., Agnoli S., Schneider O., Stimming U., Granozzi G.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 141. P. 89.
59. *Ju W., Brülle T., Favaro M., Perini L., Durante C., Schneider O., Stimming U.* // ChemElectroChem. 2015. V. 2. P. 547.
60. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2024. Т. 65. № 1. С. 87.
61. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Саланов А.Н., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 1. С. 3.
62. *Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Четырин И.А., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 739.
63. *Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Ключин А.Ю., Просвирин И.П., Четырин И.А., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2019. V. 60. P. 806.
64. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
65. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* // I.I. Standard XPS Spectra of the Elements. In: Chastain J., King R.C. (Eds.), Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1992.
66. *Scofield J.H.* // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1976. V. 8. P. 129.
67. *Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* // Surf. Interface Anal. 1994. V. 21. P. 165.
68. *Briggs D., Seah M.P.* // Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eds. Chichester: John Wiley & Sons. Inc., 1983.
69. *Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I.* // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 367. P. 214.
70. *Büttner M., Oelhafen P.* // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 1170.
71. *Krawczyk M., Sobczak J.W.* // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 235. P. 49.
72. *Maheswari S., Karthikeyan S., Murugan P., Sridhar P., Pitchumani S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 9683.
73. *Xue H., Tang J., Gong H., Guo H., Fan X., Wang T., He J., Yamauchi Y.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 20766.
74. *Carlsson A.F., Naschitzki M., Bäumer M., Freund H.J.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 778.

## Model Bimetallic Pd-Co/HOPG Catalysts: Preparation and XPS/STM Study

M. A. Panafidin<sup>1, \*</sup>, A. V. Bukhtiyarov<sup>1</sup>, A. O. Martynov<sup>1</sup>, A. Yu. Fedorov<sup>1</sup>,  
I. P. Prosvirin<sup>2</sup>, and V. I. Bukhtiyarov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis, Nikolsky Prosp., 1, Kol'tsovo, 630559 Russia

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: mpanafidin@catalysis.ru

Regularities of formation of bimetallic Pd–Co nanoparticles supported on the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) have been studied by a combination of STM and XPS techniques. Cobalt deposition on monometallic Pd/HOPG sample was determined to lead to formation of the bimetallic Pd<sub>core</sub>–Co<sub>shell</sub> nanoparticles which then transformed into alloyed Pd–Co nanoparticles with homogeneous metal distribution resulting from sample heating at 400–500°C in ultrahigh vacuum. Heating of the Pd–Co/HOPG catalysts at temperatures higher than 500°C in ultrahigh vacuum was revealed to result in sintering of the nanoparticles. Under carbon monoxide environment in a range of temperatures 25–250°C, adsorption-induced segregation of palladium atoms on the surface of the bimetallic nanoparticles was shown to take place, with latter having volcano-shape temperature dependence with a maximum at 200°C. It was established that bimetallic Pd–Co nanoparticles in the model catalysts were stable against sintering up to 250°C in CO atmosphere.

**Keywords:** bimetallic catalysts, HOPG, XPS, adsorption-induced segregation, STM

## FUNDING

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for SRF SKIF Boreskov Institute of Catalysis (FWUR-2024-0042).