

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Российский университет дружбы народов»

На правах рукописи

Платонов Евгений Александрович

**Модифицирование каталитических и
адсорбционных свойств нанесённых на
силикагель металлов Cu, Ni, Co и оксидов
NiO, ZnO**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор В. Д. Ягодовский

Москва - 2016

Содержание

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	7
1.1. Плазма	7
1.2. Плазма тлеющего разряда	8
1.3. Плазма высокочастотного разряда	9
1.4. Влияние плазмохимических обработок катализаторов на их активность	10
1.5. Дегидрирование пропанола - 2 на металлах	12
1.6. Влияние модификаторов на адсорбционные характеристики и каталитическую активность металлов	14
1.7. Углекислотная конверсия метана	16
1.8. Каталитические и адсорбционные свойства полупроводниковых оксидов ZnO и NiO	19
1.9. Влияние плазмохимических обработок на свойства оксидов	21
1.10. Метод рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)	22
Глава 2. Экспериментальная часть	29
2.1. Приготовление катализаторов	29
2.2. Методика обработки катализаторов и адсорбентов плазмой тлеющего разряда	29
2.3. Высокочастотная безэлектродная плазма	30
2.4. Кинетические опыты в вакуумных условиях	30
2.5. Каталитические опыты в проточных условиях	32
2.6. Методика адсорбционных опытов	36
2.7. Определение кислотности поверхности оксидов ZnO и NiO	39
2.8. Анализ образцов методами РФА, РФЭС и электронного микроскопа	40
Глава 3. Каталитическое дегидрирование изопропанола на модифицированном медном, никелевом и кобальтовом катализаторах	42
3.1. Медный катализатор	42
3.1.1. Экспериментальная часть	42
3.1.2. Дегидрирование изопропанола в проточной системе	42

3.1.3. Кинетика дегидрирования изопропанола в статических условиях	43
3.1.4. Оценка средних размеров частиц меди, микронапряжения в них и состава поверхности	47
3.1.5. Определение состава поверхности методом РФЭС	50
3.1.6. Влияние добавок церия к исходному образцу на размеры частиц меди	52
3.1.7. Предполагаемая стадийная схема реакции	54
3.1.8. Оценка влияния модифицирующих факторов на схему реакции	55
3.2. Дегидрирование изопропанола на никелевых катализаторах	57
3.2.1. Влияние добавок церия на характеристики реакции в проточных условиях	57
3.2.2. Кинетика реакций в статических условиях	60
3.2.3. Оценка состояния поверхности и размеров частиц никеля	61
3.2.3.1. РФЭС	61
3.2.3.2. Оценка размеров частиц с помощью электронного микроскопа	64
3.2.4. Влияние плазмохимических обработок на активность никелевого катализатора	67
3.2.4.1. Оценка состава поверхности никелевого катализатора методом РФЭС	68
3.3. Дегидрирование изопропанола на кобальтовом катализаторе	72
3.3.1. Влияние промотирующих добавок на каталитическую активность кобальтового катализатора	73
3.3.2. Влияние плазмохимических обработок на каталитическую активность кобальтового катализатора	76
3.3.3. Оценка состояния поверхности методами РФЭС и РФА	80
Заключение к Главе 3	85
Глава 4. Углекислотная конверсия метана на Co5\%масс./SiO_2	87
4.1. Влияние плазмохимических обработок на конверсию метана	89
4.2. Влияние добавок церия, калия и гафния на конверсию метана	91
4.3. Влияние плазмохимических обработок на конверсию диоксида углерода	93
4.4. Выход смеси $\text{CO} + \text{H}_2$	94
Глава 5. Адсорбция изопропанола на медных, никелевых и кобальтовых катализаторах	96
5.1. Оценка доли прочной и обратимой адсорбции	96
5.2. Обратимая адсорбция	99

5.2.1. Термодинамические характеристики обратимой адсорбции	102
5.2.2. Модельное уравнение изотермы адсорбции	105
Заключение к Главе 5	109
Глава 6. Адсорбция изопропанола на оксидах никеля и цинка. Дегидрирование изопропанола на оксидах никеля и цинка	111
6.1. Адсорбция	112
6.1.1. Оценка доли прочной и индуцированной адсорбции пропанола-2 на ZnO	112
6.1.2. Термодинамические характеристики обратимой адсорбции на ZnO	113
6.1.3. Оценка общей кислотности поверхности ZnO	116
6.1.4. Модельные уравнения адсорбции	117
6.2.1. Оценка доли прочной и индуцированной адсорбции пропанола-2 на оксиде никеля	120
6.2.2. Изотермы обратимой адсорбции пропанола-2 на NiO	120
6.2.3. Определение кислотности поверхности NiO	123
6.3. Каталитические превращения изопропанола на оксидах цинка и никеля	125
6.3.1. Оксид цинка	125
6.3.2. Оксид никеля	128
Заключение к Главе 6	132
Выводы	134
Список литературы	136

Введение

Актуальность темы. Модифицирование состояния поверхности металлов и оксидов, используемых в качестве катализаторов, представляет собой важное в научном и техническом отношении направление исследований. Промотирующие добавки - традиционный способ получения указанных изменений. В течение двух последних десятилетий применялась плазма тлеющего и высокочастотного разрядов для обработки поверхности катализаторов в газах (H_2 , O_2 , Ar). Во многих случаях (реакции дегидрирования и изомеризации углеводородов, дегидрирования и дегидратация спиртов, синтез Фишера-Тропша) действие плазмы на металлические катализаторы оказалось весьма эффективным. В меньшей степени данный способ применялся к оксидам и, особенно, к исследованию действия указанных обработок на адсорбционные свойства металлов и оксидов. Ранее в работах кафедры физической и коллоидной химии РУДН использовали плазмохимические обработки металлических катализаторов Ni , Rh , Ir , Pt , Cu различных видов (плёнки, ультрадисперсные порошки, массивные образцы, наночастицы на нейтральных носителях); при этом определяли изменения состава и структуры частиц металлов. Действие плазмы сопоставляли с влиянием промоторов. Поскольку плазмохимический метод активирования катализаторов исследован не исчерпывающим образом продолжение работ в этом направлении представляется вполне актуальным. В связи со сказанным, в нашей работе применялись различные типы плазмы для оценки её влияния на характеристики модельной реакции дегидрирования изопропанола и реакции углекислотной конверсии метана на никелевых, кобальтовых и медных катализаторах, а также на оксидах ZnO и NiO . Изучались адсорбционные характеристики изопропанола на этих катализаторах. Определялось изменение состава поверхности металлов и структурных характеристик металлических частиц под влиянием плазмы и введения промотора.

Цель работы - оценить состав каталитически активных центров и структурные характеристики частиц никелевого, кобальтового и медного катализаторов в реакции дегидрирования изопропанола, зависящие от плазмохимических обработок и введения церия. Определить влияние указанных

модифицирующих факторов на адсорбционные свойства данных катализаторов. Определить роль плазмохимических обработок в изменении адсорбционных, каталитических и кислотных характеристик NiO и ZnO.

Для реализации задач работы использовали металлические катализаторы, нанесенные на силикагель, активность которых определяли в проточных условиях с использованием хроматографов, а также в статических условиях в вакуумной установке. Изотермы адсорбции на металлах и оксидах определяли методом натекания через капилляр. Для определения кислотности поверхности оксидов использовали адсорбцию пиридина из октанового раствора. Состав поверхности металлических катализаторов изучали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Характеристики частиц металла определяли с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающего электронного микроскопа.

Научная новизна работы. Впервые установлено, что предварительная обработка кобальтового, никелевого и медного катализаторов тлеющим разрядом в O₂, H₂ и Ar и высокочастотного разрядом в H₂ увеличивает активность в реакции дегидрирования изопропанола вследствие формирования новых каталитически активных центров, включающих активный углерод. Обнаружено диспергирование частиц Ni и Cu, нанесенных на силикагель, после добавления церия к катализаторам.

Впервые установлено, что адсорбция изопропанола при малых заполнениях поверхности на Ni, Co, Cu, а также на полупроводниковых оксидах NiO и ZnO описывается уравнением индуцированной адсорбции. Обнаружена зависимость изостерической теплоты и энтропии адсорбции на металлах (Ni, Co, Cu) и оксидах (ZnO и NiO) от обработок плазмой, которая влияет на состав поверхности и вызывает образование дефектов в частицах металлов и оксидов.

Практическая значимость работы. Установлено многократное увеличение активности катализатора Co 5%масс/SiO₂ в реакции углекислотной конверсии метана до CO и H₂ за счёт обработок поверхности кобальта тлеющим разрядом в кислороде, водороде, аргоне и тлеющим разрядом в водороде. Обнаружено увеличение активности в реакции дегидрирования изопропанола на оксидах ZnO и NiO после предварительной обработки плазмой высокочастотного разряда в Ar и тлеющим разрядом в кислороде.

Глава 1. Литературный обзор

В обзоре литературы приведены сведения о роли обработок плазмой металлов и оксидов на их каталитические и адсорбционные свойства. Рассмотрены результаты исследования каталитического дегидрирования изопропанола на металлических катализаторах и оксидах в связи с использованием в работе данной реакции в качестве модельной. Приведены сведения о реакции углекислотной конверсии метана также изучавшейся в нашей работе. Рассмотрены примеры промотирующего действия добавок на адсорбционные и каталитические характеристики металла, описана индуцированная адсорбция. Приведены сведения об использовании метода рентгено-фотоэлектронной спектроскопии для анализа состава поверхности исследуемых образцов.

1.1. Плазма

В качестве плазмы для обработки поверхности твердых тел обычно используют электрический разряд в газе. Слабоионизированная или низкотемпературная плазма включает электроны и ионы, средняя энергия которых меньше потенциала ионизации частиц газа; высокотемпературная плазма полностью ионизирована [1]. Низкотемпературная плазма часто используется для решения научных и прикладных задач. В отличие от традиционных химико-технологических процессов действие плазмы обладают энергоёмкостью и экологической чистотой. Низкотемпературная плазма реализуется газовыми разрядами: тлеющим, высокочастотным (ВЧ), сверхвысокочастотным (СВЧ) и магнетронного типов [2].

Энергию от внешнего поля приобретают преимущественно электроны, поскольку их масса значительно меньше массы ионов. Столкновения электронов с частицами газа ионизирует их. Одновременно в плазме образуются вращательные, колебательные, электронно-возбужденные состояния молекул, также происходит диссоциация молекул. Поэтому плазма представляет собой большую совокупность различных частиц [3]. Свойства такой плазмы - неравновесность (неизотермичность):

температура электронов составляет 30000К – 100 000 К, температура тяжелых частиц близка к комнатной. Данная плазма обладает полезными свойствами для обработки твердых поверхностей (в том числе катализаторов и адсорбентов). Низкотемпературная плазма применяется в процессах распыления[4], травления [5], очистки поверхностей [6] и изменения их состава[7,8].

В нашей работе основное внимание уделено действию плазмы на поверхность твердых тел (катализаторов и адсорбентов). В [9] указано, что воздействие плазмы на поверхность твердого тела состоит из: 1) бомбардировки атомными частицами (ионами или нейтральными атомами); 2) бомбардировки электронами; 3) действия электромагнитного излучения; 4) облучения нейтронами. Состояние поверхности твердого тела изменяется главным образом под действием ионов. В этом случае происходит удаление с поверхности таких примесей, как кислород, азот, углерод; протекает вторичная электронная эмиссия, а также термоэлектронная эмиссия.

Бомбардировка частицами (ионами) поверхности сопровождается их отражением от поверхности, десорбцией примесей, внедрением ионов и выделением газов, распылением. Протекают также химические процессы и химическая эрозия[10]. Указанные выше изменения происходят в слоях до глубины, на которые проникают ионы. При этом возможно образование структурных дефектов типа Френкеля: вакансии и межузельные атомы. Данные точечные дефекты могут двигаться и рекомбинировать или объединяться в вакантные межузельные кластеры. При этом могут возникать сложные дефекты: вакансии, дислокации, поры и др. [9]. Может изменяться рельеф поверхности, химический состав и происходить фазовые изменения. Указанные процессы могут изменять адсорбционные и каталитические характеристики поверхности катализаторов и адсорбентов.

1.2. Плазма тлеющего разряда

Плазма тлеющего разряда применялась для изменения состава поверхности силикагелей, цементов, катализаторов, что особенно существенно, так как их структура при этом не изменялась [11]. Однородность и селективность сорбентов, которые применяются в газовой хроматографии, увеличивалась после обработки кислородной и аргоновой плазмой [12]. Данная плазма увеличивала активность,

стабильность и селективность катализаторов на основе цеолитов [13]. Режим существования тлеющего разряда: низкое давление (0,1-2 мм рт. ст.), низкие температуры (373-473 К), малые времена воздействия (секунды, до десятков минут), повышенные концентрации активных частиц, неизотермичность плазмы [14]. В [15] обосновано образование большого количества различных активных частиц в результате возбуждения кислорода. Обнаружено также присутствие молекул озона и O_4^+ , O_4^- , O_6^+ , O_6^- . Наиболее высокую активность имели атомы кислорода O ($3p$) и метастабильные молекулы $O_2(^1\Delta_g)$. Аргоновая плазма содержит меньше активных частиц, чем кислородная. Атомы аргона находятся, главным образом, в возбужденном электронном состоянии. Температура аргонной плазмы ниже, чем кислородной, её действие на поверхность твёрдого тела имеет в основном физический характер [11]. В [16] было обнаружено, что аргонная плазма ухудшает поверхностные характеристики сорбентов, а кислородная увеличивает их поверхность и адсорбционную ёмкость по бензолу. При действии тлеющего разряда в O_2 и Ar на катализатор гидрирования монооксида углерода состава $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$ происходило образование рентгено-аморфной фазы при разрушении кристаллического оксида железа. Низкотемпературное окисление меди кислородной плазмой сопровождалось увеличением поверхности в 1,5-2 раза. Была получена плёнка $\text{Cu}_1\text{O}_{1,7}$ содержащая сверхстехиометрический кислород [17].

1.3. Плазма высокочастотного разряда

Для получения безэлектродной плазмы высокочастотного разряда диэлектрическую трубку обматывают катушкой - соленоидом, данную трубку наполняют газом. На катушку подают высокую частоту от генератора и вследствие электромагнитной индукции происходит зажигание газа. [18]. В трубке устанавливается стационарное горение. При индукционном возбуждении высокочастотного разряда поле максимально у стенок разрядной трубки [19]. Плазма ВЧ разряда находит применение в современной технологии при высокой плотности и низком давлении до (10^{13} см^{-3} при $p \sim 10^{-3}$ мм рт.ст.) [20]. В работе [21] изучено взаимодействие плазмы с твёрдыми телами (ВЧ индукционная и ёмкостная плазмы пониженного давления) в проточных условиях. В [22] экспериментально изучалось

действие высокочастотной плазмы на поверхность при обработке стальных и титановых твёрдых сплавов, в качестве газов использовали Ag и его смеси с N_2 , O_2 и C_3H_8 . Было обнаружено изменение приповерхностного слоя до глубины 200 мкм: изменение параметров кристаллической решётки, образование нитридов, карбидов и оксидов элементов, которые входили в состав материала. Было обнаружено увеличение коррозионной стойкости, прочности и твёрдости поверхности.

1.4. Влияние плазмохимических обработок катализаторов на их активность

В [23] фожазитный катализатор после серии каталитических испытаний регенировали и модифицировали кислородной плазмой тлеющего разряда. Стабильность и активность в реакции алкилирования изобутана н-бутенами существенно увеличилась по сравнению с исходными и термообработанными образцами. Конверсия увеличивалась с 60 до 100%. Низкотемпературная электродуговая плазма аргона увеличивала удельную поверхность катализатора синтеза аммиака типа СА-1 на 15-20% по сравнению со стандартным образцом. Образцы, полученные путём синтеза в плазме были более устойчивыми, чем те же образцы полученные методом термического синтеза [24].

В [25] были изучены иридиево-медные катализаторы, нанесённые на силикагель, содержавшие 5-50 % Cu от массы иридия. В процессе превращения н-гексана за счёт крекинга на катализаторах всех составов получали метан и пропан, и только на катализаторе с содержанием меди - 5% в реакции дегидроциклизации получали бензол. На катализаторе Ir/SiO₂ после обработки тлеющим разрядом в кислороде выход C₆H₆ возрастал в 5-10 раз, но активность его была неустойчивой; активность 5%-го катализатора была значительно более устойчивой, после восстановления водородом его активность возрастала в отличие от иридиевого катализатора. Обработка водородной плазмой 5%-го катализатора увеличивала выход бензола и не изменяла выход пропана, при этом его селективность увеличивалась. Сравнительно высокая селективность иридиевого катализатора уменьшалась после плазменной обработки. Общий рост активности 5%-го катализатора после плазменной обработки и восстановления водородом связан с образованием менее активных, но более многочисленных активных центров.

В [26] исследовали дегидрирование изопропанола на медно – рениевых катализаторах, нанесенных на сибунит, использовались пять образцов катализаторов, содержащих 2% меди и от 0,25 до 2% Re по массе. Образцы подвергались различным вариантам предварительных обработок: восстановление водородом, повторное восстановление водородом, обработка в тлеющем разряде водорода, обработка тлеющим разрядом в кислороде, та же обработка с последующим восстановлением в водороде, предварительная обработка плазмой, серия опытов восстановления водородом, отжиг и закалка образцов Cu, Cu/Re(0,25%) в He и H₂; оказалось, что после закалки в водороде наблюдалось увеличение активности, а в случае использования гелия активность снижалась по сравнению с отжигом. Установлено, что максимальный рост активности медно-рениевых образцов происходит при сочетании обработки плазмой с последующей серией опытов и обработкой водородом. Было высказано предположение, что происходит образование меднорениевых кластеров Cu_xRe_y, содержащих активные центры, которые включают атом H. Было высказано предположение, что рений стабилизирует структуру активных центров и при контакте с атомами меди, последние положительно поляризуются, что вызывает рост каталитической активности. Дегидрирование изопропанола было также изучено на массивном никеле, (пеноникеле) статическим методом [27]. Высокочастотная обработка никеля водородом увеличивала скорость реакции на порядок при одинаковых условиях проведения реакции. Ещё больший эффект был обнаружен после обработки образца плазмой тлеющего разряда в O₂. В этих опытах было обнаружено снижение энергии активации реакции, что свидетельствовало об образовании центров с новой структурой. Таким образом, низкотемпературная плазма тлеющего разряда в O₂ и Ar и безэлектродная высокочастотная плазма в H₂ создают на поверхности катализаторов, а также при их регенерации новые поверхностные структуры, за счёт которых происходит рост активности, селективности и стабильной работы катализаторов. Плазма тлеющего разряда различных типов влияла на число бренстодовских и льюисовских центров, при этом происходило диспергирование частиц катализаторов и образование кокса [28-30]. Плазма тлеющего разряда в O₂, была эффективной в процессе регенерации катализатора Pd/TiO₂, который использовался в экологически важном дегидрохлорировании хлорсодержащих углеводородов [31].

1.5. Дегидрирование пропанола - 2 на металлах

В данном разделе представлены некоторые данные о реакции дегидрирования пропанола-2 на металлах в ацетон в связи с тем, что указанная реакция использовалась нами на нанесённых, на силикагель Cu, Ni, Co катализаторах в качестве модельной.

Работа [32] посвящена исследованию активности рения и других металлов на носителях в отношении указанной реакции. Была обнаружена значительная активность катализатора состава 30% Re на угле. Оказалось, что более активными в отношении той же реакции оказались: медь, никель и палладий на угле. Было найдено также что в случае нанесённых на сибунит биметаллических катализаторов, которые содержали по 1% Re и Ni, Re и Cu, Re и Pd, выход ацетона существенно возрастал по сравнению с выходом, наблюдавшимся при использовании монометаллических образцов Cu, Ni, Pd, нанесённых на сибунит. Например, палладий содержащий рений, увеличивал активность в 35 раз. Авторы предполагают, что рост дегидрирующей активности биметаллических систем по сравнению с монометаллическими связан с тем, что вследствие присутствия рения происходит увеличение степени восстановления второго металла (меди, никеля, палладия). Среди 1%-ых биметаллических катализаторов наибольшей активностью обладал палладий-рениевый катализатор на сибуните. Активными и селективными катализаторами оказались также системы состава 1-2%Re совместно с 1-2%Ni или 1% палладия. В [33] дегидрирование изопропанола было изучено на катализаторах состава Ni(1%)-Re(1%), Ni (2%)- Re (2%) на сибуните. Предварительная обработка тлеющим разрядом в кислороде 1%-го катализатора увеличивала выход ацетона на 40%, а высокочастотная плазма в H₂ уменьшала выход на 17%. При работе с 2%-ым образцом высокочастотный разряд в H₂, длившийся в течении 10 минут сопровождался уменьшением скорости реакции, а та же обработка длительностью 15 минут увеличивала активность в 4,5 раза.

В [34] была изучена адсорбция и каталитическое превращение пропанола-2 на грани монокристалла Ni(111). Было установлено, что при температуре 110K пропанол-2 создавал монослой на поверхности без диссоциации, нагревание до 200K

сопровождалось образованием поверхностного комплекса вследствие отрыва атома Н от ОН группы. Данный комплекс сохранялся до 300К, а при 340К происходило образование ацетона за счёт отрыва атома водорода. При этом ацетон десорбировался в газовую фазу, а на поверхности оставались адсорбированные атомы водорода. Дальнейшая десорбция H_2 и формирование продуктов крекинга $C_x H_y$ и монооксида углерода происходило выше 380К.

В проточной установке, а также в статических вакуумных условиях исследовали дегидрирование изопропанола с использованием катализатора (20 мас.% Ni-4 мас.% Mn)/ SiO_2 . Изучали активность данного образца в зависимости от его предварительной обработки плазмой тлеющего разряда в O_2 , H_2 и Ar. Максимальная активность была обнаружена после обработки аргоновой плазмой. Экспериментальное исследование дополнено квантово-химическим расчётом *ab initio* методом Хартри-Фока. На примере кластера Ni_5 установлено, что в состав активного центра должен входить атом Н [35].

В работе [36] сравнивали результаты изучения дегидрирования пропанола-2 на платиновых и медно-платиновых катализаторах на угольном носителе. Активность медного и медно-платинового катализатора была ниже, чем у платинового. Энергия активации медного и медно-платинового катализатора была выше, чем активность платинового катализатора. По мнению авторов, лимитирующей стадией реакции был отрыв атома Н от группы ОН. В [37] исследовали дегидрирование пропанола-2 на медном катализаторе, нанесённом на уголь, на ультрадисперсных порошках меди и меднохромовом катализаторе (Cu/Cr_2O_3). На всех катализаторах селективность по ацетону составляла 100%. После обработки азотной кислотой углеродного носителя была обнаружена реакция дегидратации, появление которой объяснено образованием кислотных групп на поверхности угля. По ИК-спектру адсорбированного изопропанола в ходе реакции обнаружен радикал изопропанол - оксид и адсорбированный в виде молекулы адсорбированный пропанол-2. По мнению авторов, лимитирующей стадией реакции является разрыв связей ОН. В [38] установлено, что при дегидрировании пропанола-2 на поверхности Cu/SiO_2 формируются «изопропоксильные» группы. Лимитирующая стадия по мнению авторов – отщепление α -Н, которое происходило за счёт подходящих центров. С

ростом давления водорода увеличивалось число активных центров и связанная с этим фактором скорость реакции росла.

1.6. Влияние модификаторов на адсорбционные характеристики и каталитическую активность металлов

Механизм действия модификаторов и промоторов может оказаться весьма различным (структурообразование, препятствующее спеканию, увеличение поверхности основного металла, изменение электронного состояния активного центра и др.); детальным образом этот фактор изучен недостаточно и поэтому продолжение исследований в данном направлении представляется весьма целесообразным.

В [39,40] предложен новый подход к объяснению механизма действия добавок металлов и неметаллов к основному металлу и к полупроводниковому оксиду. В нашей работе использовались промотирующие добавки церия, калия и гафния к меди, никелю и кобальту, поэтому кратко изложим содержание этой теоретической модели.

В приближении “желе” ионная решетка металла заменяется однородным положительным фоном, который нейтрализуется электронами. В [41-49] этому методу дано обоснование применительно к поверхности металла. Из рис. 1.1а видно, что плотность электронов n_e частично располагается за пределами поверхности. Методом *функционала плотности*, было показано, что плотность электронов на поверхности составляет ~ 40-48% от объёмной [42,43]. В случае хемосорбции атома Н в [43-47] указанным методом найдено значение величины x_0 –плоского центра тяжести электронного поверхностного заряда. Авторы работ [39,40] использовали данную модель для оценки изменения электронной плотности на поверхности металла в окрестности адсорбированной частицы. Применялась модель двумерного газа, состоящего из электронов и частиц адсорбата. В этих расчётах использовали уравнение изотермы адсорбции Гиббса и вириальное уравнение состояния реального двумерного газа электронов на поверхности и частиц адсорбата; результаты расчётов показаны на рис.1.1 в виде схемы.

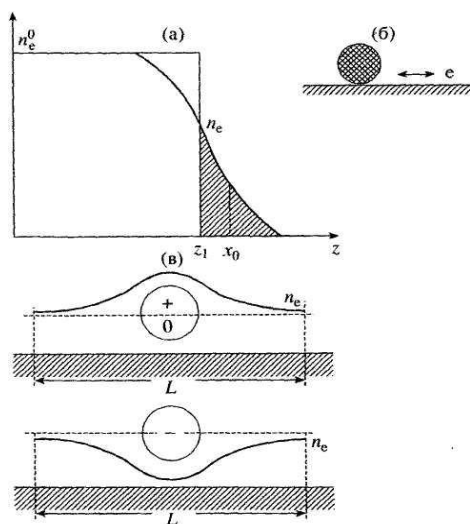


Рис. 1.1. Кривая распределения электронной плотности n_e на границе раздела "металл - вакуум"; (а) - силовое взаимодействие электрона с частицей адсорбата на поверхности металла, (б) - распределение поверхностной плотности электронов в окрестности частицы адсорбата в зависимости от её заряда, (в) - $L = 8-10 \text{ \AA}$

Взаимодействие между частицей адсорбата и электроном можно представить вторым вириальным коэффициентом

$$V(T) = V_{ee} X_e^2 + V_{aa} X_a^2 + V_{ea} X_e X_a \quad (1.1)$$

В (1.1) основное значение имеет третий член, характеризующий указанное выше взаимодействие, X_e и X_a – мольные доли электронов и частиц адсорбата, соответственно. Электрон – электронным взаимодействием V_{ee} в (1.1) можно пренебречь, вторым V_{aa} , характеризующим взаимодействие между частицами адсорбата, также можно пренебречь, если степень покрытия поверхности $\sim 10-15\%$.

Для двумерного газа :

$$V_{ea} = -\pi N_a \int_0^{\infty} \exp[-\varphi(r)/kT - 1] r dr \quad (1.2),$$

$$\text{где } \varphi(r) = -\alpha e^2/2r^4 + (z_{\text{эфф}} e)e/r \quad (1.3)$$

В (1.3) первый член - индукционное взаимодействие электрона с частицей, второй член – кулоновское взаимодействие электрона и частицы адсорбата. Если частица не имеет заряда или её заряд положительный, то $V_{ea} < 0$, если $Z_{\text{эфф}} < 0$ и $|Z_{\text{эфф}}| > \alpha/2r$, то $V_{ea} > 0$, где α - поляризуемость частицы адсорбата. Зависимость поверхностной электронной плотности от степени покрытия поверхности металла модифицирующим адсорбатом - Θ_m .

$$n_e = Y \Theta_m + (Y^2 \Theta_m^2 + n_{e0}^2)^{1/2} \quad (1.4)$$

где $Y = - (V_{ea} / V_{ee})n_{am}$, n_{am} – поверхностная плотность атомов металла. $V_{ee} = \text{const}$, n_{eo} – электронная поверхностная плотность до введения модификатора.

В [39,40] было показано, что для разных систем n_e может изменяться на несколько десятков процентов. Из рис.1(в) видно, что при $V_{ea} < 0$ в окрестности частицы адсорбата поверхностная электронная плотность увеличивается, а при $V_{ea} > 0$ – уменьшается.

Величина адсорбционного потенциала зависит от поверхностной плотности электронов. В работах [50,51] показано, что теплота физической адсорбции растёт с увеличением n_e :

$$Q = K_1 n_e^{3/4} / (K_2 + K_1 n_e^{3/4}) \quad (1.5)$$

(K_1 и K_2 – известные постоянные, характеризующие свойства металла и адсорбата)

Согласно [49] энергия хемосорбции равна $E = q^2/4(x_1-x_0)$, q – заряд частицы адсорбата, x_1 – расстояние частиц адсорбата от поверхности металла, x_0 – центр тяжести электронного заряда поверхности.

В экспериментальных работах было найдено подтверждение теоретических моделей [39,40]. В работе [51] были получены изотермы адсорбции аргона на плёнках палладия и серебра, а в работе [52] – изотермы адсорбции криптона на медном порошке и в работе [53] – аргона на железном порошке. Эти изотермы описывались с помощью уравнений, полученных в [39,40]. В [54] был изучен механизм реакции гидрирования СО до метана. Установлено, что скорость реакции растёт при введении иона K^+ и сопровождается ростом константы лимитирующей стадии, а введение иона S^{2-} уменьшением этой величины [39,40]. В работе [40] было показано, что основное уравнение (1,4) и вытекающие из него следствия можно применять к полупроводникам.

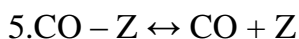
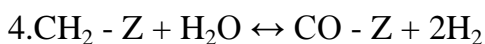
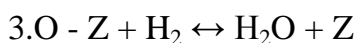
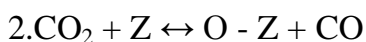
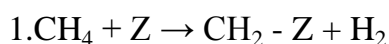
1.7. Углекислотная конверсия метана

Представлялось интересным исследовать роль предварительных плазмохимических обработок катализаторов в случае технически и экологически важной реакции углекислотной конверсии метана.

Углекислотная конверсия метана $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ в синтез газ представляет собой начальную стадию синтеза углеводородов и является предметом

многочисленных исследований, в которых в качестве катализаторов используются никель, кобальт, рутений, платина с различными промотирующими добавками, нанесёнными на Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , активный уголь. В качестве катализаторов применялись также карбиды молибдена и вольфрама.

В обзорах [55, 56] изложены результаты исследований в этой области, выполненные до 2000г., в которых представлены результаты исследования кинетики этой реакции и варианты её механизма и различных побочных процессов. В работе [57] был предложен пятистадийный механизм реакции в интервале 800-900 °С в котором



первая стадия является лимитирующей, за счёт третьей стадии предполагается образование воды, наблюдаемой на опыте.

В работе [58] предполагается более сложная схема, состоящая из восьми стадий, в которой также предполагается образование воды. Эти механизмы основаны на основании анализа экспериментальных данных, относящихся к реакции на никеле, нанесённом на различные оксиды и активные угли. В работах [59-63] показано, что устойчивость работы никелевых катализаторов увеличивается, если металл нанесён на носитель с высокой основностью по Льюису (CaO , MgO , TiO_2 и ZrO_2). Показано, что коксообразование на никеле снижается, если в качестве носителей использовать указанные оксиды. В [30] установлено увеличение активности катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ углекислотной конверсии CH_4 после его обработки плазмой тлеющего разряда в Ar ; обнаружено снижение зауглероживания катализатора.

В работе [64] были исследованы каталитические характеристики интерметаллида Ni_3Al , в реакции углекислотной конверсии метана. Катализатор содержал добавки ниобия и хрома. Образцы катализаторов были приготовлены из смеси порошков указанных веществ по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [65]. Было установлено, что максимальная активность наблюдалась при содержании Nb и Cr 2% масс. С помощью растровой электронной

спектроскопии были обнаружены структурные изменения катализатора, которые сопровождались падением каталитической активности. Аналогичные результаты были получены в работе [66], в которой в качестве добавки использовали 2% Cr и W. Гораздо более активный и стабильный катализатор на основе интерметаллида Ni_3Al получается при повышенном содержании никеля [67], в этом случае кластеры никеля (17- 42 нм) распределены в решетке Ni_3Al в виде твердого раствора.

В работах [67-71] в реакции углекислотной конверсии метана использовались Ni-Co, Ni-ZrO₂, Ni-Fe катализаторы на носителях Al₂O₃ и SiO₂. Было установлено, что введение добавок кобальта и железа снижает коксообразование. Максимальный выход водорода наблюдался при соотношении CH₄/CO₂ 1,45: 1, а выход CO-при 1,5:1.

В работе [72] изучена углекислотная конверсия метана на катализаторах Fe/ZrO₂. В оксид циркония предварительно вводился MnO₂. При температурах выше 1000К до введения оксида марганца конверсия метана составляла 21%, а после введения MnO₂ конверсия метана составляла 67%. Конверсия CO₂ была несколько ниже.

В работе [73] описаны результаты исследования углекислотной конверсии метана с использованием карбидов и оксикарбидов молибдена в интервале 423-1173К. С помощью методов РФА и сканирующей электронной микроскопии определяли структуру частиц указанных образцов. Максимальные конверсии CH₄ и CO₂ наблюдались в случае катализатора, состоявшего из многогранных частиц $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ гексоганальной структуры. Активность данного катализатора существенно превышала активность MoO₃. В работе [74] изучались системы, содержащие триоксид молибдена, смешанный оксикарбид молибдена и карбид молибдена в качестве катализаторов углекислотной конверсии метана. Частицы MoO₃ имели форму пластин с орторомбической решёткой, из которой в процессе термопрограммированного карбидирования образовывались частицы MoO_xC_y, которые имели форму многогранников с гранцентрированной кубической решёткой, а также частицы $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ с гексоганальной плотноупакованной решёткой. Каталитическая активность зависела от природы и структуры частиц. Максимальной активностью обладали частицы $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Авторы предполагают, что механизмы реакции для окисленных и восстановленных частиц различны.

В работе [75] изучена углекислотная конверсия метана на наночастицах железа нанесённых на ZrO_2 и на перовскитоподобных ферритах гадолиния состава $Gd_2SrFe_2O_7$ и $Gd_{1,6}Sr_{1,4}Fe_2O_7$. Перовскитоподобные ферриты гадолиния по активности были близки к наночастицам железа. Снижение содержания гадолиния в образцах увеличивало температурную конверсию метана ниже 900К.

1.8. Каталитические и адсорбционные свойства полупроводниковых оксидов ZnO и NiO

В связи с изучением адсорбционных и каталитических характеристик полупроводниковых NiO и ZnO в нашей работе следует привести некоторые сведения о свойствах этих оксидов. В работе [76] обсуждаются процессы хемосорбции водорода и кислорода на оксиде цинка. После прогревания ZnO в вакууме при $\sim 400^{\circ}C$ с его поверхности удаляется кислород и в междуузлиях появляются атомы Zn. После такой обработки становится возможной обратимая адсорбция водорода при низкой температуре, центрами которой служат атомы Zn, а при высокой температуре (выше $500^{\circ}C$) происходит прочная хемосорбция с образованием ионов OH^- . В [77] описаны реакции разложения закиси азота, окисления CO, дегидратации и дегидрогенизации спиртов на ZnO, Cu_2O , NiO, CoO; во всех случаях в процессе реакции происходит электронный обмен с катализатором. Хемосорбция кислорода происходит с участием катионных вакансий. Реакция обмена водорода с дейтерием на ZnO и ZnO с добавкой Li_2O рассмотрена в [77], показано, что донорная примесь оксида лития увеличивает активность. В работе [78] рассмотрен механизм разложения N_2O на оксидах, состоящий из четырёх стадий, а в работе [79] предполагается, что молекула N_2O при адсорбции на поверхности присоединяет электрон из одиночной кислородной вакансии. В присутствии кислорода на поверхности NiO наблюдается снижение скорости разложения N_2O на NiO [80]. В работе [81] были получены изотермы адсорбции бензола на никеле, на никеле, нанесённом на оксид цинка, и на оксиде цинка при температурах 100-270 $^{\circ}C$ в интервале давлений до 60 мм рт.ст. На оксиде цинка наблюдалась только физическая адсорбция, а на двух других образцах в интервале до 20 мм рт.ст. обнаружена

хемосорбция, при которой происходила плоская ориентация молекулы бензола. Авторы считают, что хемосорбция представляет собой стадию в реакции каталитического гидрирования бензола. В работе [82] обнаружены изменения энергии активации реакции разложения N_2O на оксиде никеля, а также изменение энергии активации электропроводности при переходе из антиферромагнитного состояния в парамагнитное состояние. Предварительная адсорбция кислорода на NiO влияет на указанные параметры только при температуре ниже точки Нееля. В работе [83] было показано, что после термообработки оксида никеля выше температуры Нееля происходило уменьшение концентрации гидроксильных групп при вакуумной обработке ниже температуры Нееля (ниже $250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Происходило удаление объёмных OH – групп, результат был интерпретирован с помощью теории Крамерса – Андерсона. В работе [84] были изготовлены нанотрубки из оксида никеля, они содержали диспергированный литий; внешняя поверхность трубок покрывалась фтором. Указанные нанотрубки предназначены для поглощения и хранения водорода. В работе [85] был получен катализатор $Cu_{80}ZnO_{20}$, входивший в состав предварительно приготовленной углеродной нанотрубки. Указанный катализатор составлял по весу 23% по отношению к нанотрубке, размеры частиц Cu -10 нм. Катализатор обладал высокой активностью в реакции риформинга метанола: выход водорода составлял при 280°C 83%, а выше 320°C был близок к 100%.

Работа [86] посвящена изучению адсорбции монооксида углерода на оксиде цинка. Было найдено, что изотермы обратимой адсорбции CO при малых заполнениях поверхности в интервале температур 233-313К могут быть описаны уравнением индуцированной адсорбции. Было установлено, что молекулы адсорбированного CO находятся на поверхности в двух заряженных формах. Из формы изобар адсорбции определяли энергию образования структурных дефектов, которая составляла 10-20% от энергии разрыва связи Zn-O. Предварительная обработка образца ZnO плазмой тлеющего разряда в O_2 увеличивает изостерическую теплоту адсорбции и способствует образованию дополнительных центров адсорбции. В работе [87] исследовали нанокompозитный материал, полученный введением ZnO в мезопористый кремнезем. При малом содержании оксида цинка после термообработки образцов сохраняется аморфная фаза и некристаллические кластеры ZnO. При более высоком содержании оксида цинка образуется кристаллическая

структура ZnO. Кроме того, протекает твердотельная реакция с образованием Zn_2SiO_4 , которое присутствует в α и β – фазах.

В работе [88] приготовлен сенсор для определения углеводородов в воздухе. На алюминиевую пластинку, покрытую слоем Al_2O_3 толщиной 0,1 нм был напылен слой никеля, окислявшийся до оксида никеля, наличие которого было определено дисперсионным спектрометром Oxford ED 2000. После термических обработок наличие углеводородов регистрировалось по изменению сопротивления пленки за счет хемосорбции газов оксидом никеля. С помощью данного сенсора при влажности менее 50 % можно определить метан, этан, бутан до 20 ppm.

1.9. Влияние плазмохимических обработок на свойства оксидов

В работе [89] изучалось модифицирующее действие плазмы тлеющего разряда в аргоне и кислороде на катализатор синтеза Фишера-Тропша состава $Fe_2O_3/ЦВМ$, происходила частичная аморфизация кристаллов $\alpha-Fe_2O_3$, наблюдалось облегчение восстановления до FeO водородом. За счёт указанных изменений происходило увеличение активности в отношении образования углеводородов C_2-C_4 . В работе [90] показано, что выше $300^{\circ}C$ происходит регенерация катализатора синтеза Фишера-Тропша $Fe_2O_3/ЦВМ$ в тлеющем разряде кислорода. Наблюдалось восстановление активности катализатора и последующее её увеличение. Увеличивалась селективность и стабильность работы катализатора при сохранении структуры носителя (ЦВМ). Было показано, что железосодержащая фаза регенированного катализатора состоит из кристаллического $\alpha-Fe_2O_3$ и аморфного $\gamma-Fe_2O_3$. В работе [91] подробно изучалось приготовление в плазме тлеющего разряда кислорода и аргона катализаторов синтеза Фишера-Тропша $Fe_2O_3/ZSM5$. Авторы показали, что исходная соль $Fe(NO_3)_3$ полностью разлагается с образованием Fe_2O_3 ; 80 - 90% частиц оксида в ультрадисперсном состоянии заполняют каналы цеолита, 10 – 20% кристаллизуется на поверхности цеолита. Использование термомагнитных измерений исходного образца показали, что наряду с Fe_2O_3 образуются частицы магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$ за счет восстановления Fe_2O_3 водородом, которое происходило в процессе реакции Фишера-Тропша. Активность в реакции Фишера-Тропша на приготовленных в кислородной и аргоновой плазме были \sim в 10 раз больше, по сравнению с

образцами, полученными прокаливанием на воздухе, а селективность по олефинам - в 1,6 раз выше. Существенной особенностью использования плазмы тлеющего разряда для удаления органических темплатов, содержащихся в цеолитах, является сохранение структуры цеолитов после обработок плазмой. В работе [92] изучено влияние обработки сложного оксида из серии $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ плазмой тлеющего разряда в кислороде, аргоне и водороде на его каталитическую активность в реакциях дегидрирования бутанола-2 до кетона и дегидратации до бутена. В зависимости от вида плазмы изменялась активность и селективность. После обработки образца кислородной плазмой, выход бутена увеличивался в 1,5-2 раза по сравнению с исходным образцом, а реакция дегидрирования до кетона не была обнаружена. Обработка водородной плазмой также привела только к образованию бутена, при этом выход продукта достиг 90%. Обработка аргоновой плазмой сопровождалась выходом двух продуктов: кетона и бутена. Активность реакции по обоим направлениям была ниже, чем в случае водородной и кислородной плазм. Отношение выходов обоих продуктов при низких температурах было одинаковым, а при температуре выше 300°C выход бутена был выше, чем метилэтилкетона в 2 раза. Снижение активности после обработки в аргоновой плазме коррелировало со снижением селективности. В работе [93] изучены превращения бутанола-2 и его адсорбция на том же оксиде до и после обработки плазмой тлеющего разряда в водороде. Было обнаружено, что плазмохимическая обработка увеличивает содержание фосфатных групп в поверхностном слое и увеличивает прочность связи бутанола-2 с поверхностью фосфата. Обнаружена дезактивация центров дегидрогенизации после обработки плазмой. Показано, что кетон образуется из адсорбированного спирта. Природа каталитически активных центров обеих реакций различна. Результаты работ [93] и [94] интересны в том отношении, что они показали не только влияние плазмы на активность катализатора, но и на существенное изменение селективности. В работе [94] изучена каталитическая активность в реакции дегидратации бутанола-2 на натрий-цирконий-фосфатных катализаторах семейства Nasicon состава $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0,015, 0,25, 0,35$ до и после их обработки в плазме тлеющего разряда в кислороде. Установлено, что после плазмохимической обработки выход бутенов может увеличиваться в 1,5-3 раза с селективностью 100%. Наибольший эффект плазмохимической обработки обнаружен в случае образца, не

содержащего медь ($x = 0$). С повышением содержания меди энергия активации реакции дегидратации на образцах, не обработанных плазмой, уменьшалась, а после указанной обработки увеличивалась. Кислотность поверхности определяли спектрофотометрическим методом по адсорбции пиридина, которая мало изменяется после плазмохимической обработки, но зависит от содержания меди и температуры.

1.10. Метод рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Плазмохимические обработки и промотирующие добавки изменяли состав поверхности катализаторов и адсорбентов и поэтому, в нашей работе был использован метод РФЭС, некоторые характеристики которого и результаты изучения катализа и адсорбции изложены ниже.

Сущность *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* состоит в том, что рентгеновское излучение возбуждает глубоко лежащие электроны, которые покидают изучаемую поверхность. В рентгеновских трубках вследствие бомбардировки мишени (магний или алюминий) электронами с высокой энергией создаётся излучение с энергией фотонов 1253,6 эВ и 1486,6 эВ, соответственно. В спектрах РФЭС электроны основных уровней проявляют себя в виде острых пиков. Энергетическое положение пиков несёт информацию о том, какие химические элементы присутствуют в образце, а также об их химическом окружении. Указанное химическое окружение проявляется в химических сдвигах от 1 до 10 эВ вследствие образования химической связи. По интенсивности пика можно судить о концентрации данного элемента в образце [95].

В [96] методом РФЭС найдено, что поверхностная концентрация кобальта в биметаллических порошках Ni-Co (атомное отношение Co/Ni = 0,25) в 2-4 раза больше, чем в объёме. Зарядовое состояние обоих металлов M^0 и M^{2+} . Образец использовали в качестве катализатора гидрирования этилацетата; после проведения реакции содержание Co на поверхности увеличивалось по сравнению с объёмом в 16 раз. Нейтральные формы обоих металлов в поверхностном слое частично окислялись, их содержание уменьшалось. Авторы считают, что рост доли кобальта свидетельствуют о том, что кобальт образует комплексы с модификатором,

продуктами реакции и субстратом, при этом образующиеся комплексы экранируют активные центры никеля.

Метод РФЭС был использован в [97] при исследовании роли цезия, введённого в катализатор Ru-сибунит, на котором проводился синтез NH_3 . Было установлено, что в процессе восстановления катализаторов, содержащих промотор, в микропоры сибунита происходило внедрение Cs, который участвовал в создании квазиинтеркаляционных связей с углеродом. Дальнейшее взаимодействие с кислородом показало, что в окисленных образцах церий находился в форме пероксида и супероксида. В восстановленных образцах Ru находится в мультивалентном состоянии, а рост активности связан с повышенной концентрацией рутения в поверхностном слое, которая обусловлена повышенной дисперсностью и более высокой вероятностью взаимодействия между рутением и цезием.

В [98] были изучены оксидные плёнки, образовавшиеся на поверхности массивного золота после специальной их обработки кислородом. Методом РФЭС обнаружено, что эффективная толщина плёнок составляет более 3-5 нм; найдено также, что в процессе окисления золото переходит в состояние Au^{+3} . Спектры кислорода указывают на появление четырёх различных форм кислорода в образовавшихся оксидах. Два основных состояния $E_{\text{св}}\text{-O}1s$ с $E_{\text{св}} = 529,0$ и $530,0$ эВ можно отнести к атомам кислорода двумерного и трехмерного оксида Au_2O_3 . Другие формы с более высокими значениями энергии связи $531,8$ эВ, $535,2$ эВ, по-видимому, принадлежат молекулярным состояниям кислорода; возможно они входят в состав пероксидных и супероксидных групп.

В [99] исследовали адсорбцию гетероциклических азолов: фенилтетразола, 4,5-динитробензимидазола, бензотриазола на железе и меди в боратном и фосборатном буферном растворах. Спектры РФЭС показали, что данные азолы образуют монослой с вертикальной ориентацией молекул. Авторы считают, что плоскости бензольных колец ориентированы параллельно друг другу вследствие π - π взаимодействия. Данная ориентация создает более плотную упаковку, за счёт которой реализуется такая модификация поверхности металла, которая способствует более высокой адгезии комплексов металлов с органическими молекулами. Данный комплекс имеет характер полимера, его толщина может составлять 7-8 нм.

В [100] исследовали состояние палладиевых катализаторов глубокого окисления CH_4 нанесённых на Silarox и AS. Было найдено, что носители образуют гетерофазные системы из аморфного силиката и устойчивого к спеканию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На активность катализаторов, содержащих Pd, при 500К влияет предварительное прокаливание носителей. С помощью метода РФЭС изучали состояние носителя AS-30, который прокаливали при 600, 800 и 1000 $^\circ\text{C}$ и определяли состояние нанесённого палладия на этот носитель. Было найдено, что действие кислого раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, пропитавшего алюмосиликат, предварительно прокалённый при 800 $^\circ\text{C}$, сопровождается перестройкой структуры поверхности. После завершения прокаливания поверхности нульвалентные и окисленные частицы палладия стабилизировались на поверхностных дефектах, а также проникали в объём алюмосиликата. Описанные процессы сопровождались снижением каталитической активности данного образца (прокалённого при 800 $^\circ\text{C}$). Стабилизация Pd происходила в трёх фазах – в виде металла Pd $3d_{5/2}$ с энергией связи - 334,8 эВ, оксида Pd $3d_{5/2}$ – 336,8эВ и в фазе «взаимодействия» Pd $3d_{5/2}$ -335,8эВ. Сохранение активности после прокаливания было отнесено к последней фазе, которая стабилизируется в алюмосиликате в форме кластеров PdO_x . По данным РФЭС сделано заключение, что палладий в фазе «взаимодействие» имеет заряд, близкий к +1. Окисление метанола на поверхности монокристаллов Pt(111), и Pd (111) изучалось *in situ* методами масс-спектрометрии и РФЭС [101]. Оказалось, что на обоих образцах ниже 150К происходило покрытие поверхности металлов отложениями углерода, которые получались за счёт крекинга метанола; эти отложения тормозили каталитическую реакцию. Выше 450К при контакте реакционной смеси, содержавшей O_2 , углеродные отложения удалялись, и превращение спирта протекало со значительной скоростью, которая увеличивалась с ростом температуры. Основное направление реакции на палладии-дегидрирование CH_3OH до CO и H_2 . В свою очередь, водород окислялся до воды. На платине реакция протекала с преобладанием полного окисления CH_3OH до CO_2 и H_2O . В случае Pt(111) реализовывались два конкурирующих маршрута: полное дегидрирование до CO, который окислялся до диоксида углерода, и реакция окисления CH_3OH с переходом через формиат с его последующим разложением. В этом втором направлении реакции получали диоксид углерода и водород; на платине H_2 также частично окислялся до H_2O . Работа [102] посвящена исследованию

взаимодействия водорода и смеси водорода с кислородом на состояние поверхности катализатора Pt/MoO₃. Образец получали напылением Pt на окисленную молибденовую фольгу в вакууме. По данным РФЭС было установлено, что при значительном преобладании платины над молибденом в образце действие использовавшихся смесей приводило к восстановлению молибдена. Данный эффект был объяснён тем, что при контакте H₂ с платиной происходит сначала его диссоциация на атомы, а затем спилlover атомов H на оксид молибдена. Если содержание платины в исходном образце невелико и её частицы имеют малые размеры, то восстановление оксида молибдена не происходит. Авторы предполагают, что потеря платиной способности к диссоциации H₂ связана с тем, что в этих условиях образуется гидрид платины, который может представлять собой интермедиат в процессе окисления водорода до перекиси водорода. В [103] метод РФЭС применялся для изучения наночастиц золота, никеля и биметаллических частиц состава Au+Ni, которые получали осаждением на SiO₂ из коллоидных растворов в триэтилаmine. Получены спектры РФЭС основных уровней и уровней валентной зоны для всех образцов. Установлено, что золото находится в нульвалентном состоянии, а поверхность никелевых частиц окислена до Ni²⁺. Форма пиков золота в монометаллическом образце отличается от той же формы в биметаллическом образце Au-Ni/SiO₂ незначительно. В случае биметаллического образца, разность энергий Ni 2p_{3/2} – Au 4f_{7/2} увеличена на 0,3эВ по сравнению с монометаллическими системами. Наблюдавшиеся изменения в биметаллическом образце могут быть объяснены или взаимодействием никеля и золота между собой или тем, что потенциальный рельеф поверхности SiO₂ выравнивается под влиянием частиц золота.

В [104] объектом исследования каталитических и адсорбционных свойств был сложный фосфат (типа LISICON) Li₃Fe₂(PO₄)₃, обладающий ионной проводимостью. В опытах применяли газохроматографический анализ с помощью которого исследовали каталитические превращения бутанола-2 и его десорбцию с поверхности катализатора. Характеристики катализа и десорбции бутанола-2 определяли на исходном образце и после его обработки тлеющим разрядом в H₂. Десорбция бутанола-2 с исходной поверхности образца сопровождалась реакцией дегидрирования с образованием кетона и реакцией дегидратации с образованием

олефина. Аналогичная реакция протекала и при контакте паровой фазы бутанола-2 с катализатором. Из данных РФЭС следует, что содержание фосфатных групп на поверхности исходного образца вдвое превышает стехиометрическое, а после плазмохимической обработки оксида это различие усиливается. Возрастает также прочность связи спирта с поверхностью образца. Плазмохимическая обработка катализатора в H_2 существенно влияла на селективность: наблюдалось преобладание дегидратации, а центры дегидрирования дезактивировались. Из сопоставления результатов паровой конверсии спирта и реакции протекавшей за счёт адсорбированного бутанола-2 следует, что кетон образуется из адсорбированного бутанола.

В [105] изучалась реакция дегидрирования циклогексана на платиновых катализаторах, нанесённых на силикагель. Образцы, содержавшие 0,64%Pt и 1%Pt обрабатывали плазмой тлеющего разряда в Ag и высокочастотной плазмой (40,68 МГц) в водороде. Использование метода РФЭС показало, что на исходных образцах участвуют нульвалентные центры платины и центры $Pt^{+\delta}$ локализованные на частицах платины. По данным РФЭС после обработки катализатора высокочастотной водородной плазмой, каталитическая активность резко увеличивается вследствие формирования многочисленных положительно заряженных частицах платины. Действие аргоновой плазмы проявляется в том, что реакция протекает в основном с участием нейтрально заряженных центров платины.

Таким образом, метод рентгено-фотоэлектронной спектроскопии в сочетании с другими методами даёт возможность определить состав поверхности катализатора и те изменения, указанного состава, которые могут происходить в процессе реакции. Данный метод позволяет также оценить состав активных центров катализа и центров адсорбции.

Содержание данного обзора свидетельствует о том, что плазмохимические обработки поверхности металлических и оксидных катализаторов обычно увеличивает их активность и селективность в отношении целевой реакции. Главная причина этих изменений - создание новых активных центров катализа и адсорбции, обладающих новой структурой и составом. Число исследований в этой области сравнительно невелико и поэтому продолжение работы в этом направлении,

дополненной определением характеристик поверхности катализаторов и адсорбентов методами РФЭС, РФА, электронной микроскопией и др. вполне целесообразно. Роль плазмохимических обработок интересно применить к практически важным реакциям, например, углекислотной конверсии метана. Кроме того, с практической и теоретической точки зрения интересно сравнить действие плазмохимических обработок катализаторов с таким традиционным методом их модифицирования, как введение модифицирующих добавок. В связи с этим, в нашей работе изучению действия промоторов (главным образом церия) также уделено определённое внимание.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Приготовление катализаторов

В работе использовались никелевые, кобальтовые и медные катализаторы, нанесённые на силикагель и содержавшие 2% Ni, 5% Co, 5% Cu по массе, а в адсорбционных опытах - 20% Cu и 15% Ni и Co. Некоторые образцы содержали добавки церия – 0,2% в случае Ni 0,5% - в случае кобальта и меди. Катализаторы готовили пропиткой силохрома С-80, $S_{уд.}=80\text{м}^2/\text{г}$, растворами хлоридов и нитратов (церий вводили из нитрата). Высушивали образцы при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и подвергали ступенчатому восстановлению в токе H_2 при следующем температурном режиме: 1. 30 мин. - 373К, 2. 30 мин. - 433К, 3. 30 мин. - при 573К, 4. 30 мин. - 633К.

При исследовании адсорбции и реакции дегидрирования изопропанола использовали порошки NiO и ZnO марки х.ч. Удельную поверхность определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота при 77К. В случае NiO удельная поверхность $S_{уд.}=13\text{м}^2/\text{г}$ и не зависела от плазмохимических обработок, а удельная поверхность ZnO изменялась следующим образом: исходное значение – $8,05\text{ м}^2/\text{г}$, после обработки в плазме тлеющего разряда - $8,2\text{ м}^2/\text{г}$, а после высокочастотной обработки (60,48 мГц) в аргоне - $9,4\text{ м}^2/\text{г}$. Перед началом адсорбционных опытов и при статическом определении скоростей реакций, образцы откачивали в течение одного часа до остаточного давления 10^{-5} - 10^{-6} мм.рт.ст.

2.2. Методика обработки катализаторов и адсорбентов плазмой тлеющего разряда*

Плазма тлеющего разряда в O_2 , H_2 и Ar использовалась в проточной установке переменного тока с частотой 50Гц. Ячейка показана на рис. 2.1. Электроды помещались вдали от зоны протекания реакции и охлаждались током воды. На кварцевую лопатку 2 насыпался образец. Газовые потоки отводились и конденсировались в ловушке с жидким азотом. Образец откачивали до 10^{-4} мм рт. ст., давление при горении в плазме 0.5-1 мм рт. ст., ток разряда 200 мА, напряжение 1.8 кВ, время разряда 15 мин. при 433 К.

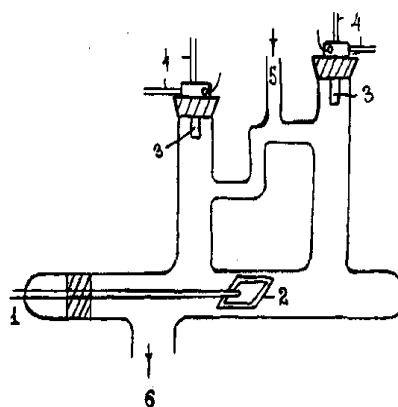


Рис. 2.1. Ячейка для обработки твердых образцов в плазме: 1 –термопара; 2 – кварцевая лопатка; 3 – электроды; 4 – охлаждение; 5 – подача газа; 6 – откачка

2.3. Высокочастотная безэлектродная плазма

Схема установки показана на рис. 2.2. Образец, находившейся в ячейке на лопатке (3) обрабатывали ВЧ разрядом при давлении H_2 0,1-1 мм рт.ст. в течение 25 мин. Обработку проводили на вакуумной установке (рис. 2.2). Разряд получали в результате подачи высокой частоты на катушку из медного провода (13) от генератора "Экран 1" с постоянной частотой 40.68 МГц, мощность на выходе составляла 50Вт. Время разряда - 20 мин. при 313К.

2.4. Кинетические опыты в вакуумных условиях

Дегидрирование изопропанола изучали по скорости образования водорода в вакуумной установке (рис. 2.2). Образец предварительно восстанавливали в водороде при $t=400^\circ C$ в течение 50 минут. После откачки установки до высокого вакуума, нужное исходное давление спирта создавали путём натекания спирта через капилляр.

Время натекание составляло 2 минуты, а исходное давление определяли давлением на входе в капилляр, которое измеряли масляным манометром 8 (рис.2.2). Поступающий в реактор газ, вымораживали жидким азотом. При постоянной температуре реактора быстро размораживали отросток, приводили спирт в контакт с

катализатором и через 3 минуты вымораживали смесь и измеряли давление водорода лампой (4) (рис. 2.2). Эти операции повторяли до практического прекращения роста давления H_2 . Аналогичные измерения зависимости P_{H_2} от времени повторяли при нескольких температурах и исходных давлениях спирта.

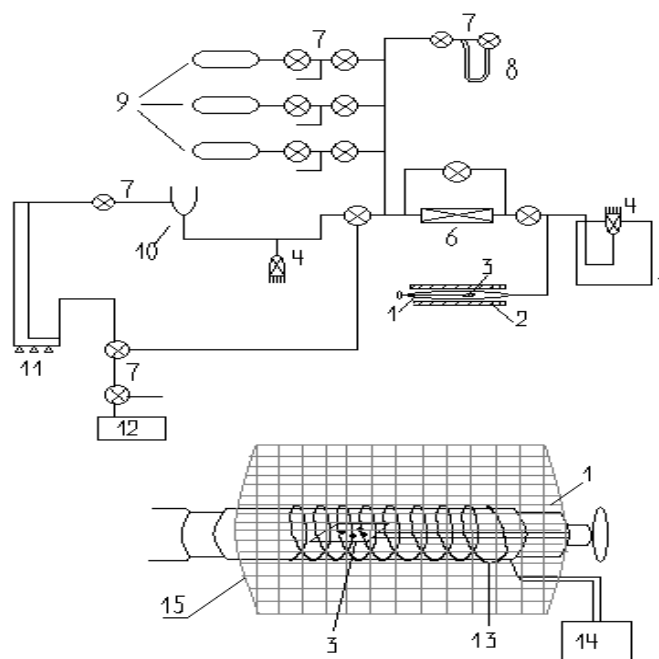


Рис. 2.2. Принципиальная схема вакуумной установки и ячейки для обработки образцов в безэлектродной плазме в стационарных условиях: 1- ячейка; 2- печь; 3- кварцевая лопатка; 4- лампа ПМТ; 5- термостат; 6 - капилляр; 7 - вакуумные краны; 8- масляный манометр; 9- баллоны для газов; 10- ловушка с жидким азотом; 11- диффузионный масляный насос; 12- форвакуумный насос; 13- медная катушка; 14- генератор частоты «Экран»; 15- металлическая сетка

Относительная ошибка определения P_{H_2} составляла 4-5 %, начальной скорости – 6-7%. Коэффициент корреляции при определении экспериментальной энергии активации лежал в пределах $R^2=0,90-0,99$.

Давление водорода (P_{H_2}) измеряли термодарным манометром ПМТ – 2, заранее калиброванным по H_2 с помощью манометра Мак – Леода. Калибровочный график показан на рис. 2.3.

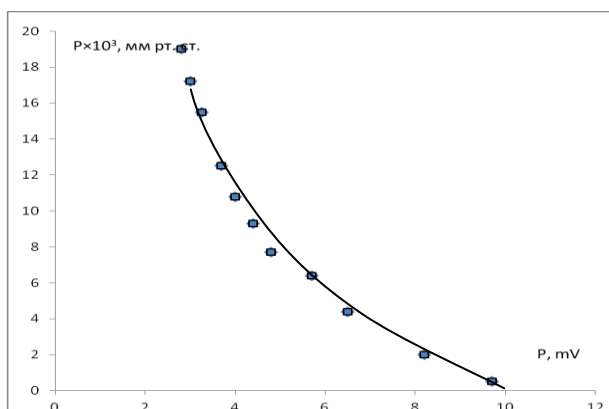


Рис. 2.3. Калибровочный график манометра ПМТ-2 по водороду

2.5. Каталитические опыты в проточных условиях

Изучение каталитического превращения изопропилового спирта на катализаторе в проточных условиях проводилось на каталитической установке, снабженной хроматографом (рис. 2.4).

Кварцевый реактор содержал фильтр из стекла "пирекс", на который помещали образец катализатора заданного веса. Смесь пропанола-2 с He подавали из сатуратора. Дегидрирование пропанола-2 изучали на хроматографе ЛХМ-8МД, ($T_{\text{колонки}} = 357 \text{ K}$); использовали следующие насадочные колонки: рабочая колонка была наполнена полиэтиленгликолем 15% на диатомите, а колонка сравнения - полисорбом-1.

На рис.2.4 показана установка, которая состоит из реактора и хроматографа, работающего в проточном режиме, то есть в реактор, который находится до крандозатора непрерывно подавалась исходная смесь гелия и изопропанола, а при заданной температуре из реактора отбиралась проба, объем которой определялся дозирующей петлей и далее на рабочей колонке происходило разделение продуктов реакции.

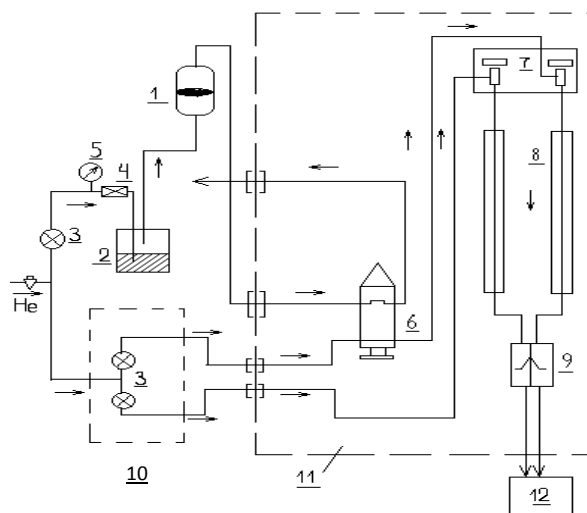


Рис. 2.4. Принципиальная схема каталитической установки для изучения превращения изопропанола: 1-реактор, 2-барбатер, 3- точный игольчатый кран, 4-капилляр, 5-манометр, 6-кран-дозатор, 7-испаритель, 8-колонки насадочные, 9-детектор (ДТП), 10-блок смешивания газов, 11-блок-анализатор, 12- самописец

Опыты проводили при различных температурах. Предварительно проводили калибровки по пропанолу-2 (рис.2.5) и по ацетону (рис.2.6).

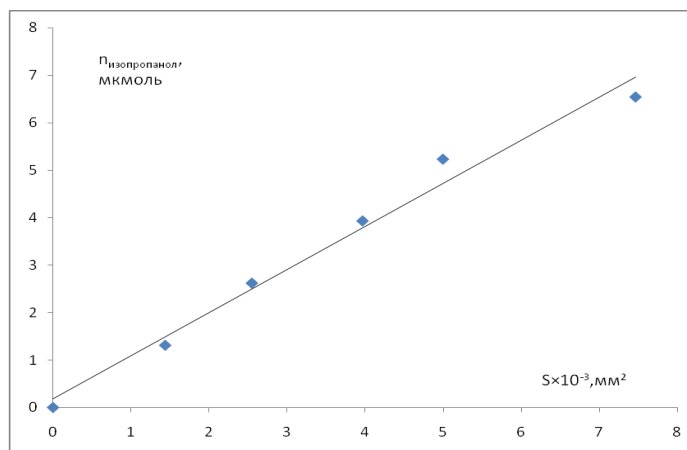


Рис. 2.5. Калибровочный график по пропанолу - 2

Вещества вводили в испаритель с известным количеством пробы спирта и ацетона, которые поступали в колонку в смеси с газом-носителем. Количество пропанола-2 и ацетона рассчитывали по формуле:

$$n=(K \cdot S \cdot W) / V \cdot m_{\text{мет}}, \quad (2.1)$$

где K- коэффициент пересчета от площади пика к количеству вещества, моль/мм² ; S- площадь пика, мм² ; W- скорость газа-носителя, мл/час; V-объем

образца катализатора, мл; $m_{\text{мет}}$ - масса металлической части катализатора, г; n - количество вещества, отнесенное к единице массы катализатора, за единицу времени, моль/г·час.

Таблица 2.2 - Данные, полученные при калибровке пропанола-2 (ρ спирта= 0,785 г/мл)

V, мкл	S, мм ²	n, мкмоль	Относительная ошибка, %
0,1	1438,2	1,30	3,7
0,2	2559,0	2,63	3,1
0,3	3968,0	3,94	3,2
0,4	5001,0	5,22	2,3
0,5	7471,0	6,55	3,5

Относительная ошибка воспроизводимости выхода изопропанола получена из параллельных измерений путем деления среднеквадратической ошибки на среднее значение n . Константу K оценивали по МНК.

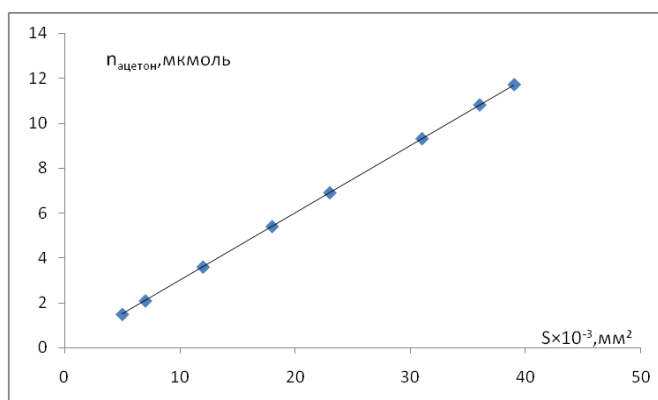


Рис. 2.6. Калибровочный график по ацетону

Идентификацию времен удерживания определяли из хроматограмм возможных продуктов реакции. Площадь пиков определяли после установления стационарного состояния. По изменению площади пика исходного вещества судили о степени его превращения, а по появлению новых пиков о направлении реакции.

Среднее значение относительной ошибки при определении количества пропанола-2 составляло 3,20 % ($K=9,08 \cdot 10^{-10}$ моль/мм²), а для ацетона эта величина равна 7% ($K=12,38 \cdot 10^{-10}$ моль/мм²).

Реакцию углекислотной конверсии метана изучали в проточном режиме с использованием хроматографа «Кристалл 2000м». На рис.2.7а показана схема установки. Колонка была заполнена сорбентом «Poropak Q».

Катализатор помещали в U - образную кварцевую трубку (рис. 2.7 б). В качестве газа – носителя использовали аргон высокой чистоты. Газовую смесь анализировали с помощью детектора по теплопроводности (ДТП). Температура детектора составляла 170°C, нагрев колонки проводили в следующих условиях: $T_1=35^\circ\text{C}$ - 0,5мин, $T_2=65^\circ\text{C}$ - 0,5мин, $T_3=110^\circ\text{C}$, скорость нагрева составляла - $30^\circ\text{C}/\text{мин}$, время анализа – 4 мин. Диаметр колонки - 0,32 мм. Газовую смесь подавали со скоростью 15 - 20 мл/мин. Скорость реакционной смеси, продуктов реакции, газа-носителя аргона, поступающих в реактор и хроматограф, измерялись мыльно-пенным расходомером.

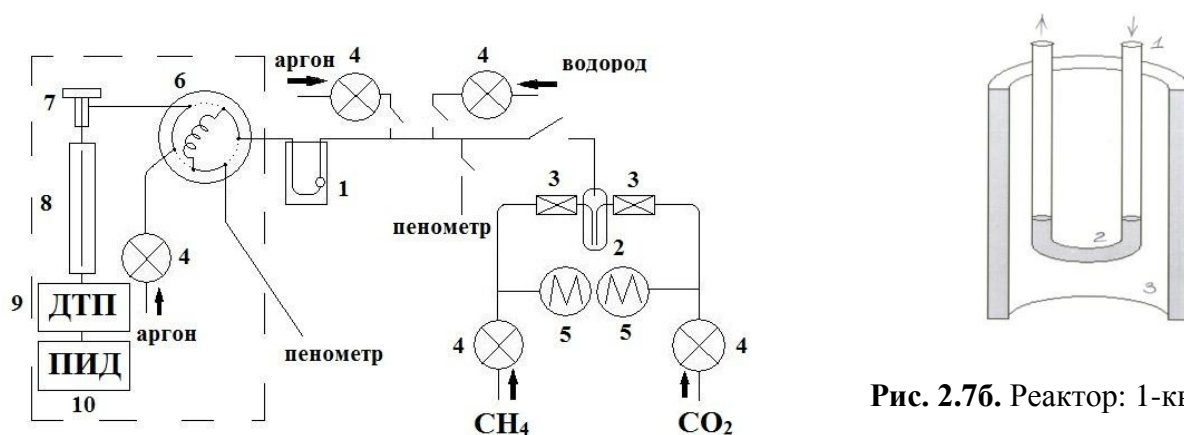


Рис. 2.7б. Реактор: 1-кварцевый реактор; 2-катализатор; 3-печь

Рис. 2.7а. Принципиальная схема установки: 1 - реактор; 2-газовый смеситель; 3-капилляр; 4-кран тонкой регулировки; 5-монотметр; 6-дозировующий кран; 7-испаритель; 8-колонка; 9-детектор ДТП; 10-пламенно-ионизационный детектор

Были выполнены калибровки по CO_2 , CO и метану. Калибровки по этим газам показаны на рис. 2.8.

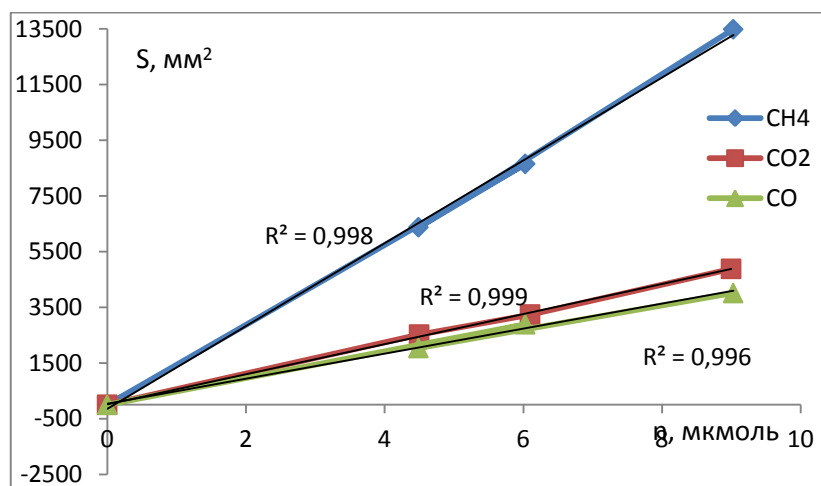


Рис. 2.8. Калибровочные графики по CH_4 , CO_2 и CO

Продукты каталитического превращения пропанола-2 на NiO и ZnO в проточных условиях регистрировали с использованием хроматографа ЛХМ-80. Хроматографическая колонка длиной 3м и диаметром 3 мм заполняли Рагораq Q. Для анализа состава газовых смесей использовали пламенно-ионизационный детектор, в качестве газа-носителя применяли гелий. Площадь пиков измеряли после установления стационарного состояния при заданной температуре. Температурный диапазон опытов от 250 до 400 °С. При проведении опытов температуру сначала повышали, а затем понижали. Скорость газа-носителя - 900 л/час. На рис. 2.9 показана калибровка по пропанолу -2, а на рис.2.10 - калибровка по ацетону.

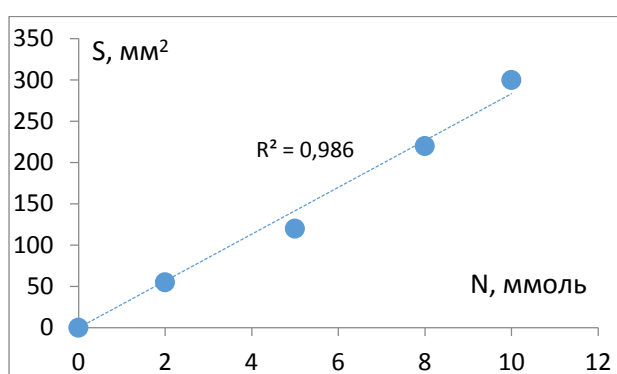


Рис. 2.9. Зависимость площади пика пропанола -2 от количества вещества

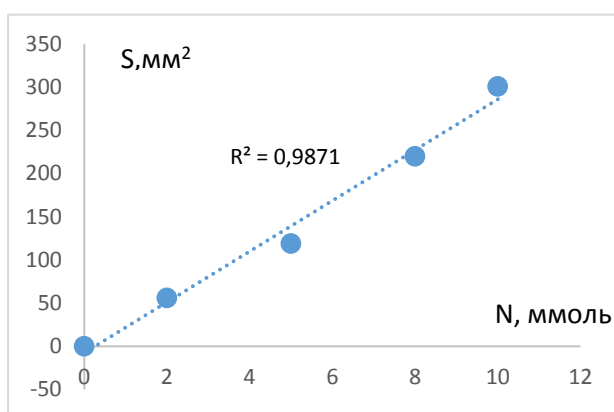


Рис. 2.10. Зависимость площади пика ацетона от количества вещества

2.6. Методика адсорбционных опытов

Адсорбция изопропанола на образцах катализаторов Cu20%мас./SiO₂, Ni15% мас./SiO₂, Co15% мас./SiO₂ изучалась методом натекания через капилляр [106]. Адсорбционная ячейка представляла собой кварцевую ампулу, в которую

помещалась навеска образца. Схема вакуумной адсорбционной установки показана на рис.2.11.

Метод натекания заключается в том, что через капилляр с малым диаметром ($\sim 0,1$ мм) из баллона большого объема (5-10 л) впускается вещество (газ) в ячейку с адсорбентом. При таких условиях скорость натекания вещества через капилляр описывается уравнением Кнудсена:

$$W = (dN/d\tau) = (\beta(p_2 - p_1)/2l(2\pi MRT)^{1/2}) \quad (2.2)$$

где $\beta = 16\alpha^3/3$, где α - радиус капилляра, l - длина капилляра, M — молекулярная масса газа, p_1 — значение давления на выходе из капилляра, а p_2 — на входе в капилляр.

Если $p_2 \gg p_1$ и объем газа на входе капилляра достаточно велик (обычно p_2 составляет 2 – 10 мм рт.ст., а p_1 – 10^{-4} - 10^{-2} мм рт.ст.), то формулу (2.2) можно представить в виде

$$W = (dN/d\tau) = (\beta p_2 / (2l(2\pi MRT)^{1/2}) \sim const \quad (2.3)$$

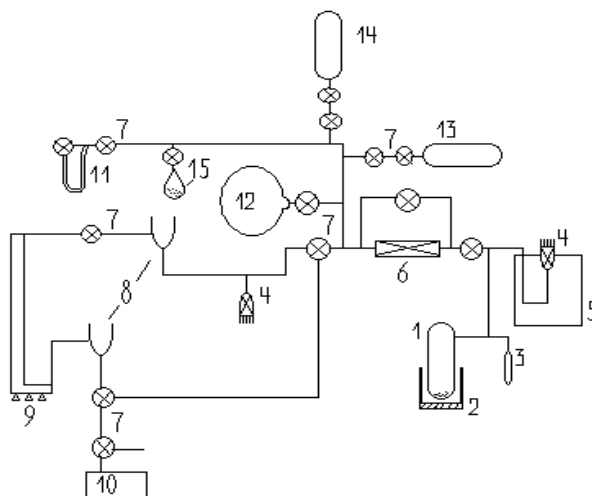


Рис. 2.11. Схема адсорбционной вакуумной установки: 1 – адсорбционная ячейка; 2 – криостат или печь; 3 – отросток -ампула; 4 – калиброванные лампы ПМТ-2; 5 – термостат; 6 – капилляр; 7 – вакуумные краны; 8 – ловушки с жидким азотом; 9 – диффузионный масляный насос; 10 – форвакуумный насос; 11 – масляный манометр; 12 – баллон большого объема с изучаемым газом; 13 – баллон с H_2 ; 14 – баллон с изучаемым газом; 15 – ампула с жидким адсорбатом

Поскольку давление p_2 практически постоянно, то и скорость натекания газа W в заданных условиях практически постоянна. Скорость натекания определяли по аргону, поскольку его адсорбцию на стенках кварцевой или стеклянной ячейки можно

было не учитывать. Давление Ar в ячейке в ходе натекания возрастало линейно со временем. Из тангенса угла наклона зависимости $p_{Ar}-\tau$, и значения объема ячейки, рассчитывали скорость натекания аргона W_{Ar} , которая линейно зависела от p_2 , что указывало на молекулярный режим течения газа.

Все параметры уравнения (2.3), постоянны, поэтому при постоянной температуре и давлении на входе в капилляр из уравнения (2.3) можно рассчитать скорость натекания любого газа по формуле:

$$W_x = W_{Ar} \left(\frac{M_{Ar}}{M_x} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

где M_x - молекулярная масса газа x , M_{Ar} - молекулярный вес аргона. По экспериментально определяемой кривой натекания вещества в виде зависимости давления от времени и по известной скорости натекания, можно рассчитать изотерму адсорбции. Число адсорбированных молекул газа - N_{adc} в каждый момент времени τ вычисляли в виде разности между числом впущенных в ячейку молекул — $N^{общ} = W_x \tau$ и числом не адсорбированных молекул N_g в газовой фазе:

$$N^{adc} = N^{общ} - N_g \quad (2.5)$$

$$N_g = (pVN_a)/(RT), \quad (2.6)$$

где p — давление, V — объем адсорбционной части установки, N_a - число Авогадро, T - температура, R - универсальная газовая постоянная.

После введения поправки на тепловую эффузию, формула (2.6) приобретает вид:

$$N_g = [(p_1 N_a / R) \cdot (V_1 / T_1 + \alpha_1 V_k / T_k)] \quad (2.7)$$

где p_1 - давление измеряемое на опыте (мм рт.ст.)

$N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ - число Авогадро

$R = 0,082$ л·атм/моль·град — универсальная газовая постоянная

T_1 — температура рабочей части с манометром

V_1 - объем рабочей части с манометром

α_1 - коэффициент термоэффузии для объема V_k с температурой T_k - температура термостатированной части установки с образцом;

V_k - объем термостатированной части установки

В наших условиях $\alpha_1 = (T_k / T_1)^{1/2}$, при подстановке α_1 и числовых значений для характеристик нашей установки получаем при температуре манометра $T=295$ К

значения для $k_{пер}$ — пересчетного коэффициента от p к N для различных температур ячейки с адсорбентом — T_k .

$$N = k_{пер} \cdot p, \quad (2.8)$$

$$k_{пер} = 0,121 \cdot 10^{20} + 3,84 \cdot 10^{20} (1/T_k) \cdot (T_k/295)^{1/2} [\text{молекул(мм.рт.ст)}^{1/2}] \quad (2.9)$$

Предварительно проводили калибровки по пропанолу-2 (рис.2.12). Давление газа в ячейке измеряли лампой ПМТ-2 и регистрировали потенциометром. Лампа ПМТ—2 была предварительно откалибрована по водороду с помощью манометра Мак — Леода. Относительная ошибка при определении давления газа составляла 4-5%. Относительная ошибка определения количества адсорбата не превышала 5%. В ходе опытов термодарную лампу и капилляр термостатировали при $T = 298\text{K}$, рабочую ячейку — при заданной температуре опыта. Натекание газа повторяли 2 раза при каждой температуре. Между натеканиями система откачивалась при температуре опыта в течении 30 минут.

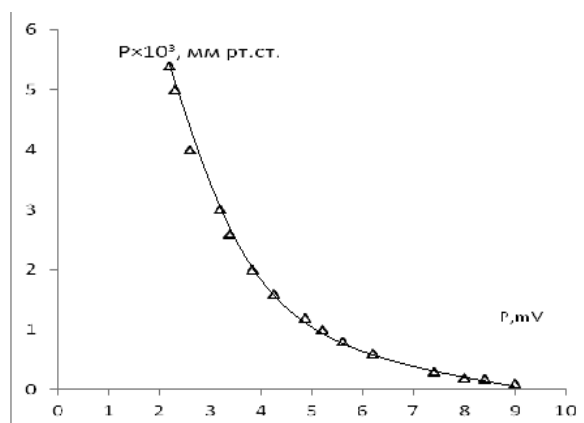


Рис. 2.12. Калибровочный график по пропанолу -2

2.7. Определение кислотности поверхности оксидов ZnO и NiO

Общую кислотность поверхности оксидов по Льюису и по Бренстеду измеряли по количеству адсорбированного пиридина из раствора в октане. К навескам образцов оксидов (10 мг) добавляли 5мл раствора пиридина в октане с исходной концентрацией 0,387ммоль/л и через 15, 30, 45, 60 минут и через сутки после установления адсорбционного равновесия измеряли концентрацию пиридина в

растворе. Количество адсорбированного пиридина из раствора в октанде рассчитывали на единицу поверхности (см^2) по формуле:

$$\Gamma = (C_0 - C)V/mS \quad (2.10)$$

где C_0 - исходная концентрация пиридина, равная 0,387 ммоль/л, C - значения концентраций пиридина в различные моменты от начала опыта, V -объем раствора, m - навеска оксида, S - удельная площадь поверхности оксида. Концентрацию пиридина в растворе определяли по УФ - спектру поглощения из зависимости оптической плотности D в максимуме поглощения - 252 нм от концентрации C_k . С этой целью рассчитывали коэффициент экстинкции $\varepsilon = D/C_k x$, где $x = 1$ см - длина оптического пути. По значению $\varepsilon = 2098,7$ л/моль · см рассчитывали значения концентрации пиридина по формуле $C = D/\varepsilon x$. Спектры регистрировали на спектрофотометре СФК-103.

2.8. Анализ образцов методами РФА, РФЭС и электронного микроскопа

РФА. Средние размеры частиц катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). С этой целью использовали автоматический дифрактометр ДРОН-7 (Cu $K_{\alpha 1}$ - излучение, длина волны $\lambda=1,54056$ Å, графитовый монохроматор). Анализируемый интервал 2Θ 5 – 150⁰ с шагом 0,02⁰ и экспозицией 2 с. на точку. Дифракционные спектры анализировали с помощью базы данных YCPDS. Параметры тонкой кристаллической структуры образцов определяли методом рентгеноструктурного анализа. Из анализа дифракционного спектра определяли также микронапряжение в частицах металла – ε^{**} .

Размеры частиц Ni нанесённого на силикагель определяли также с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Jeol 2100F^{***}

РФЭС. Для суждения о связи каталитической активности с состоянием поверхности катализаторов применяли метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС регистрировали при комнатной температуре на спектрометре XSAM-800 фирмы Kratos (Великобритания), в качестве источника возбуждения применяли магниевый анод с энергией характеристического излучения $Mg1K_{\alpha} = 1253,6$ эВ. Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не выше 90 Вт. Каждая линия спектра была аппроксимирована гауссовым профилем

или их суммой, а фон вторичных электронов и фотоэлектронов, потерявшими энергию – прямой линией. Измерения проводили при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ Па. Спектры регистрировали в режиме постоянного относительного разрешения по энергии. Фотоэлектронные спектры регистрировали с шагом 0,1 эВ. Энергетическая шкала спектрометра калибровалась по стандартной методике с использованием следующих значений энергии связи Cu $2p_{3/2}$ - 932,7 эВ, Ag $3d_{5/2}$ – 368,3эВ и Au $4f_{7/2}$ – 84 эВ. Компенсация поверхностной зарядки реализовалась по пику Si 2p, которому была приписана энергия – 103,9 эВ [103]. Количественный анализ проводили на основе коэффициентов элементной чувствительности, значения которых входят в программное обеспечение прибора. ****

* Катализаторы обработаны в плазме тлеющего разряда в аргоне, водороде и кислороде на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, старшим научным сотрудником Т.В. Ягодниковой, которой автор приносит благодарность (см.стр.29).

** Данный анализ выполнили в лаборатории рентгеновского анализа ЦКП ФХИ РУДН под руководством доцента Н.Н.Лобанова, которому автор приносит благодарность.

*** Автор благодарит старшего научного сотрудника А.В. Егорова (Химический факультет МГУ им.М.В. Ломоносова) за регистрацию фотографий образцов.

**** Спектры РФЭС регистрировали А.В. Наумкин и И.О. Волков – старшие научные сотрудники Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Автор приносит им благодарность.

Глава 3. Каталитическое дегидрирование изопропанола на модифицированном медном, никелевом и кобальтовом катализаторах

3.1. Медный катализатор

3.1.1. Экспериментальная часть

Дегидрирование изопропанола изучали на медном и медно-цериевом катализаторах. Масса всех образцов катализаторов составляла – 0.2 г. Приготовлены следующие образцы катализаторов: 1 – Cu 5 мас. %/SiO₂, 2 – Cu 5%–Ce 0.5 мас. %/SiO₂, 3 – Cu 5%–Ce 0.75 мас. %/SiO₂, 4 – Cu5%–Ce 1 мас. %/SiO₂. Медный катализатор 1 подвергался обработкам в плазме тлеющего разряда Ar, O₂, H₂ и в безэлектродной ВЧ-H₂ плазме. Катализаторы 2–4 обрабатывали плазмой ВЧ-H₂. Состав реакционной смеси определяли в проточных условиях с использованием хроматографа ЛХМ-8 МД. Методом РФА оценивали размеры частиц меди, а методом РФЭС – состав поверхности катализатора.

3.1.2. Дегидрирование изопропанола в проточной системе

Предварительные опыты в проточной установке проводили в интервале от 400 до 670 К с использованием катализатора Cu 5 мас. %/SiO₂ до и после обработки в плазме тлеющего разряда в Ar, а также в плазме ВЧ-H₂. Перед началом опытов образцы обрабатывали в течении 1 часа в токе водорода при 670 К. Во всех случаях в состав реакционной смеси входили изопропанол, ацетон, водород и небольшое количество продуктов крекинга при температуре выше 600 К. В табл. 3.1 приведены значения глубины превращения спирта в интервале от 570 до 670 К. Обработка катализатора аргоновой плазмой сопровождалась увеличением активности в интервале 400- 570 К и резко падала выше 570 К, а из табл.3.1 видно, что при высоких температурах, напротив, обработка образца ВЧ-H₂ плазмой увеличивала конверсию спирта в 2–5 раз.

Таблица 3.1 - Зависимость конверсии изопропанола от температуры в % в интервале от 570 до 670К

Т,К	Исходное сост.	После Ar плаз.	После ВЧ-Н ₂
570	4,8	9,9	16,2
600	11,9	8,9	50,2
630	8,95	5,9	46,9
650	20,9	5,3	42,5
670	37,6	8,4	30,3

Селективность по ацетону составляла 90–100% при всех температурах. Зависимости выхода ацетона от температуры в координатах уравнения Аррениуса при глубине превращения ниже 30% были линейными (коэффициент корреляции не менее 0.94). Значения экспериментальной энергии активации E_a и логарифма предэкспоненты $\ln N_0$ приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2 - Значения энергии активации логарифма предэкспоненты. Температурный интервал 400-550К

Состояние катализатора	E_a , кДж/моль	$\ln N_0$	N мкмоль/г·час
Исходный	35,2	9,3	2,3
После Ar – плазмы	48,3	12,9	3,6
После ВЧ – Н ₂ плазмы	55,3	14,9	5,05

Из табл. 3.2 видно, что увеличение активности связано с ростом предэкспоненты.

3.1.3. Кинетика дегидрирования изопропанола в статических условиях

Скорость реакции в статических условиях определяли по зависимости давления водорода от времени. На рис. 3.1 в качестве примера представлены зависимости $P_{(H_2)}$ от времени реакции t .

Начальную скорость реакции W_1 определяли в интервале температур 383-523К при исходных давлениях изопропанола P^0 от 2.5×10^{-2} до 6.2×10^{-2} мм рт. ст. Для определения скорости реакции зависимость давления водорода от времени $p = f(t)$ (3.1) представляли эмпирическим уравнением (3.1):

$$p_{H_2} = a \times t^n \quad (3.1)$$

$$W = (dp_{H_2}/dt) = an t^{n-1}, \quad (3.2)$$

и при $t=1$ мин: $W_1=a \cdot n$ (3.3)

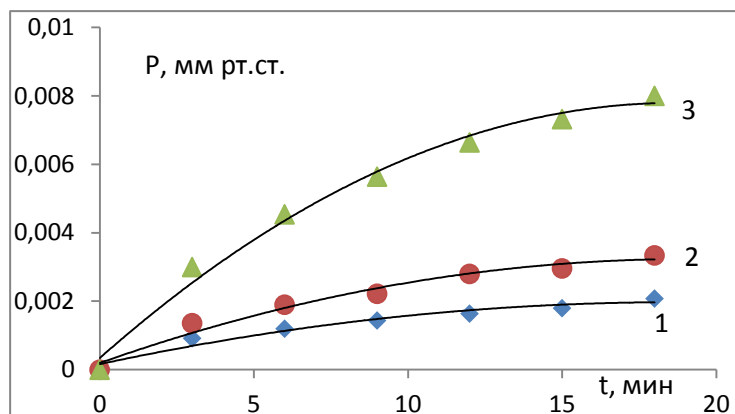


Рис. 3.1. Зависимости давления водорода от времени в координатах $P(H_2) - t$ для образца $Cu\ 5\ \text{мас.}\% / SiO_2$ ($P_{\text{ст}}^0 = 2.5 \times 10^{-2}$ мм рт. ст., 1 – $T=453K$, 2 – $473K$, 3 – $533K$)

Параметры a и n находили из линейной зависимости :

$$\ln p_{H_2} = \ln a + n \ln t \quad (3.4)$$

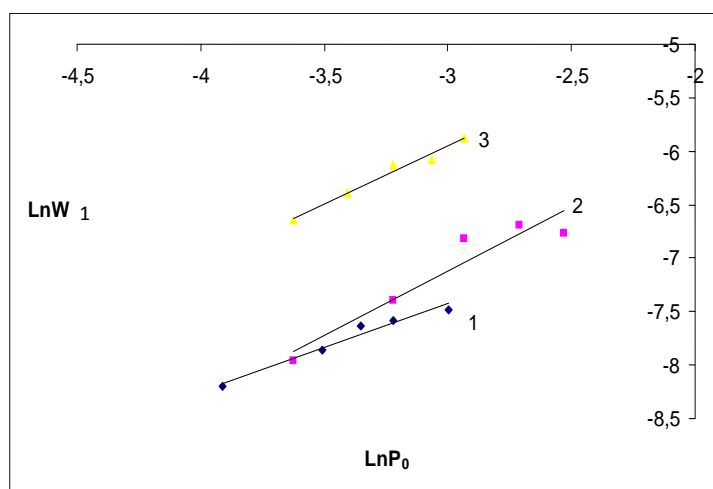


Рис. 3.2. Зависимости скорости реакции дегидрирования изопропанола от начального давления изопропанола $P_{\text{нач}}$ в логарифмических координатах: 1- $Cu5\% \text{ мас.} / SiO_2$, 2- $Cu5\% + Ce\ 0,75\ \text{мас.}\% / SiO_2$, 3- $Cu5\% + Ce\ 0,75\ \text{мас.}\% / SiO_2 + \text{ВЧ-Н}_2$ – плазма. $\ln W_1$ от $\ln P_0$

а) Влияние плазмохимических обработок на кинетические параметры реакции. Катализатор $Cu\ \text{масс.}\% / SiO_2$ и катализаторы, содержащие церий, подвергался обработке плазмой тлеющего разряда в O_2 , Ar , высокочастотной плазмой $ВЧ-Н_2$ и плазмой тлеющего разряда в H_2 . На рис.3.2 в качестве примера эта зависимость $W = kP_{\text{нач}}^m$ представлена в логарифмических координатах для трех образцов. Порядки реакции m определяли по тангенсу угла наклона в этих координатах. Температурную

зависимость скорости реакции измеряли до и после обработки катализатора плазмой тлеющего разряда в Ar, O₂, H₂ и ВЧ-H₂ - плазмой, а также после введения в катализатор добавки церия.

На рис. 3.3а эти зависимости представлены в координатах уравнения Аррениуса для исходного образца, образца обработанного в Ar плазме и после обработки ВЧ – H₂ – плазмой.

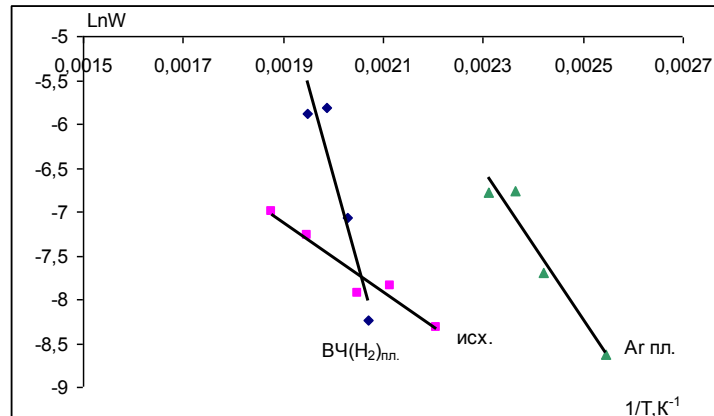


Рис. 3.3а. Зависимости начальной скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса для Cu 5% масс./SiO₂ –исх.; после обработки плазмой в Ar; после обработки в ВЧ(H₂) плазме ($p^0 = 4,0 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст.)

На рис. 3.3б представлены аналогичные зависимости для медного катализатора, обработанного H₂ и O₂ плазмой тлеющего разряда.

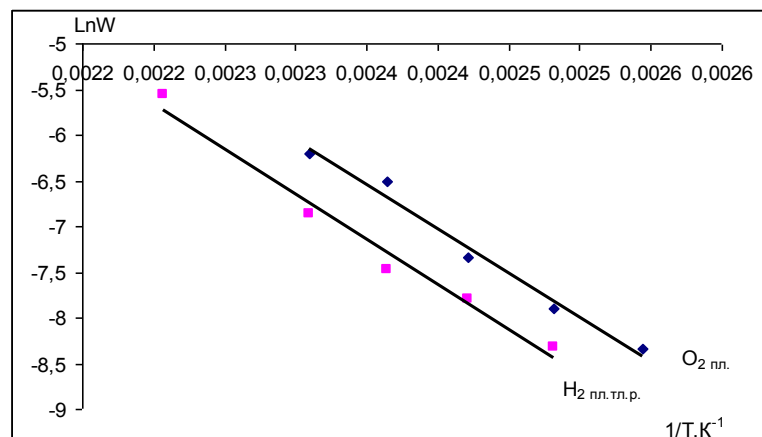


Рис. 3.3б. Зависимости начальной скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса для Cu 5% масс./SiO₂ –после обработки плазмой в O₂; после обработки в H₂ плазме тлеющего разряда ($p^0 = 4,0 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст.)

В табл. 3.3 приведены кинетические параметры медного катализатора, полученные до и после плазмохимических обработок.

Таблица 3.3 - Зависимость кинетических параметров реакции дегидрирования изопропанола от плазмохимических обработок. E -энергия активации (кДж/моль), K_0 -предэкспонента(мин^{-1}), K_{500} –константа скорости при 500 К(мин^{-1}), m -порядок реакции

Состояние	E , кДж/моль	K_0 , мин^{-1}	K_{500} , мин^{-1}	m
Исходное	32.7	66.7	0.025	0.82
Ar – плазма	71.0	9.6×10^6	0.4	1.48
O ₂ - плазма	79.8	9.8×10^7	0.42	0.84
H ₂ - плазма	82.5	1.5×10^9	3.5	1.73
ВЧ-H ₂ – плазма	172.5	1.5×10^{19}	13.8	1.83

Из таблицы 3.3 видно, что после всех плазмохимических обработок активность медного катализатора увеличивалась, особенно резко после обработки ВЧ - H₂ плазмой, поскольку во всех случаях наблюдался рост экспериментальной энергии активации, то рост активности был обусловлен увеличением предэкспоненты K_0 , т.е. увеличением числа каталитически активных центров. Наблюдаемый рост активности катализатора Cu 5%масс./SiO₂ под действием плазмохимических обработок можно связать с формированием дополнительного числа структурных дефектов, обладающих свойствами центров с пониженной каталитической активностью (рост E_a).

Эти результаты согласуются с данными, полученными в проточных условиях ниже 500 К для Ar и ВЧ-H₂ плазмы (табл3.2). Наблюдаемые изменения порядка реакции m под влиянием плазмохимических обработок указывают на изменения стадийной схемы реакции.

б) Влияние добавок церия на кинетические параметры реакции. В табл. 3.4 приведены результаты определения влияния добавок церия на кинетические параметры реакции до и после обработки катализатора ВЧ – H₂ – плазмой.

Таблица 3.4 - Зависимость кинетических параметров реакции дегидрирования изопропанола от добавок церия (X масс.%)

X%	0	0.5	0.75	1.0
E ,кДж/моль	32.7	68.7	81.5	57.9
K_0 , мин^{-1}	66.7	4.2×10^7	1.6×10^{10}	8.5×10^5
K_{500} , мин^{-1}	0.025	2.75	35.9	0.75
m	0.83	1.0	1.0	1.1

Из табл.3.4 видно, что введение Се в катализатор, как и в случае обработок плазмой, сопровождается увеличением энергии активации и предэкспоненты; рост активности (K_{500}) связан с увеличением K_0 , это проявляется особенно четко при 0,75% - ном содержании церия. В обоих случаях образуется большое число малоактивных центров. В отличие от действия плазмохимических обработок при всех содержаниях Се порядок реакции не изменяется и остается первым. Порядок реакции определяли из зависимости W_1 от исходного давления изопропанола. В табл.3.5 приведены результаты действия плазмы ВЧ-Н₂ на катализаторы, содержащие добавки церия.

Таблица 3.5 - Зависимость кинетических параметров реакции дегидрирования изопропанола от добавок церия X(масс.%) после обработки в ВЧ – Н₂ плазме

X%	0.5	0.75	1.0
E,кДж/моль	64.3	42.3	77.2
$K_0, \text{мин}^{-1}$	6.4×10^6	9.0×10^2	9.3×10^7
$K_{500}, \text{мин}^{-1}$	1.1	0.04	0.77
m	0.91	1.08	1.2-0.87

Данные табл.3.5 показывают, что обработка катализатора, содержащего церий, плазмой ВЧ - Н₂ снижает активность за счет уменьшения предэкспоненты при X = 0,75% и росте энергии активации при X = 1%, т.е. оба модифицирующих фактора компенсируют друг друга.

3.1.4. Оценка средних размеров частиц меди, микронапряжения в них и состава поверхности

Представлялось интересным сопоставить изменение каталитической активности под действием модифицирующих факторов с характеристиками структуры частиц меди и состава их поверхности. С этой целью использовали методы РФА и РФЭС.

Для определения среднего диаметра частиц (D) меди и микронапряжения в них (ϵ), характеризующие относительное изменение межплоскостных расстояний, использовали метод РФА. Профили дифракционных микронапряжений аппроксимировали псевдологарифмической функцией [107]. С целью уменьшения погрешностей учитывали инструментальную функцию прибора ДРОН-7,

вычисленную с учетом его технических характеристик. Средний размер областей когерентного рассеяния D и величину микронапряжения ε находили по методу Вильямсона–Холла [108], разделяя размерное и деформационное уширения. Для этого использовали зависимость приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = \beta(2\theta)\cos\theta/\lambda$ отражений (hkl) от вектора рассеяния $s = 2\sin\theta/\lambda$. В этом случае средний размер D можно найти экстраполяцией зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ от величины вектора рассеяния s к значению $s = 0$, т.е. $D = 1/\beta^*(2\theta) = \lambda/[\beta(2\theta)\cos\theta]$ при $\theta = 0$. Величина микронапряжения ε определяется из угла наклона ϕ прямой, аппроксимирующей зависимость β^* от s по формуле $\varepsilon = [\beta^*(2\theta)]/2 \sim \text{tg}\phi/2$

Методом РФА определяли D и ε до и после плазмохимических обработок. В табл. 3.6 сопоставлены структурные характеристики частиц медного катализатора D и ε с кинетическими параметрами: E – экспериментальной энергией активации, k_0 – предэкспонентой в уравнении Аррениуса и константой скорости реакции k_{500} при 500 К, полученными при разных плазмохимических обработках.

Таблица 3.6 - Влияние плазмохимических обработок катализатора Cu5% масс./SiO₂ на средние значения диаметров частиц D , величины микронапряжения ε и кинетические параметры реакции дегидрирования изопропанола

Состояние	Исходное	Плазма в O ₂	Плазма в Ar	Плазма в H ₂
$D, \text{нм}$	22	39	31	32
$\varepsilon \cdot 10^4$	82	73	162	80
$E, \text{кДж/моль}$	32,7	79,8	71,0	82,5
$\text{Ln } k_0, \text{мин}^{-1}$	66,7	$9,8 \cdot 10^7$	$9,6 \cdot 10^7$	$1,48 \cdot 10^9$
$k_{500}, \text{мин}^{-1}$	0,025	0,42	0,40	3,5

Из табл. 3.6 следует, что под действием всех видов плазмы происходит увеличение среднего диаметра частиц меди. Это можно объяснить тем, что в процессе взаимодействия плазмы с поверхностью частиц меди сначала происходит их диспергирование, а затем за счет поверхностной подвижности атомов меди – увеличение размеров частиц, особенно значительное после обработки катализатора в кислородной плазме. После обработки катализатора в аргоновой плазме микронапряжение увеличилось в 2 раза, после обработки в H₂-плазме изменений ε практически не происходило, в O₂-плазме микронапряжение уменьшилось на 10%.

Рост диаметра частиц указывает на уменьшение общей площади поверхности металла, поскольку в приближении сферической формы частиц площадь поверхности металла равна

$$S = 6m/\rho D, \quad (3.5)$$

где m – масса металла, ρ – плотность металла.

В таблице 3.7 приведены оценки значений S рассчитанные до и после плазмохимических обработок.

Таблица 3.7 - Зависимость площади поверхности металлических частиц Cu от плазмохимических обработок

Катализатор	$S \times 10^{-4}, \text{ см}^2$	$S_{\text{вд.}}, \text{ м}^2/\text{Г}$
Cu5%масс./SiO ₂	3,0	3,0
Cu5%масс./SiO ₂ +O ₂ пл.тл.р	1,7	1,7
Cu5%масс./SiO ₂ +Ar пл.тл.р	2,1	2,1
Cu5%масс./SiO ₂ +H ₂ пл.тл.р	2,0	2,0

Все виды обработок в плазме более чем вдвое увеличивают экспериментальную энергию активации, а рост константы скорости k_{500} обусловлен резким увеличением предэкспоненты k_0 , т.е. увеличением числа активных центров (табл. 3.1). Некоторый вклад в рост числа активных центров может вносить обработка катализатора в аргоновой плазме, поскольку увеличение микронапряжения в этом случае способствует образованию дополнительного числа структурных дефектов, которые могут участвовать в формировании новых активных центров. Однако, в случае H₂ и O₂ плазмы микронапряжение практически не изменяется по сравнению с исходным катализатором, а рост предэкспоненты весьма значителен. Увеличение энергии активации после обработок в плазме означает уменьшение активности отдельного центра. Это дает основание считать, что изменение активности катализатора связано не столько со структурными характеристиками, сколько с изменением состава поверхности – состава активного центра. На это указывает появление слабых рентгенодифракционных пиков в спектрах исследованных катализаторов после плазмохимических обработок, наиболее четко это наблюдалось после обработки катализатора I – исходного катализатора кислородной плазмой.

Формирование новых центров, обладающих другим составом и структурой, по-видимому, изменяет механизм реакции, о чем свидетельствует изменение порядка

реакции после обработки катализатора плазмой тлеющего разряда в водороде и в аргоне.

3.1.5. Определение состава поверхности методом РФЭС

Для суждения о влиянии плазмохимической обработки на состав и состояние поверхности исследовали влияние обработки исходного образца плазмой ВЧ-Н₂ методом РФЭС. На поверхности катализатора Cu 5% масс./SiO₂ обнаружены Cu, O, Si, C. На рис.3.4. показаны спектры исходного образца Cu2p_{3/2} с энергией связи 934,7 эВ и после его обработки в плазме ВЧ – Н₂ - 933,5 эВ. Обе величины не совпадают с точным значением для CuO (933.4 - 933.2 эВ) [109]. Этот результат указывает на присутствие на поверхности либо формы Cu⁺, либо Cu⁰; измерения оже - спектров дало значения 1848,8 и 1848,2 эВ, что свидетельствовало о присутствии Cu⁺ [110]. В обоих случаях доля CuO составляет 43%. Следовательно, медь на поверхности катализатора находится в двух окисленных формах Cu⁺² и Cu⁺. Однако в условиях катализа в атмосфере водорода должна также присутствовать медь в нейтральной форме.

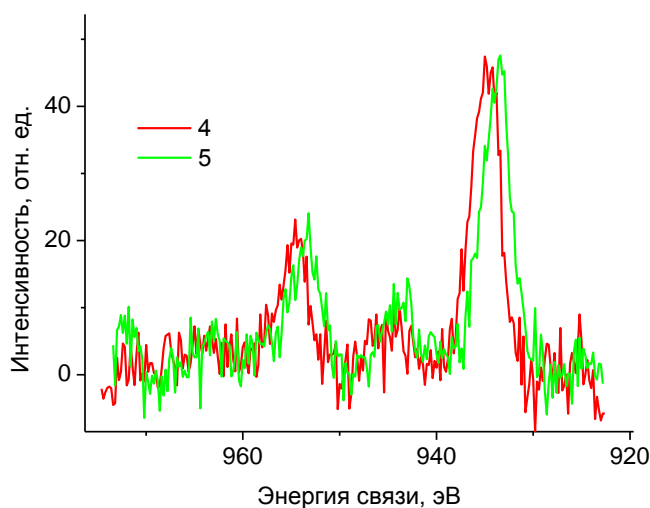


Рис. 3.4. Фотоэлектронные спектры образца Cu 5% масс./SiO₂ (4-исходный, 5-после обработки в ВЧ-Н₂ плазме)

Результаты количественного анализа в % ат. приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8 - Содержание элементов на поверхности до и после обработки катализатора ВЧ-Н₂ плазмой

Элемент	Cu 5%/ SiO ₂	Cu 5% +ВЧ (Н ₂)
	ат. %.	ат. %.
C	11.19	9.48
O	55.29	56.93
Cu	3.28	2.24
Si	30.25	31.35

Видно, что обработка ВЧ плазмой уменьшает содержание меди на 1,4% за счёт увеличения доли кислорода на 1,3% и кремния на 1,1%. Это означает, что под действием плазмы происходит перестройка поверхности, которая сопровождается переходом атомов меди в объём носителя.

Влияние меди на состояние кремния сводится к тому, что наряду с основной компонентой 103,9 эВ до обработки присутствует компонента 105.6 эВ. А после обработки плазмой появляется слабый пик 101,3 эВ. Это можно связать с появлением связи Cu-Si или Cu-O-Si. Профиль линии O 1s в низкоэнергетической области также отражает влияние нанесенного металла. Общее содержание углерода снижается на 1,71%. Поскольку наблюдалось резкое увеличение активности катализатора (см. табл.3.8) после обработки катализатора ВЧ-Н₂ плазмой, уменьшение общей доли углерода указывает на уменьшение количества углерода, блокирующего активные центры.

Однако, есть основания предполагать, по аналогии с полученными ранее данными для платинового катализатора [111], что в состав активных центров, входит активный углерод. Это предположение подтверждается при сравнении разложения пиков спектра C1s, показанных на рис. 3.5 и 3.6. На этих рисунках интенсивность компоненты 285,24-285,02 эВ увеличивается на 16%, это даёт основание предполагать, что данная форма углерода (C-C, C-H) входит в состав активного центра.

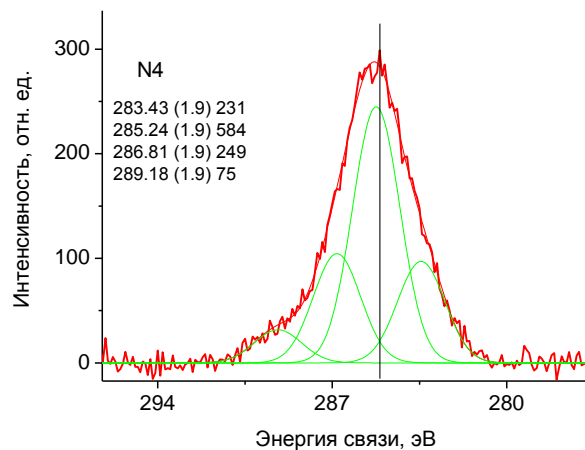


Рис. 3.5. Разложение фотоэлектронного спектра C1s исходного образца на компоненты. Столбец 1-энергия связи, 2-ПШПВ (полуширина пика), 3-интенсивность пика

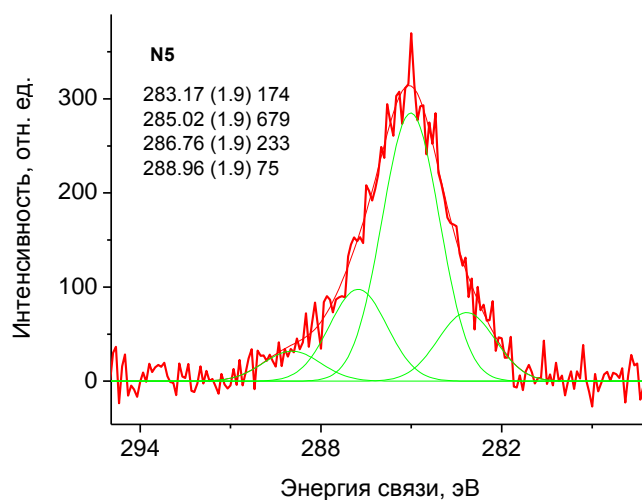


Рис. 3.6. Разложение фотоэлектронного спектра C1s образца после обработки в ВЧ- H_2 плазме на компоненты. Столбец 1-энергия связи, 2-ПШПВ (полуширина пика), 3-интенсивность пика

Таким образом, плазмохимические обработки существенно изменяют состав поверхности катализатора, вследствие чего и происходит изменение его активности.

3.1.6. Влияние добавок церия к исходному образцу на размеры частиц меди

Совершенно другие результаты были получены в случае катализатора (Cu 5% масс.+ Ce 0,5% масс.)/ SiO_2 . Исходный катализатор, а также тот же катализатор после обработки всеми видами плазмы оказались рентгеноаморфными. Поскольку в опытах с платиновыми катализаторами надежно регистрировались частицы с диаметром 8 нм

[110], то можно предположить, что диаметр частиц меди в образцах, содержащих церий, был слишком мал, что не позволило зарегистрировать дифракционные отражения в рентгенодифракционном спектре. Следовательно, общая поверхность частиц металла в этом случае оказалась существенно большей, чем у чисто медного катализатора. Все сказанное относится также и к катализатору, в состав которого входит 0,75% Се. Влияние добавок церия и плазмохимических обработок катализатора Cu 5% масс./SiO₂ представлено в относительных единицах в табл.3.9

Из табл.3.9 видно, что в присутствии церия (0,5%) константа скорости увеличивается в такой же степени, как и после обработки в водородной плазме, а в случае 0,75 % - го содержания церия активность растет в гораздо большей степени, чем при плазмохимических обработках. Как за счет присутствия церия, так и вследствие действия плазмы рост активности обусловлен резким увеличением числа активных центров (K_0). При восстановлении смеси солей присутствие церия препятствует росту размеров частиц меди, это приводит к увеличению дисперсности нанесённой меди, что приводит к увеличению площади поверхности металла и может влиять на рост предэкспоненты K_0 , однако основной причиной увеличения активности в данном случае следует считать изменение состава вновь образующихся центров.

Таблица 3.9 - Влияние добавок Се и плазмохимических обработок на кинетические параметры реакции в относительных единицах, значок / относится к исходному образцу катализатора

Состояние катализатора	Относительные значения параметров		
	E/E'	K_0/K_0'	K_{500}/K_{500}'
+ Се 0,5%	2,1	$6,4 \cdot 10^5$	110
+ Се 0,75%	2,5	$2,4 \cdot 10^8$	1436
Плазма в Ar	2,2	$1,43 \cdot 10^5$	16,8
Плазма в O ₂	2,4	$1,45 \cdot 10^5$	16,8
Плазма в H ₂	2,2	$2,2 \cdot 10^7$	140

Рост активности катализатора в присутствии атомов Се на поверхности меди можно объяснить следующим образом: потенциал ионизации атомов Се – 5,54 эВ, а атомов Cu – 7.73 эВ [112], поэтому при контакте атома церия с поверхностью частиц

меди происходит смещение электронной плотности от церия к меди, что вызывает образование новых центров катализа с пониженной активностью. Возможно также дополнительное формирование дефектов, участвующих в образовании активных центров вследствие внедрения атомов церия в приповерхностный объем меди, поскольку размер атома церия в 1,5 раза больше, чем атома меди [112]. Снижение промотирующего эффекта с увеличением доли церия до 1% можно объяснить тем, что часть церия внедряется в объем медной решетки, что приводит к уменьшению поверхностной электронной плотности, как показано в [40]. Специальный опыт показал, что после обработки катализатора, содержащего церий, плазмой тлеющего разряда в H_2 его активность падает: $K_{500}/K_{500}' = 3,8 \cdot 10^{-3}$ и $K_0/K_0' = 2,7 \cdot 10^{-5}$, при этом энергия активации уменьшается на 20 кДж/моль. Это означает, что под действием плазмы разрушаются многочисленные малоактивные центры и возникает очень небольшое число более активных центров.

3.1.7. Предполагаемая стадийная схема реакции

Из данных таблиц (3.3 - 3.4) видно, что в случае исходного образца порядок реакции $m = 0.82$, это значение сохраняется после обработки плазмой в O_2 , а после обработки плазмой тлеющего разряда в Ar и H_2 увеличивается до значений 1,5 – 1,8. После введения церия как до, так и после обработки этих образцов плазмой ВЧ- H_2 порядок реакции близок к первому (0,83-1,1).

Если считать, что изотерма адсорбции изопропилового спирта на активных центрах описывается уравнением Лэнгмюра, то для скорости реакции в предположении, что она протекает на поверхности

$$W = k_2\Theta = k_2Kp/(1+Kp) \sim k_2Kp \quad (3.6)$$

где Θ - степень покрытия поверхности спиртом, K - константа адсорбционного равновесия, k_2 – константа скорости реакции.

Уравнение (3.6) проверялось в координатах линейной формы $p/W - p$. На рис 3.7 эта зависимость в качестве примера показана для катализаторов: 1 – $Cu(5\%) \text{ масс}/SiO_2 + Ce(1\%) \text{ масс}$, 2 - $Cu(5\%) \text{ масс}/SiO_2 + \text{пл. тлеющего разряда в водороде}$. Из рис. 3.7 видно, что при добавке церия Θ описывается уравнением Лэнгмюра, а в

случае обработки в плазме тл.р. в H_2 Θ описывается уравнением Генри (поэтому порядок m в первом случае меньше 1, а во втором - близок к 1.)

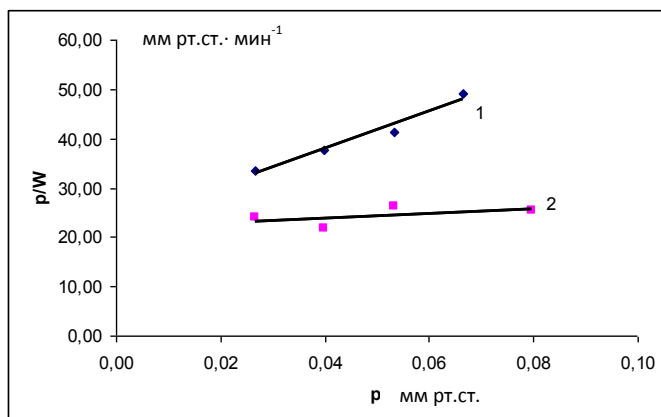


Рис. 3.7. Зависимость скорости реакции от давления при $T = 400K$ в координатах уравнения (3.6)

3.1.8. Оценка влияния модифицирующих факторов на схему реакции

В работе [26] экспериментально было установлено, что в состав активных центров медного катализатора дегидрирования изопропанола входит атом водорода. Квантово – химические расчеты в [113], выполненные в приближении V3LYP/LANL2MB, показали, что образование ацетона из изопропанола происходит с участием водорода, адсорбированного на поверхности меди. Если принять во внимание, что активный центр, содержащий атом H (ZH'), участвует в лимитирующей стадии реакции, то при обсуждении стадийной схемы реакции следует учитывать прочность связи атома H с поверхностью металла, которая включена в кажущуюся энергию активации. Для исходного образца ($Cu\ 5\% \text{ масс}/SiO_2$) и образцов, содержащих церий, порядок реакции близок к первому, и энергия активации после введения церия лежит в интервале 58 – 82 кДж/моль. В этом случае схему реакции можно представить в виде

1. $(CH_3)_2CHOH + Z \leftrightarrow (CH_3)_2CHOHZ$ – равновесная адсорбция, K -константа равновесия
2. $(CH_3)_2CHOHZ + ZH' \rightarrow Z + ZH + (CH_3)_2CO^{\Gamma} + H_2^{\Gamma}$ - образование ацетона и водорода, k_2 – константа скорости

$$W = k_2 K_p / (1 + K_p) \sim k_2 K_p \text{ (если } K_p \ll 1) \quad (3.7)$$

W – скорость реакции.

Графически стадию 2 можно представить в следующем виде:

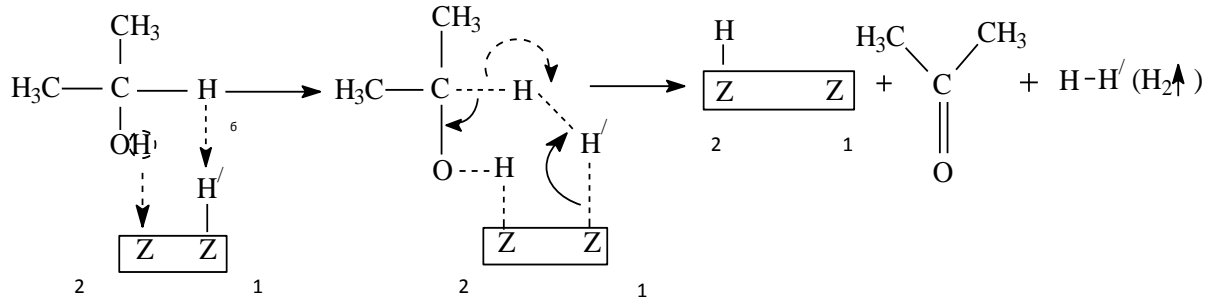
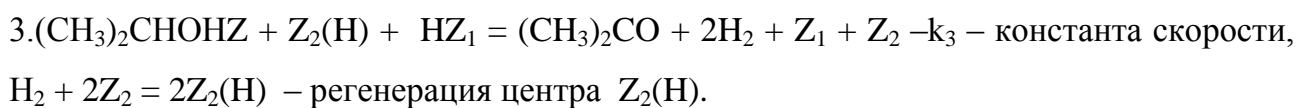
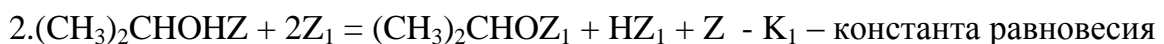


Схема реакции

Атом Н отрывается от гидроксильной группы и локализуется в позиции 2 на схеме, атом H_6 образует связь с атомом Н, локализованным в позиции 1 и десорбируется в виде молекулы H_2 . Одновременно в газовую фазу десорбируется молекула ацетона. Атом Н из позиции 2 переходит в позицию 1 [113].

Плазмохимические обработки исходного медного катализатора изменяли порядок m , его среднее значение – 1,5; энергия активации увеличивалась более резко (от 71 до 172 кДж/моль). Указанные изменения можно связать с изменением характеристик и количества структурных дефектов поверхности металла после указанных обработок. Это, в свою очередь, изменяло стадийную схему реакции. Можно предположить, что в этом случае появляется новая стадия – диссоциативная адсорбция молекулы изопропанола с образованием радикала $(CH_3)_2CHO - Z_1$. В этом случае получается схема из трех стадий



$\theta_{\text{пр}}$ – степень покрытия поверхности обратимо адсорбированным изопропанолом

$\Theta_{\text{пр}} = K_p / (1 + K_p)$, $\Theta_{HZ_1} = (K_{1p})^{0.5} / [1 + (K_{1p})^{0.5}]$ – степень покрытия центров Z_1

водородом (из стадии 2), $k_3' = k_3 Z_2(\text{H})$, где $Z_2(\text{H})$ – центр, включающий атом Н. Скорость реакции определяется стадией 3:

$$W = k_3' \Theta_{\text{пр}} \Theta_{\text{HZI}} = k_3' K_p (K_{1p})^{0.5} / (1 + K_p) [1 + (K_{1p})^{0.5}] \quad (3.8)$$

при малых K_p и K_{1p} по сравнению с единицей из (3.8) получаем

$$W = k_3' K K_{1p}^{0.5} p^{3/2} = k_{\text{экср}} p^{3/2} \quad (3.9)$$

Влияние указанных обработок можно объяснить увеличением энергии связи $Z_2 - \text{H}$. Это предположение согласуется результатами квантово-химических расчётов, выполненных в работе [114].

3.2. Дегидрирование изопропанола на никелевых катализаторах

В данном разделе представлены результаты исследования влияния добавок церия к катализатору 5 масс.%Ni/SiO₂ и его плазмохимических обработок на каталитическую активность в реакции дегидрирования изопропанола.

3.2.1. Влияние добавок церия на характеристики реакции в проточных условиях

Опыты в проточных условиях в случае исходного никелевого катализатора (Ni 2 мас. % /SiO₂) проводили в интервале 390–460 К, а в случае содержащего церий [(Ni 2 мас. % + 0.2 мас. %Ce)/SiO₂] – в интервале 330–393 К. Продуктами реакции были ацетон и водород, наблюдалось незначительное образование пропана, селективность по отношению к ацетону при всех температурах составляла 97–99%. В табл. 3.10 приведены значения глубины превращения изопропанола для обоих образцов катализатора.

Таблица 3.10 - Степени превращения изопропанола Y, % на Ni 2 мас.%/SiO₂ (I) и (Ni 2мас.% + Ce 0,2 мас.%) / SiO₂ (II)

T, K	Y, %	T, K	Y, %
(I)		(II)	
393	1.0	343	4.7
403	1.6	353	17.7
418	2.2	367	41.8
433	3.1	373	45.8
463	4.2	387	55.1
488	7.9	393	62.6

Видно, что степень превращения изопропанола в случае исходного катализатора Ni увеличивалась от 1 до 8%, а церий – содержащего катализатора Ni-Ce от 5 до 63%. Выход ацетона возрастал на порядок при введении церия во всем температурном диапазоне, при этом температура начала реакции снижалась на -40°K . Отсюда следует, что активность катализатора резко растет, если в катализаторе содержалось 10% церия по отношению к никелю.

На рис. 3.8 показаны зависимости выхода ацетона от температуры опыта для обоих образцов катализатора.

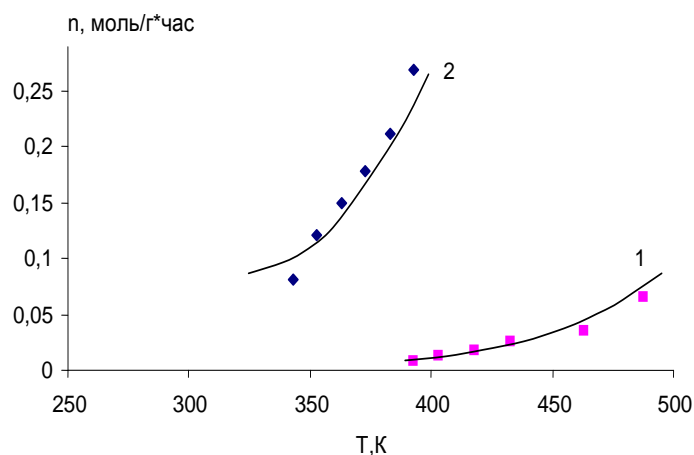


Рис. 3.8. Зависимость выхода ацетона от температуры 1-исходный катализатор 2% Ni мас./SiO₂, 2- (2% Ni + 0.2% мас. Ce /SiO₂)

На рис. 3.9 показана зависимость относительной величины $n_{\text{Ce}}/n_{\text{исх.}}$; видно, что выход в интервале 340-390K после введения церия многократно превышает выход в случае исходного образца. Те же данные в координатах уравнения Аррениуса представлены на рис. 3.10 и 3.11 из которых следует, что в присутствии церия энергия активации составляет 49,2 кДж/моль, а в случае исходного никеля 29 кДж/моль. Рост активности обусловлен увеличением предэкспоненты вследствие того, что после введения церия реакция протекает на менее активных, но более многочисленных активных центрах.

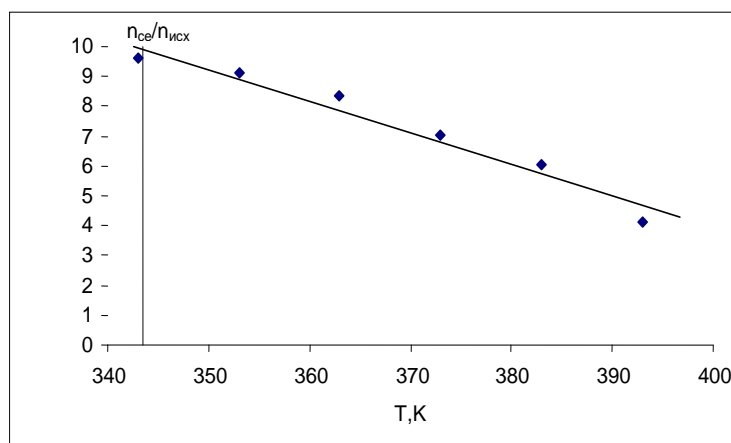


Рис. 3.9. Зависимость отношения n_{Ce}/n_{isx} от температуры

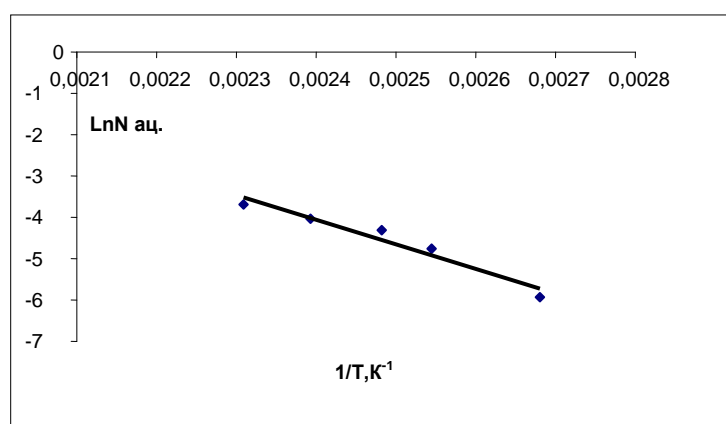


Рис. 3.10. Зависимость выхода ацетона от температуры в координатах уравнения Аррениуса для исходного никелевого катализатора

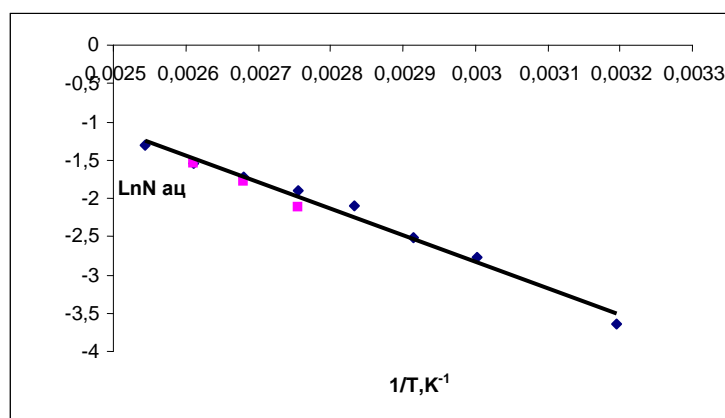


Рис. 3.11. Зависимость выхода ацетона от температуры в координатах уравнения Аррениуса для никелевого катализатора, содержащего Се

Следовательно, при введении церия происходит разрушение центров высокой активности и формирование большого числа центров со значительно более низкой активностью.

3.2.2. Кинетика реакции в статических условиях

Кинетику дегидрирования изопропанола на никелевом и никель-цериевом катализаторе в статических условиях изучали при температурах в интервале от 393 до 433 К. Зависимость начальной скорости реакции от начального давления изопропанола изучали в интервале начальных давлений спирта p_0 от $2 \cdot 10^{-2}$ до $6 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. при 403 К. Начальную скорость реакции (W_1) определяли по зависимости давления образующегося водорода от времени t , так же, как и в случае медного катализатора (см. 3.1).

Зависимость начальной скорости реакции W_1 от начального давления p_0 представляли в виде степенной зависимости

$$W_1 = k p_0^m \quad (3.10)$$

В логарифмической форме этого уравнения для обоих катализаторов были получены прямые линии, из наклона которых определяли порядки реакции – m . В табл. 3.11 приведены значения энергии активации E , логарифма предэкспоненты $\ln k_0$, константы скорости реакции при 500 К – k_{500} и порядка реакции – m .

Таблица 3.11 - Кинетические параметры реакции дегидрирования изопропанола на никелевом и церий-никелевом катализаторах

Образец	Ni 2% мас./SiO ₂	(Ni2%+0.2Ce)/SiO ₂
E , кДж/моль	28,6	59,2
$\ln k_0$	5,32	14,01
K_{500} мин ⁻¹ /г	1,06	3,97
m	0.87	1.05

Из данных, представленных в табл. 3.11, следует, что в присутствии церия в катализаторе происходит увеличение экспериментальной энергии активации вдвое и резкий рост предэкспоненты k_0 (~ в 6000 раз), выше 450 К константа скорости увеличивается в несколько раз. Сказанное означает, что введение церия в катализатор сопровождается образованием большого числа новых активных центров, обладающих более низкой активностью, чем центры исходного катализатора, поскольку реакция с их участием протекает с более высокой энергией активации.

На рис. 3.12 показана зависимость начальной скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса для никелевого и никель-цериевого катализатора (при $p^0 = 0.04$ мм рт. ст.).

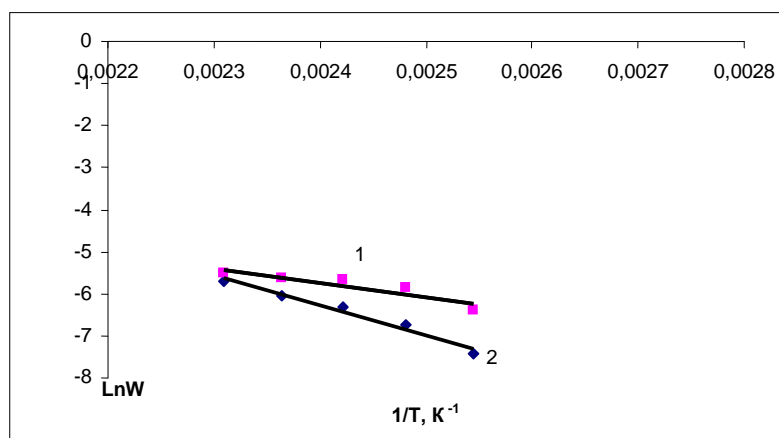


Рис. 3.12. Зависимость начальной скорости реакции от температуры в координатах $\text{Ln}W_1 - T^{-1}$, 1 - исходный катализатор Ni2% масс./SiO₂, 2.- (Ni2% + 0,2%Ce)/SiO₂

Результаты, полученные в проточных и статических условиях и отражающих влияние церия на активность катализатора, согласуются друг с другом, поскольку в обоих случаях рост активности связан с увеличением числа центров с низкой активностью.

3.2.3. Оценка состояния поверхности и размеров частиц никеля

3.2.3.1 РФЭС

Для суждения о возможных изменениях состава активных центров никелевого катализатора после введения церия был применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Обзорные спектры регистрировали для обоих образцов – исходного никелевого и содержащего церий. В поверхностном слое никелевого образца были обнаружены Ni, C, Si и O, а в том же слое образца, содержащего церий, кроме указанных элементов также Ce [109]. Сравнивали спектры РФЭС исходного образца и образца, содержащего церий, со спектром наночастиц никеля, локализованных на SiO₂ (коллоидный раствор в триметилаmine), полученным в работе [103].

Как видно из рис. 3.13, форма спектра Ni 2p образца №2 практически совпадает с формой спектра образца №1. В обоих образцах никель находился в окисленном состоянии – Ni^{+2} . Различие представленных спектров в высокоэнергетической области связано с присутствием Ce, для выделения спектра которого проведено вычитание спектра образца №1 из спектра образца №2.

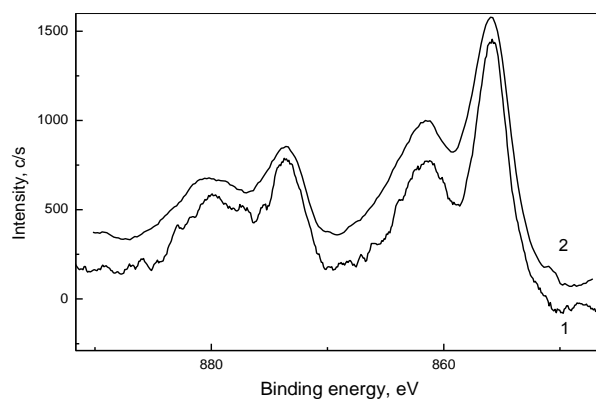


Рис. 3.13. Фотоэлектронные спектры Ni 2p образцов Ni/SiO₂: данная работа - 1 и [103] - 2

На рис. 3.14 показан фотоэлектронный спектр церия, полученный вычитанием спектра церий - никелевого катализатора из спектра исходного никелевого катализатора. Церий находится преимущественно в форме Ce^{+3} и небольшая доля в виде Ce^{+4} .

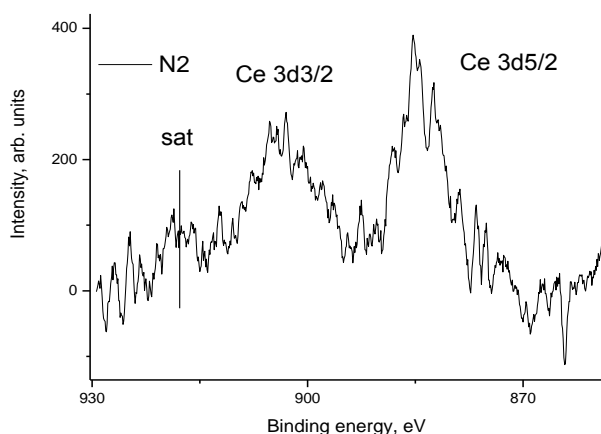


Рис. 3.14. Фотоэлектронный спектр Ce3d в церий-никелевом катализаторе: пики $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ относятся к Ce^{+3} , а sat (918эВ) – к Ce^{+4}

Содержание элементов в поверхностном слое катализаторов, выраженное в атомных %, оказалось различным в обоих образцах (табл.3.12).

Таблица 3.12 - Содержание элементов в поверхностном слое никелевого и церий-никелевого катализаторов в ат.%

Катализатор	Ni2% масс./SiO ₂	(Ni2% +0,2%Ce)/SiO ₂
Элемент	ат.%	ат.%
Ni 2p _{3/2}	2,04	1,25
C 1s	4,08	8,00
Si 2p	30,97	30,84
O 1s	62,85	59,87
Ce 3d _{5/2}	-	0,04

Из данных табл. 3.12 видно, что доля никеля в присутствии церия в поверхностном слое уменьшается, а доля углерода увеличивается; доля кислорода по отношению к кремнию уменьшается на 5%. Уменьшение доли никеля, возможно, связано с его диффузией в объем катализатора, а увеличение доли углерода – выходом из объема в поверхностный слой.

Положительное зарядение никеля и церия, которое регистрируется в спектрах РФЭС, в основном связано с контактом образцов с воздухом; в условиях катализа после восстановления в водороде и при контакте с водородом, образующемся в ходе реакции дегидрирования изопропанола, никель находится в основной в нейтральной форме и лишь небольшая его часть может заряжаться положительно за счет взаимодействия с кислородом подложки (SiO₂). О взаимодействии атомов металла с подложкой указывало появление дополнительных состояний O и Si с более высокой энергией связи при разложении спектров O1s и Si2p на компоненты. Вышеизложенное относится и к атомам церия, однако, поскольку ионизационный потенциал церия (5.47 эВ) меньше, чем никеля (7.635 эВ) [112], то при контакте атомов церия с никелем они должны приобретать положительный заряд вследствие смещения их электронов к никелю в условиях катализа. Этот эффект может оказаться причиной роста числа активных центров, за счет которого увеличивается активность церий-никелевого катализатора (табл. 3.11): в ходе синтеза катализатора при восстановлении смеси солей на поверхности частиц никеля локализуются ионы Ce⁺³, препятствующие росту размеров этих частиц, что увеличивает общую поверхность частиц никеля и вследствие этого число активных центров. Для проверки этого

предположения образцы никелевых катализаторов, содержащих и не содержащих церий исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа **Jeol 2100F**.

3.2.3.2. Оценка размеров частиц с помощью электронного микроскопа

На фото 3.1 в качестве примера показаны два образца изображений фрагментов никелевого и никель - цериевого катализаторов. Фото сверху - исходный образец, фото снизу - после добавления церия.

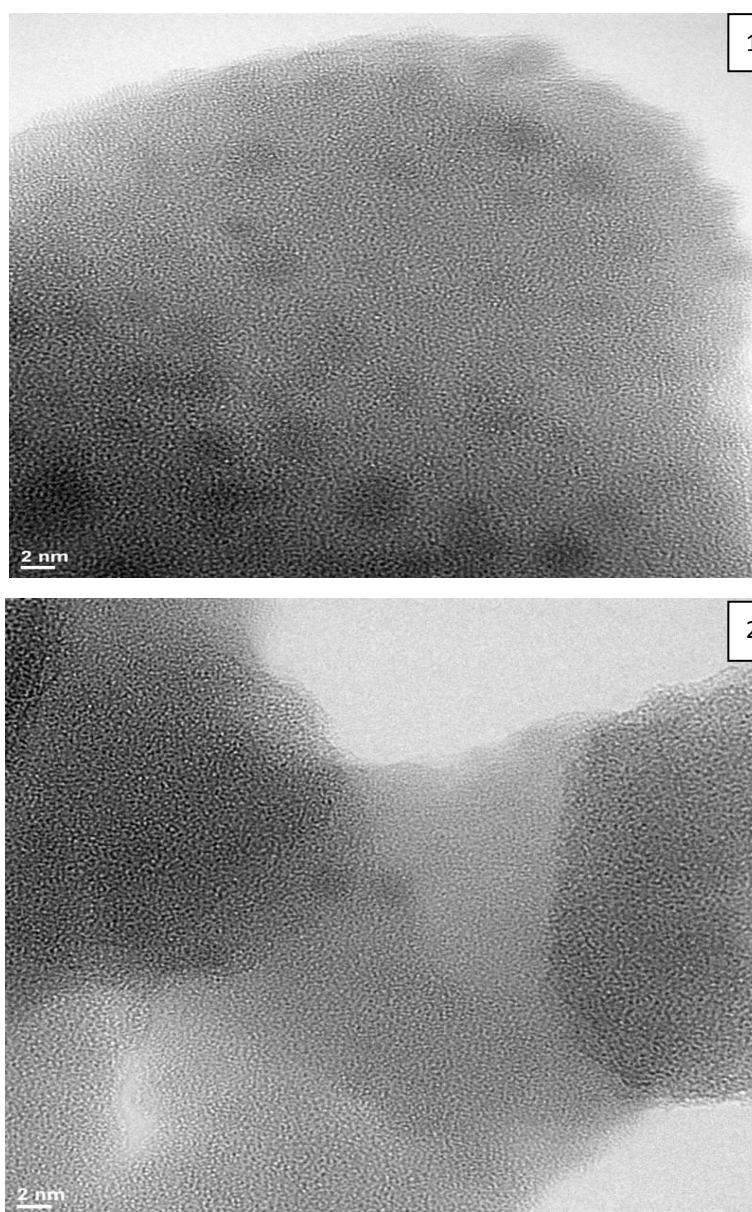


Фото 3.1. Фрагменты изображения никелевого и никель-цериевого катализаторов. 1-исходный образец, 2-образец, содержащий церий

Определяли распределение размеров частиц для никелевого катализатора по 166 частицам металла и для никель - цериевого по 73 частицам. На рис. 3.15а и 3.15б показано распределение частиц по размерам.

Из рис. 3.15а и 3.15б видно, что интервал значений диаметров частиц для никелевого катализатора: 1,5-4,25 нм, а наиболее вероятное значение – 3 нм. В случае никель – цериевого катализатора: интервал 1,3 – 3,4 нм, наиболее вероятное значение – 2,1 нм. Следовательно, диаметры никель – цериевых частиц в среднем уменьшены приблизительно в 1,5 раза.

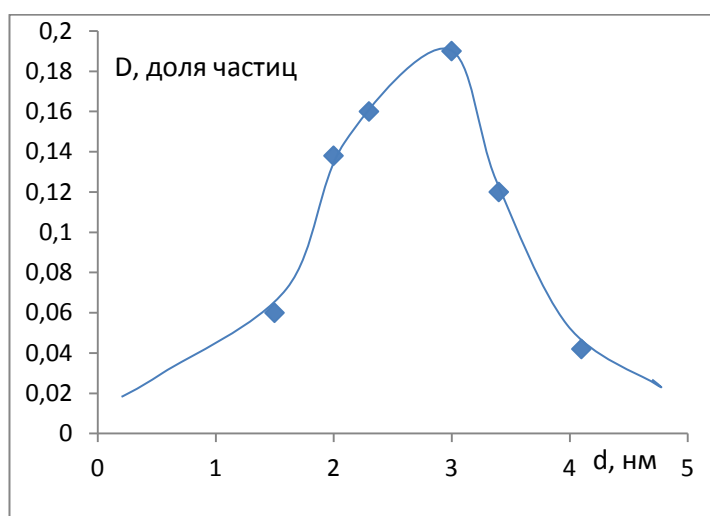


Рис. 3.15а. Кривые распределения числа частиц по размерам - Ni 2% мас./SiO₂

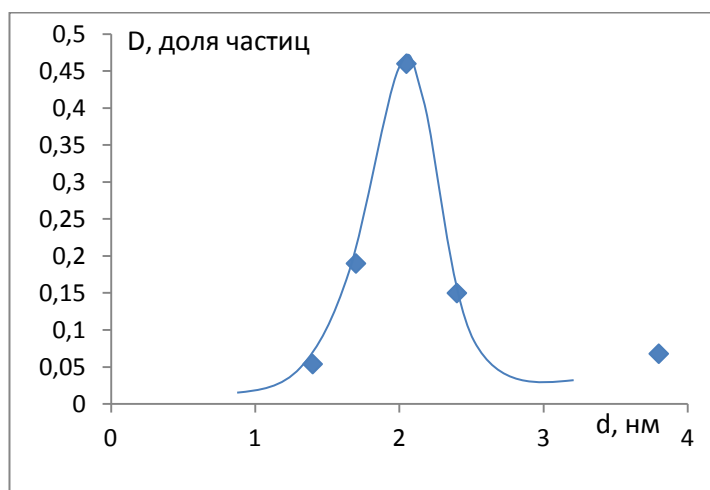


Рис. 3.15б. Кривые распределения числа частиц по размерам - (Ni2% +0,2%Ce)/SiO₂

Следовательно, в присутствии церия поверхность частиц металла увеличена в 1,5 раза. Этот результат сходен с результатами, полученными в разделе 3.1, в котором методом РФА было обнаружено, что введение церия в катализатор Cu 5% мас./SiO₂

вызывает диспергирование частиц Cu размером ~ 20 нм до рентгено-аморфного состояния. Не исключено также, что диспергированию никеля способствуют атомы углерода, доля которых увеличивается в присутствии церия.

Данные РФЭС и проведенные ранее квантово - химические расчеты позволяют оценить изменения в составе активных центров, возникающие в присутствии церия в катализаторе. В работе [113] методом функционала плотности в варианте B3LYP/ANL2MB был рассчитан тепловой эффект реакции, протекающей с участием кластеров Ni₅ и Ni₁₃ на основе грани (100) и показано, что образование ацетона из изопропанола протекает с экзотермическим эффектом, только если в состав активного центра входят атомы водорода.

С учетом данных табл. 3.12 активные центры *исходного никелевого катализатора* включают атомы никеля, углерода и атом водорода. Потенциал ионизации углерода (11.25 эВ) [115] выше, чем у никеля, поэтому при взаимодействии атома С с частицами Ni они преобретают положительный заряд, что проявляется в его активности и влияет на прочность связи H-Ni.

В случае *церий-никелевого катализатора* атомы углерода конкурируют с действием Се и поэтому результирующее влияние на заряд никеля ослабляется и в присутствии церия активность увеличивается менее резко, чем после плазмохимических обработок.

Для обоих катализаторов порядок реакции первый (табл. 3.11), по аналогии с медным катализатором [Раздел 3.1.8] это дает основание считать, что в лимитирующей стадии реакции участвует атом Н активного центра; и этим объясняется наблюдаемый рост энергии активации в присутствии церия. В обоих случаях, как и для медного катализатора, схему реакции можно представить в виде (I)

1. $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{Z} \leftrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOHZ}$ – равновесная адсорбция, K-константа равновесия

2. $(\text{CH}_3)_2\text{CHOHZ} + \text{ZH}' \rightarrow \text{Z} + \text{ZH} + (\text{CH}_3)_2\text{CO}^\Gamma + \text{H}_2^\Gamma$ - образование ацетона, k₂ – константа скорости

$$W = k_2 K_p / (1 + K_p) \sim k_2 K_p \text{ (если } K_p \ll 1)$$

W – скорость реакции.

Активный центр, содержащий атом (ZH') участвует в лимитирующей стадии реакции 2.

3.2.4. Влияние плазмохимических обработок на активность никелевого катализатора

В этом разделе изложены результаты изучения действия плазмохимических обработок (плазмой тлеющего разряда в H_2 , O_2 и Ar, а также высокочастотной плазмой в Ar и H_2) на активность исходного и церий - содержащего катализаторов. Кинетика реакции изучалась в статических условиях. Результаты исследования кинетических характеристик реакции в статических условиях, полученные после предварительных плазмохимических обработок представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 - Кинетические характеристики реакции дегидрирования изопропанола на никелевом катализаторе в различных условиях

Образец	E, кДж/моль	Ln k_0	K_{500} мин ⁻¹	K_{500} мин ⁻¹ /г	m
Исходный	28,6	5,32	0,212	1,06	0,87
Ar пл.тл.	43,0	12,4	7,94	79,4	1,59
ВЧ - Ar	38,1	11,6	11,36	56,8	1,62
Ce + ВЧ-Ar	38,6	6,90	0,097	1,51	1,27
ВЧ - (Ar +H ₂)	41,3	10,98	2,84	14,25	1,9
H ₂ пл.тл.	17,1	3,5	0,55	5,49	1,5
O ₂ пл.тл.	50,3	9,9	1,02	10,2	1,7

Из табл. 3.13 видно, что все способы плазмохимических обработок исходного катализатора многократно увеличивают константу скорости реакции (K_{500} мин⁻¹/г). В случае обработки катализатора, содержащего церий ВЧ-Ar плазмой константа скорости увеличивается незначительно (в 1,5 раза). Во всех случаях, за исключением действия плазмы тлеющего разряда в H_2 наблюдается увеличение энергии активации и предэкспоненты поэтому рост активности в этих случаях обусловлен ростом числа активных центров. В случае водородной плазмы тлеющего разряда энергия активации снижается, предэкспонента также снижается и поэтому, увеличение активности связано с образованием более активных центров, число которых уменьшается. Из таблицы также видно, что порядок реакций, близкий к первому для исходного образца и как показано выше, для образца содержащего церий после всех плазмохимических обработок увеличивается и составляет в среднем 1,6. Это даёт основание считать, что после плазмохимических обработок происходит такое изменение состояния поверхности, которое приводит к изменению механизма

реакции. Как и в случае медного катализатора порядок реакции на исходном образце, близкий к первому, можно объяснить протеканием реакции по схеме (1, с.66), а после плазмохимических обработок схемой (2), которая связана с образованием радикала $(\text{CH}_3)_2\text{CO-Z}_1$. Из таблицы также видно, что с точки зрения увеличения активности использование плазмы ВЧ – Ar применительно к катализатору, содержащего церий, нецелесообразно. В то время как последовательное действие аргоновой и водородной высокочастотной плазмы ((ВЧ - (Ar +H₂))) весьма существенно увеличивает активность за счёт роста предэкспоненты (числа активных центров).

3.2.4.1. Оценка состава поверхности никелевого катализатора методом РФЭС

Для оценки влияния плазмохимических обработок исходного катализатора аргоновой плазмой различного вида на состав их поверхности использовали метод РФЭС. В исходном образце и в образцах, обработанных плазмой тлеющего разряда в Ar и ВЧ(Ar)-плазмой обнаружены элементы Ni, C, O, Si. В табл.3.14 показано влияние обработок в аргоновых плазмах различного вида на состав поверхности, выраженный в (ат.%)

Таблица 3.14 - Состав поверхности катализаторов в ат.%

Катализатор	Ni2%	Ni2% +Ar пл.тл.	Ni2% + ВЧ – Ar	Ni2% ВЧ - (Ar +H ₂)
Элемент	ат.%	ат.%	ат.%	ат.%
C 1s	4,08	2,81	6,76	8,17
O 1s	62,85	65,20	60,99	61,03
Si 2p	30,47	26,88	31,03	26,9
Ni 2p _{3/2}	2,09	5,17	1,21	0,69

Из данных табл. 3.14 следует, что под влиянием Ar плазмы происходит изменение содержания углерода и никеля на поверхности катализатора. После обработки образца ВЧ(Ar) плазмой доля углерода увеличивается ~ на 60%, а после действия плазмы тлеющего разряда в Ar уменьшается ~ на 45% ; после последовательных действий ВЧ-Ar и ВЧ-H₂ плазмы содержание углерода увеличивается в 2 раза, а доля никеля падает в 3 раза. Разложение на компоненты пиков Si2p и O1s показало, что соотношение их интенсивностей после обработок в плазме тлеющего разряда в Ar, плазме ВЧ-Ar и после последовательной обработки плазмой ВЧ-Ar, ВЧ-H₂

изменяется. Указанные изменения проявлялись более резко для кислорода, входящего в состав подложки. Это означает, что плазмохимические обработки изменяют электронный профиль поверхности катализатора.

На рис.3.16а показано разложение пика C1s на компоненты. После обработки в ВЧ(Ar) плазме интенсивность компонента 1 увеличивается в 1,78 раз, компонента 2 в 3,14 раза и 3-в 2 раза в случае исходного катализатора и после ВЧ(Ar) (рис.3.16б). Обработка плазмой тлеющего разряда увеличивает интенсивность компонента 1 в 1,62раза, 2-2,46 раза, 3-в 1,93 раза (рис.3.16в).

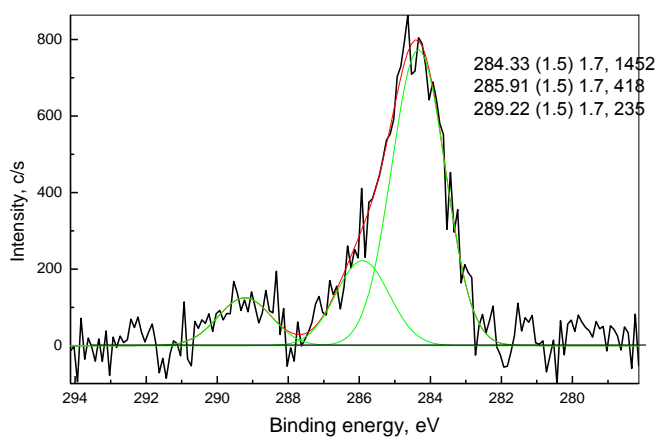


Рис. 3.16а. Исходный образец никелевого катализатора

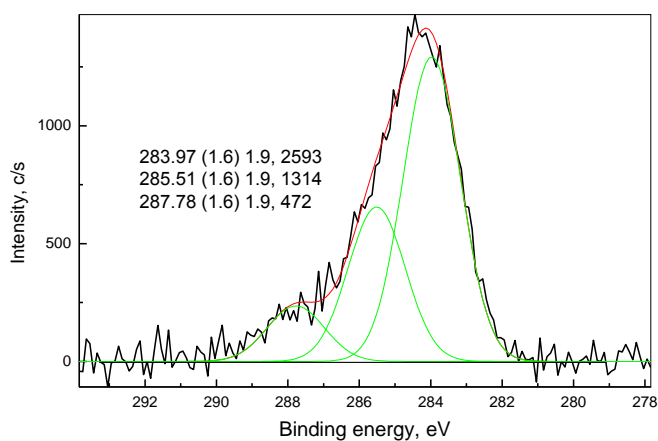


Рис. 3.16б. Никелевый катализатор после обработки катализатора плазмой ВЧ-Ar

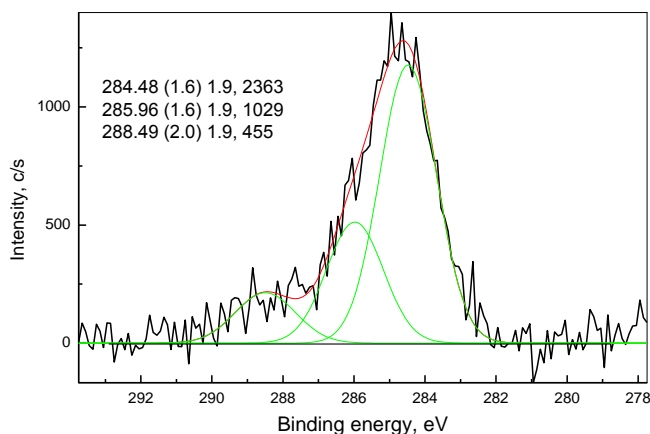


Рис. 3.16в. Никелевый катализатор после обработки плазмой тлеющего разряда в Ar. Компонент 289,2 эВ сместился до 287,28 (из менее окисленной формы в более окисленную). По - видимому эта форма в наибольшей степени влияет на активность катализатора вследствие того, что она входит в состав активного центра. В случае исходного катализатора и после обработки ВЧ(Ar) плазмой сохраняется стехиометрическое отношение $O/Si = 2.01$, а после действия плазмы тлеющего разряда в Ar это отношение увеличивается и становится равным 2,42.

На рис. 3.17 показан спектр катализатора, обработанный плазмой ВЧ(Ar).

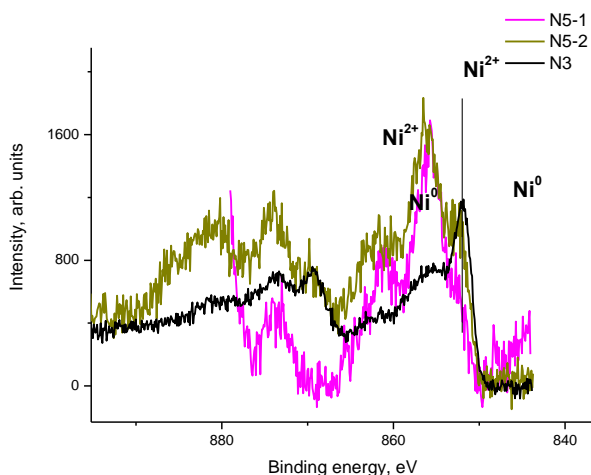


Рис. 3.17. Формы никеля до и после обработок в аргоновых плазмах

Видно, что после обработки плазмой ВЧ(Ar) появляется нейтральная форма Ni^0 .

Обработка плазмой тлеющего разряда в Ar приводит к образованию состояния Ni^+ , доля которой составляет 20%, а доля Ni^{2+} – 75%. Восстановительная активность

ВЧ(Ar) плазмы выше, чем плазмы тлеющего разряда, возможно, потому, что она содержит больше электронов, чем плазма тлеющего разряда. Следует отметить, что в условиях реакции катализатор находится в атмосфере водорода и поэтому, содержание положительно заряженных форм никеля будет ниже, чем при регистрации РФЭ – спектра, поскольку при этом образцы находятся в контакте с кислородом атмосферы. Присутствие некоторого количества Ni^{2+} и Ni^{+} связано со взаимодействием металла с кислородом подложки, которая изменяется под действием плазмы обоих видов, на это указывает изменение отношения интенсивностей компонентов, которые составляют сигнал кислорода O1s (532,48эВ, 534эВ и 530,38эВ). Уменьшение содержания никеля в поверхностном слое, рост доли углерода и появление нейтральной формы никеля после обработки ВЧ(Ar) плазмой, позволяет заключить, что это связано с появлением многочисленных новых центров в состав которых входит углерод с энергией связи 285,9эВ. Несколько другой состав активного центра образуется после обработки ВЧ(Ar), в этом случае, вследствие некоторого избытка кислорода, поскольку ($O/Si \approx 2.5$) восстановление протекает не до нейтральной формы, а до Ni^{+} и содержание никеля в поверхностном слое возрастает в 2,5раза, а доля углерода падает. В обоих случаях в состав активного центра входит: Ni, C, H, состав и структура которого зависит от вида используемой плазмы, что и проявляется в различии значений кинетических параметров.

Влияние изменения состава поверхности на каталитическую активность можно объяснить следующим образом: наиболее высокая активность наблюдаемая после плазмы тлеющего разряда в Ar связана с двукратным увеличением доли никеля на поверхности и снижением доли углерода при этом формируются центры в состав которых входит частично восстановленный никель и активная форма углерода, а также уменьшение количества той формы углерода, которая блокирует активные центры. Несколько меньшая активность после обработки ВЧ-Ar плазмы сопровождается существенным снижением (на 80% доли никеля) и увеличением доли углерода в 1,6 раза. В этом случае сохраняется достаточно высокая доля активного углерода входящего в состав активного центра, это сопровождается некоторым уменьшением энергии активации по сравнению с предыдущим случаем с 43 до 38,1 кДж/моль. Уменьшение константы скорости в 5,6 раза после обработки ВЧ плазмами в Ar и H_2 по сравнению с действием плазмы тлеющего разряда можно связать с

резким в 3 раза уменьшением доли никеля в поверхностном слое, которое, однако, компенсируется участием активного углерода в формировании активного центра, поскольку содержание углерода на поверхности в этом случае возрастает в 2 раза по сравнению с исходным образцом. В результате разложения спектра углерода C1S на компоненты, оказалось, что каталитическая активность (константа K_{500}) коррелирует с долей формы углерода с энергией связи 285,5-285,88 эВ. Каталитическая активность растёт с увеличением доли этой формы. Это даёт основание считать, что данная форма углерода входит в состав каталитически активного центра.

Таким образом, как и в случае медного катализатора плазмохимические обработки никелевого катализатора увеличивают его каталитическую активность вследствие формирования многочисленных центров низкой активности. В обоих случаях в состав этих центров входят атомы некоторых форм углерода и атом водорода. В присутствии церия, как и в случае медного катализатора, происходит диспергирование частиц никеля и увеличение площади поверхности металла. В случае никеля плазмохимические обработки более эффективны, чем добавки церия. Тлеющий разряд в аргоне сопровождается появлением нейтральных атомов никеля, которые с наряду с положительно заряженными атомами могут входить в состав активных центров.

3.3. Дегидрирование изопропанола на кобальтовом катализаторе

В данном разделе описаны результаты изучения дегидрирования изопропанола на катализаторе Co5% масс./ SiO₂. На примере кобальтового катализатора помимо добавок церия проверяли влияние на каталитическую активность добавок калия и гафния. Характеристики исходного образца сравнивали с образцами, которые содержали добавки церия, калия и гафния: (Co 5% + Ce 0,5%) масс./SiO₂, (Co 5% + K 0,5%) масс./SiO₂ и (Co5% + Hf 0,5%) масс./SiO₂. В качестве носителя использовали силихром С-80 с удельной поверхностью 80 м²/г. Образцы катализаторов получали пропиткой силикагеля хлоридами металлов, в условиях, описанных ранее в разделе 3.1. Определяли влияние указанных промотирующих добавок на каталитическую активность в реакции дегидрирования изопропанола, а также зависимость активности от предварительных обработок исходного образца плазмой тлеющего разряда в O₂,

H_2 , Ar и высокочастотными разрядами в H_2 и Ar. Состояние поверхности катализаторов изучалось с помощью методов РФА и РФЭС.

3.3.1. Влияние промотирующих добавок на каталитическую активность кобальтового катализатора

Опыты в проточных условиях проводили в интервале температур 563-633К. Глубина превращения для исходного кобальтового катализатора и катализаторов состава (Co 5% + Ce 0,5%) масс./SiO₂ и (Co 5% + K 0,5%) масс./SiO₂ представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 - Зависимость конверсии изопропанола от температуры

Co 5% масс./SiO ₂		(Co 5% + Ce 0,5%) масс./SiO ₂		(Co 5% + K 0,5%) масс./SiO ₂	
T, К	Y%	T, К	Y%	T, К	Y%
593	5,8	573	13,5	603	21,6
603	11,9	583	24,3	613	41,1
613	20,1	593	53,4	623	62,1
623	35,8	603	68,2	633	75,8
633	64,2	-	-	-	-

Видно, что глубина превращения изопропанола достигает 60-80%. Наряду с ацетоном наблюдалось образование небольшого количества пропана, во всём температурном интервале в случае исходного катализатора и катализатора, содержащего церий, селективность составляла 95-97%, а в случае образца, содержащего калий 91-95%.

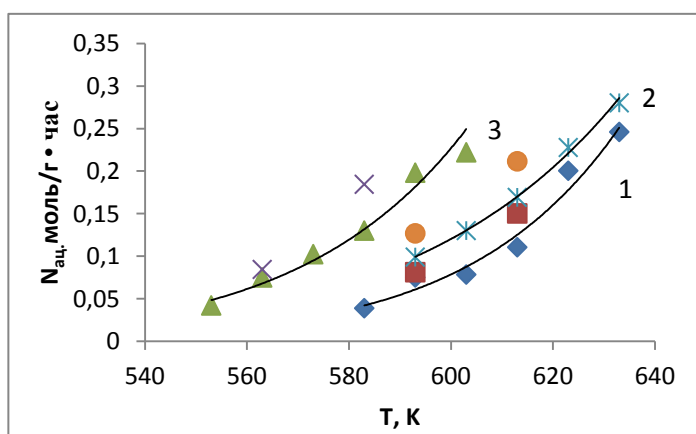


Рис. 3.18. Зависимость выхода ацетона от температуры. 1- Co 5% масс./SiO₂, 2- (Co 5% + K 0,5%) масс./SiO₂, 3-(Co 5% + Ce 0,5%) масс./SiO₂

На рис.3.18 показаны зависимости выхода ацетона от температуры для всех указанных образцов катализаторов, а на рис.3.19 те же результаты представлены в координатах уравнения Аррениуса.

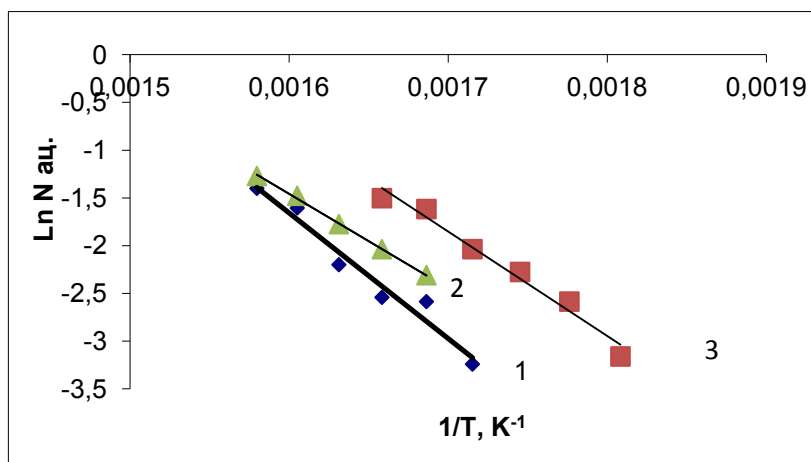


Рис. 3.19. Зависимость выхода ацетона от температуры в координатах уравнения Аррениуса. 1- Co 5% масс./SiO₂, 2- (Co 5% + K 0,5%) масс./SiO₂, 3-(Co 5% + Ce 0,5%) масс./SiO₂.

Приведённые результаты свидетельствуют о том, что введение церия увеличивает активность катализатора за счёт снижения экспериментальной энергии активации от 109,3 до 90 кДж/моль при некотором уменьшении предэкспоненты. Добавка калия сопровождается снижением энергии активации до 82,3 кДж/моль, что также вызывает рост активности. В обоих случаях промотирующие добавки способствуют формированию более активных, но менее многочисленных активных центров.

Опыты в статических условиях проводили в интервале температур 493-523К при исходных давлениях изопропанола от $2,7 \times 10^{-2}$ до 8×10^{-2} мм рт.ст. Обработка кинетических данных проводилась так же, как это описано в случае никелевого катализатора. На рис.3.20 представлена температурная зависимость начальной скорости реакции для исходного образца Co5%/SiO₂ и образца, содержащего церий (Co5% + Ce0,5%) масс./SiO₂ при $p = 4,0 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. в координатах уравнения Аррениуса

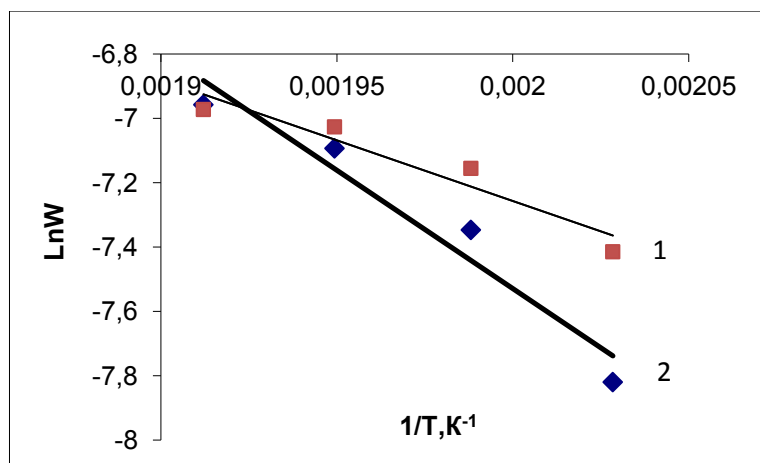


Рис. 3.20. Зависимость скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса. 1- Co5%/SiO₂, 2- (Co5% + Ce0,5%)масс./SiO₂

Порядок реакции m по изопропанолу определяли по зависимости начальной скорости W от начального давления изопропанола P_0 по уравнению: $W=kr^m$;

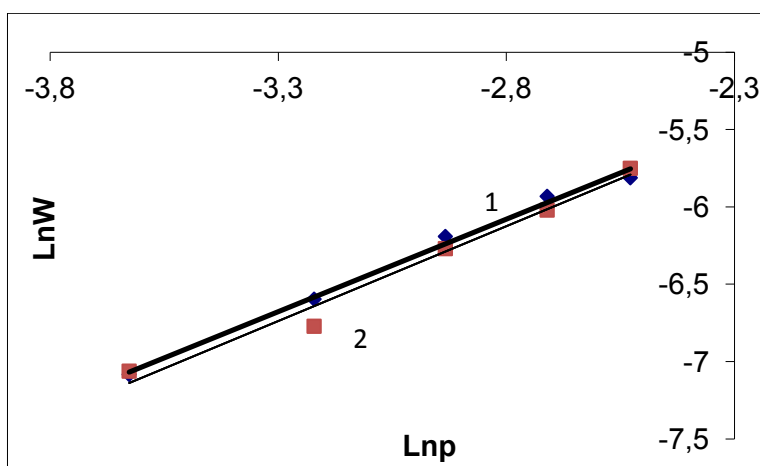


Рис. 3.21. Зависимость начальной скорости W от начального давления P_0 в логарифмических координатах. 1- Co5%/SiO₂, 2- (Co5% + Ce0,5%)масс./SiO₂

В обоих случаях порядок реакции равен $m=1,2$. В статических условиях изучалась также реакция дегидрирования изопропанола на катализаторе, содержащем гафний.

В таблице 3.16 представлены кинетические характеристики для исходного катализатора и для катализаторов состава: Co5%/SiO₂, (Co5% + Ce 0,5%)масс/SiO₂, (Co5% + Hf 0,5%)масс/SiO₂, (Co5% + K 0,5%)масс/SiO₂). Из таблицы 3.16 видно, что добавка гафния не оказывает влияния на значение предэкспоненты K_0 и энергии активации и поэтому каталитическая активность не изменяется ($K_{500} \text{ мин}^{-1}$) остаётся постоянной.

Таблица 3.16 - Значения экспериментальной энергии активации, логарифма предэкспоненты K_0 , константы скорости реакции K_{500} и порядка m

Образец	Co5%/SiO ₂	(Co5% + K 0,5%)масс/SiO ₂	(Co5% + Ce 0,5%)масс/SiO ₂	(Co5% + Hf 0,5%)масс/SiO ₂
E, кДж/моль	31,3	94,5	42,6	31,1
LnK ₀	11,4	39,7	16,52	11,6
K ₅₀₀ , мин ⁻¹	62,8	2,4•10 ⁴	828,8	62,7
m	1,2	0,6	1,2	1,4

В присутствии церия, несмотря на увеличение энергии активации за счёт существенного роста предэкспоненты, константа скорости увеличивается в 13 раз, трёхкратное увеличение энергии активации в присутствии калия компенсировано резким увеличением предэкспоненты, что в конечном счёте увеличивает константу скорости на 3 порядка. При сравнении этих данных с результатами, полученными в проточных условиях, наблюдалось увеличение активности в обоих случаях в присутствии добавок церия и калия. Однако, в проточных условиях рост активности происходил за счёт создания более активных центров в результате промотирующего действия церия и калия при сравнительно незначительном изменении числа активных центров. В статических условиях в присутствии Се и К реакция протекала на гораздо менее активных центрах, число которых резко увеличивалось. Следовательно, как исходный образец катализатора, так и его модифицированными добавками образцы, обладают широким спектром неоднородности центров по их каталитической активности. Степень этой неоднородности в значительной степени зависит от промотирующих добавок Се и К, что проявляется в особенностях протекания реакции в проточных и статических условиях. После добавки К порядок реакции уменьшается от 1,2 до значения 0,6, что указывает на изменение механизма реакции.

3.3.2. Влияние плазмохимических обработок на каталитическую активность кобальтового катализатора

Опыты в проточных условиях проводили в интервале температур 553-650К. Глубина превращения для исходного кобальтового катализатора (Co 5%масс./SiO₂) и того же катализатора, подвергнувшегося обработке плазмой тлеющего разряда в O₂, Ar,

а также в ВЧ-Н₂ плазмой, представлены в таблице 3.17. Глубина превращения изопропанола достигает 60-80%.

Таблица 3.17 - Зависимость конверсии изопропанола от температуры

Со 5% масс./SiO ₂		Со 5% + O ₂ пл. тл.		Со 5% + Ar пл. тл.		Со 5% + ВЧ-Н ₂	
T, K	Y%	T, K	Y%	T, K	Y%	T, K	Y%
593	5,8	573	16,9	583	2,2	563	3,7
603	11,9	583	48,8	603	16,7	573	8,9
613	20,1	593	66,2	623	34,2	583	24,4
623	35,8	603	82,5	643	69,3	593	53,3
633	64,2	-	-	-	-	603	69,6

Наряду с ацетоном наблюдалось образование небольшого количества пропана. Селективность составляла 95-97%. На рис.3.22 показаны зависимости выхода ацетона от температуры для всех указанных образцов катализаторов. На рис.3.23 те же результаты представлены в координатах уравнения Аррениуса.

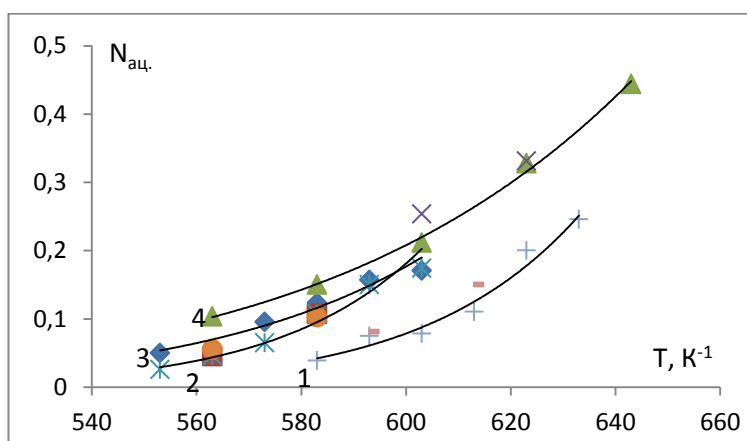


Рис. 3.22. Зависимость выхода ацетона от температуры для 1-Со 5% масс./SiO₂, 2-Со 5% + ВЧ-Н₂, 3-Со 5% + O₂ пл. тл., 4-Со 5% + Ar пл. тл.

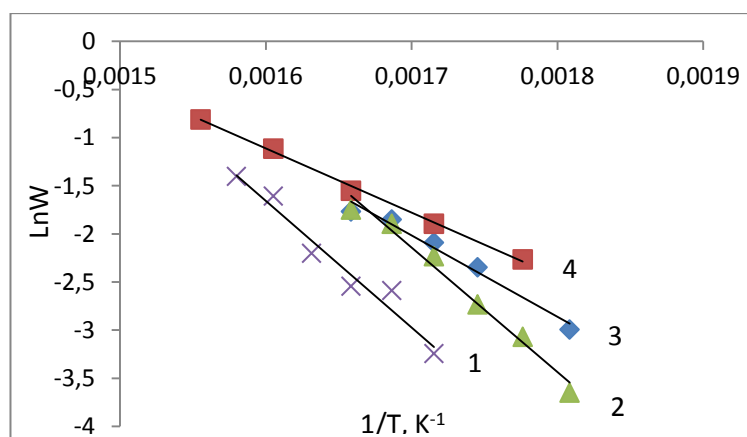


Рис. 3.23 Зависимость выхода ацетона от температуры в координатах уравнения Аррениуса для 1-Со 5% масс./SiO₂, 2-Со 5% + ВЧ-Н₂, 3-Со 5% + O₂ пл. тл., 4-Со 5% + Ar пл. тл.

Таблица 3.18 - Параметры уравнения Аррениуса по данным рис. 3.23

Состав	Со 5% масс./SiO ₂	Со 5% + O ₂ пл. тл.	Со 5% + Ar пл. тл.	Со 5% + ВЧ- H ₂
E, кДж/моль	109,3	70,0	55,4	107,5
LnN ₀	19,4	12,3	9,56	19,8
N ₅₀₀ · 10 ⁻⁴ мкмоль/Г·час	1,7	13,6	250	25

Из приведённых данных видно, что после всех плазмохимических обработок активность кобальтового катализатора возрастает. Наибольший эффект достигается после обработки высокочастотной плазмой в аргоне вследствие образования центров с повышенной активностью; в меньшей степени рост активности по той же причине наблюдается после обработки плазмой тлеющего разряда в O₂. Высокочастотная плазма незначительно увеличивает активность, поскольку параметры, представленные в табл. 3.18 изменяются незначительно.

Опыты в статических условиях проводили в интервале температур 483-543К. На рис.3.24 представлены температурная зависимость начальной скорости реакции для исходного образца Co5%/SiO₂ и образцов, подвергавшихся обработке плазмой тлеющего разряда в Ar, O₂, а также в высокочастотной плазме в водороде. Эта зависимость представлена в координатах уравнения Аррениуса. Во всех опытах исходное давление изопропанола P₀= 0,04 мм рт.ст.

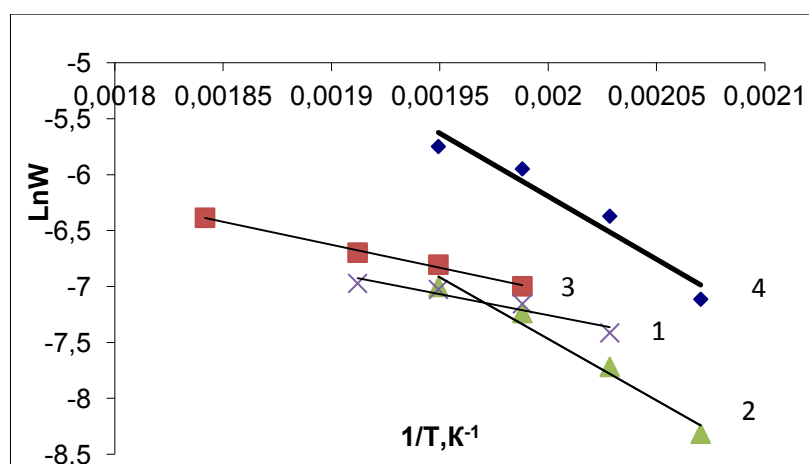


Рис. 3.24. Зависимость скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса. 1- Co5%/SiO₂ исходный образец, 2-образец после обработки плазмой в O₂, 3- после обработки в аргонной плазме, 4- образец после обработки в плазме ВЧ-H₂

Порядок реакции m по изопропанолу определяли по зависимости начальной скорости W от начального давления изопропанола P_0 по уравнению: $W=kr^m$;

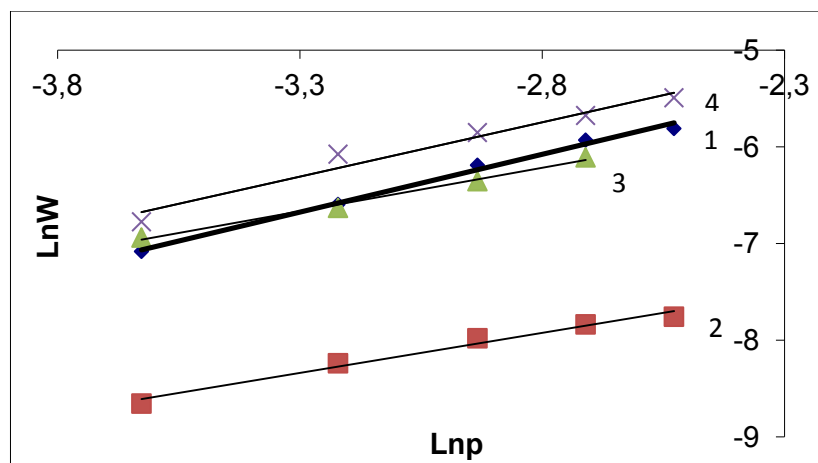


Рис. 3.25. Зависимость начальной скорости W от начального давления P в логарифмических координатах. 1- Co5%/SiO₂ исходный образец, 2-образец после обработки плазмой в O₂, 3-после обработки в аргоновой плазме, 4-образец после обработки в плазме ВЧ-H₂

В табл. 3.19 представлены значения экспериментальной энергии активации E , логарифма предэкспоненты $\text{Ln}K_0$ и константы скорости при 500K - K_{500} , а также порядка реакции m . Все плазмохимические обработки увеличивают активность. Наиболее резкое увеличение активности за счёт роста предэкспоненты наблюдается при обработке катализатора кислородной плазмой тлеющего разряда и высокочастотной плазмой в водороде.

Таблица 3.19 - Зависимость кинетических параметров кобальтового катализатора от плазмохимических обработок

Образец	Co 5% масс./SiO ₂	Co 5% + O ₂ пл. тл.	Co 5% + Ar пл. тл.	Co 5% + ВЧ- H ₂
E , кДж/моль	31,4	91,3	38,6	93,5
$\text{Ln}K_0$	11,7	41,3	14,77	42,4
K_{500} , мин ⁻¹	61,6	$2,6 \cdot 10^8$	230	$4,5 \cdot 10^8$
m	1,2	0,83	0,9	1,1

Этот эффект связан с появлением очень большого числа малоактивных центров (91,3 и 93,5 кДж/моль) по сравнению с 31,4 кДж/моль для исходного образца. Действие Ar плазмы очень в слабой степени меняет энергию активации, однако, вследствие роста числа активных центров константа скорости увеличивается в 3,7 раза.

Сопоставление результатов, полученных в проточных и статических условиях, показывают, что действие плазмы, как и действие промотирующих добавок не

одинаковым образом зависят от условий. Промотирующие добавки в проточных условиях вызывают рост активности за счёт снижения энергии активации, а в статических условиях, напротив, рост активности обусловлен формированием очень большого числа малоактивных центров.

Для суждения о возможных причинах, определяющих указанное изменение активности, были изучены изменения состояния поверхности катализатора после плазмохимических обработок методом РФЭС и РФА.

3.3.3. Оценка состояния поверхности методами РФЭС и РФА

Спектры РФЭС. В составе поверхностного слоя исходного образца, а также образцов, обработанных аргоновой, кислородной, и высокочастотной плазмой в H_2 , и содержащей церий, были обнаружены Si, O, C, Co, Ce в различных зарядовых состояниях и атомных соотношениях. В табл. 3.20 приведен состав поверхностного слоя до и после модифицирования катализатора. Из табл.3.20 следует, что плазмохимические обработки катализатора и добавка церия довольно резко изменяют состав поверхности катализатора, что существенно изменяет распределение активных центров по их составу, структуре и активности. (В исходном образце, в образце, содержащем церий и обработанном аргоновой плазмой обнаружено присутствие хлора).

Таблица 3.20 - Состав поверхностного слоя до и после модифицирования катализатора $Co5\%_{mac}/SiO_2$ в ат.%

Состояние образца	Co2p	O1s	Si2s	C1s	Ce3d
Исходный	0.71	56.01	32.0	9.32	-
O ₂ пл.тл.р.	0.42	52.32	26.91	20.35	-
ВЧ –H ₂ пл.	0.56	59.78	32.80	6.86	-
Ar пл.т.р.	0.27	52.64	28.73	15.4	-
+ Ce	1.89	57.07	31.17	7.16	0.2

Из данных таблиц 3.16 и 3.17 видно, что после модифицирующего действия плазмы и добавки церия происходит такое изменение состояние поверхности, при котором различным образом проявляется роль малочисленных центров с высокой активностью (низкие значения энергии активации) и многочисленные центры с низкой активностью (высокие значения энергии активации). В проточных условиях

преобладают центры первого типа, а второго - в статических условиях. Во всех состояниях энергия связи пика $\text{Co } 2p_{3/2}$, равная 782,5 эВ, соответствует Co^{+2} и не изменяется после всех форм модификации, в условиях катализа в присутствии водорода он может находиться в нейтральной форме. Из табл. 3.20 следует, что при всех обработках его содержание понижается за счет диффузии в объем. После всех видов модификации поверхности отношение O/Si растет, что отражает взаимодействие металла с подложкой и может влиять на активность. После обработки катализатора кислородной плазмой общее содержание углерода на поверхности увеличилось в 2,2 раза, а после обработки аргоновой плазмой в 1,7 раза.

На рис. 3.26а и 3.26б показано разложение спектра $\text{C } 1s$ на компоненты для исходного образца и для образца после обработки O_2 – плазмой.

Видно, что содержание большинства форм углерода уменьшилось после обработки плазмой, а доля формы с энергией связи 282,1 эВ увеличилась более, чем в 3 раза. Аналогичный рост доли указанной формы углерода происходил и после обработки образца в аргоновой плазме. После обработки катализатора плазмой ВЧ- H_2 общее содержание углерода уменьшалось на 27%, но доля «фоновой формы» (282,5 эВ), как показывает разложение пика на компоненты, увеличивалась на 23%.

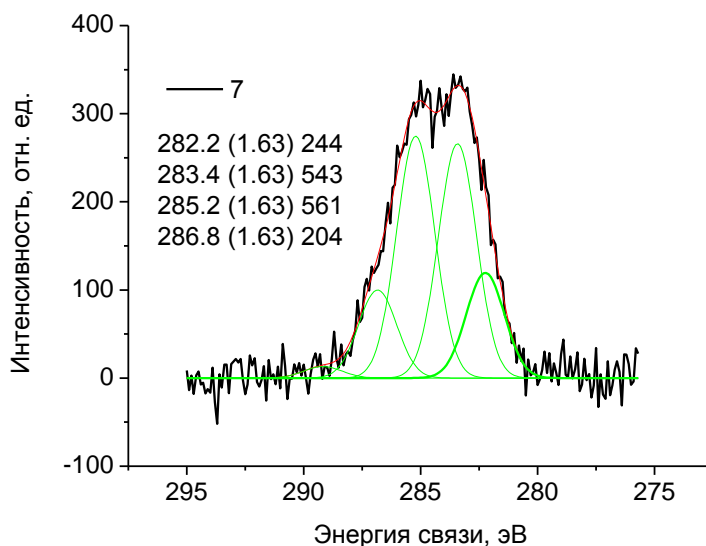


Рис. 3.26а. Разложение фотоэлектронного спектра $\text{C } 1s$ исходного образца. Столбец 1- энергия связи, 2-ПШПВ (полуширина пика), 3-интенсивность пика

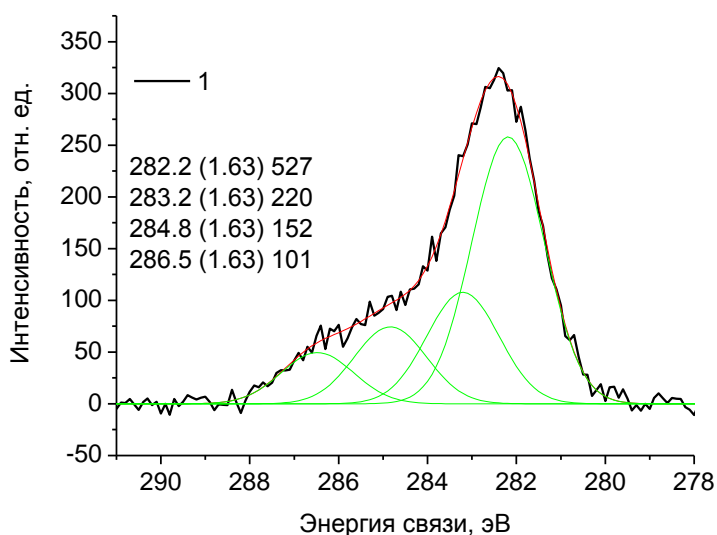


Рис. 3.266. Разложение фотоэлектронного спектра C1s после обработки образца в кислородной плазме. Столбец 1-энергия связи, 2-ПШПВ (полуширина пика), 3-интенсивность пика

В этом случае значения энергии активации в проточных условиях проведения опыта изменяются незначительно (табл. 3.18), а предэкспонента несколько увеличивается.

Обнаруженные изменения состояния углерода в поверхностном слое катализатора позволяют предположить, что рост активности под влиянием плазмохимических обработок связан с участием углерода в формировании новых активных центров: в состав центров высокой активности входит углерод, энергия связи пика C1s которого равна 282,1 эВ.

Из табл. 3.20 видно, что введение Се в катализатор в 2,7 раза увеличивает содержание кобальта, отношение $Se/Co = 0,105$ близко к его содержанию в объеме. Потенциал ионизации атомов Со – 7,87 эВ, а атомов Се – 5,97 эВ [112], поэтому при контакте атомов церия с частицами кобальта за счет смещения электронов положительный заряд кобальта уменьшается, оба фактора могут вызывать рост активности. Содержание углерода C1s уменьшается на 30%. Из разложения пика C1s на компоненты (рис. 3.27) видно появление нового компонента с энергией связи 279,7 эВ, являющегося отражением дифференциальной зарядки поверхности, связанной с появлением новой формы углерода. Возможно эта форма также входит в состав многочисленных малоактивных центров катализа.

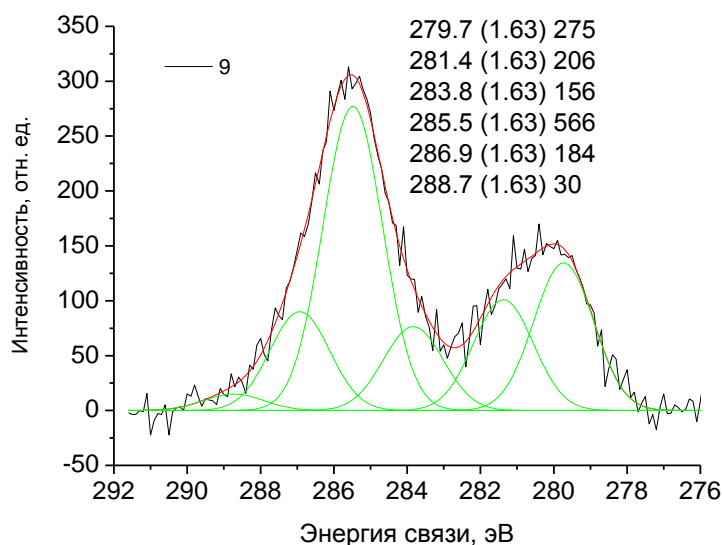


Рис. 3.27. Разложение фотоэлектронного спектра C 1s образца содержащего церий. Столбец 1-энергия связи, 2-ПШПВ (полуширина пика), 3-интенсивность пика

С помощью метода *PФА* определяли параметры кристаллической решетки и микроструктуры частиц. Средний диаметр частиц и микронапряжения ε определяли по методам [107] и [108], как было описано ранее в работе [111]. Определяли также объемы частиц v , рассчитанные как цилиндры, средние значения числа частиц на 1 г. катализатора n , поверхность частиц S на 1 г. катализатора. Из табл. 3.21 видно, что параметры кристаллической решетки Co a , c , V_0 и межплоскостные расстояния d_{hkl} практически не изменяются после обработки исходного образца в плазме ВЧ-Н₂, однако значимые изменения этих величин происходят в присутствии церия.

Таблица 3.21 - Структурные характеристики частиц кобальта в исходном катализаторе Co5%мас./SiO₂, после обработки плазмой ВЧ-Н₂ и после добавки церия

Co5%мас./SiO ₂	Co5%мас./SiO ₂ + ВЧ-Н ₂	Co(5% +Ce0,5)/SiO ₂
$a = 2.515 \pm 0.001 \text{ \AA}$	$a = 2.514 \pm 0.001 \text{ \AA}$	$a = 2.525 \pm 0.001 \text{ \AA}$
$c = 4.078 \pm 0.001 \text{ \AA}$	$c = 4.079 \pm 0.001 \text{ \AA}$	$c = 4.067 \pm 0.001 \text{ \AA}$
$V_0 = 22.34 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$	$V_0 = 22.33 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$	$V_0 = 22.46 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$
$d_{002} = 2.039 \text{ \AA}$ $d_{101} = 1.921 \text{ \AA}$	$d_{002} = 2.040 \text{ \AA}$ $d_{101} = 1.921 \text{ \AA}$	$d_{002} = 2.033 \text{ \AA}$ $d_{101} = 1.926 \text{ \AA}$
$D_{002} = 236 \text{ \AA}$ $D_{101} = 118 \text{ \AA}$	$D_{002} = 262 \text{ \AA}$ $D_{101} = 155 \text{ \AA}$	$D_{002} = 942 \text{ \AA}$ $D_{101} = 114 \text{ \AA}$
$\varepsilon = 0.0703$	$\varepsilon = 0.0436$	$\varepsilon = 0.1412$
$n = 2.2 \cdot 10^{13} \text{ г}^{-1}$ $S = 191.5 \text{ см}^2/\text{г}$	$n = 0.9 \cdot 10^{13} \text{ г}^{-1}$ $S = 128.5 \text{ см}^2/\text{г}$	$n = 5.8 \cdot 10^{13} \text{ г}^{-1}$ $S = 195.4 \text{ см}^2/\text{г}$

Рентгендифракционные линии образца после плазмы ВЧ-Н₂ стали более узкими, появились дополнительные отражения Со, что указывает на увеличение кристалличности и более совершенную кристаллическую структуру Со этого образца, по сравнению с исходным образцом. Введение Се существенно искажает размеры кристаллической решетки Со. Ковалентные и ионные радиусы Се в ~1.5 раза больше аналогичных радиусов Со, что и наблюдается в увеличении параметра кристаллической решетки **a** и ее объема **V₀** (табл. 3.21). При этом параметр кристаллической решетки **c** несколько уменьшился, что может указывать на возникновение более сильного взаимодействия между слоями атомов базисных плоскостей. Значения средних диаметров увеличиваются, особенно при введении Се, при этом частицы металла имеют вытянутую форму. Среднее значение микронапряжения ϵ снижается после ВЧ –Н₂ обработки катализатора и увеличивается в 2 раза в присутствии церия. В последних строках таблицы приведены рассчитанные значения поверхности частиц и их числа на 1г катализатора.

Связь каталитической активности со структурой частиц Со и составом их поверхности. Незначительное изменение размеров частиц металла и уменьшение ϵ при постоянстве параметров **a**, **c** и **d_{нк1}** после обработки высокочастотной плазмой в водороде означает, что значительный рост активности не зависит от структурных характеристик кобальта после обработки ВЧ-Н₂ плазмой. Однако, более существенные изменения величин диаметров **D₀₀₂** и **D₁₀₁**, а также величины ϵ в присутствии церия, указывает на роль этого фактора при изменении активности. В отличие от никеля реакция дегидрирования изопропанола протекает не только на многочисленных центрах с малой активностью, но и на центрах с высокой активностью (с низкой энергией активации). В работах [26, 113] было показано экспериментально и в результате квантово - химических расчетов с помощью метода функционала плотности, что при дегидрировании изопропанола в состав каталитически активных центров меди и никеля входят атомы водорода. Из данных табл. 3.17 и 3.18 следует, что рост активности после обработки ВЧ- Н₂ плазмой по аналогии с Ni и Cu можно связать с уменьшением энергии активации и увеличением числа активных центров, в состав которых входят атомы H, а с учетом изложенных выше данных РФЭС также атомы углерода в состояниях, соответствующих энергиям связи 282,1 и 282,5 эВ в спектрах C1s. В присутствии Се происходит существенное

изменение размеров и формы частиц кобальта и рост микронапряжения ϵ (табл.3.21), что указывает на деформирование структуры частиц Co, за счет которого возникают дефекты, которые могут включать атомы углерода с энергией связи C1s-уровня равной 279,7 эВ и образовывать новые центры катализа.

Заключение к Главе 3

Плазмохимические обработки поверхности медного и никелевого катализаторов сопровождаются изменениями её состава, размеров частиц металла и микронапряжения в них. Определяющее влияние на существенный рост каталитической активности после указанных обработок оказывает изменение состава поверхности металлических частиц. Как в случае медного, так и никелевого катализаторов плазмохимические обработки увеличивают число малоактивных центров (с высокой энергией активации), что и определяет рост активности.

Введение церия в состав данных катализаторов сопровождается диспергированием частиц Cu и Ni, что вызывает дополнительный рост активности (данные РФА и электронной микроскопии). На основании данных РФЭС и литературных источников можно предположить, что в состав каталитически активных центров входят кластеры Cu и Ni, включающие атомы активного углерода (энергия связи 285,5-285,89 и 285,62 эВ), а также атомы водорода. В случае никелевого катализатора плазмохимические обработки более эффективны, чем добавки церия, а в случае медных катализаторов наоборот. Частицы металла в активных центрах заряжены положительно, а также присутствуют в нейтральной форме.

Плазмохимические обработки и добавки церия и калия к кобальтовому катализатору также увеличивают его активность. Однако в отличие от случаев никеля и меди в проточных условиях рост активности обусловлен снижением энергии активации, а в статических условиях – ростом числа малоактивных центров, что связано с широким распределением активных центров по активности. По данным РФЭС в состав центров с высокой активностью входит углерод, энергия связи которого 282,1 эВ, а в состав центров низкой активности - форма углерода с энергией

связи 285,5 эВ. В присутствии церия в состав активного центра может входить углерод с энергией связи 279,7 эВ.

Для всех катализаторов влияние церия и калия можно связать с тем, что контакт их атомов с частицами Cu, Ni, Co сопровождается смещением электронной плотности от Ce и K к металлу и индуцированию новых адсорбционных и каталитически активных центров. Данные РФА дают основание полагать, что обработка катализатора ВЧ-Н₂ плазмой и добавки церия деформируют частицы кобальта и способствуют образованию дефектов, образующих активные центры.

Глава 4. Углекислотная конверсия метана на катализаторе Co5% масс./SiO₂

Углекислотная конверсия метана представляет собой существенный практический интерес и является предметом многочисленных исследований [55-75]. Поэтому представляется интересным исследовать влияние плазмохимических обработок и промотирующих добавок в реакции углекислотной конверсии метана.

В опытах использовали исходный образец Co5% масс./SiO₂ и тот же образец, обработанный плазмой тлеющего разряда в O₂ и Ar, а также в высокочастотной плазме в H₂ (ВЧ-H₂). Использовали также образцы, содержавшие добавки Ce, K и Hf: (Co5% + 0,5%Ce) масс./ SiO₂, (Co5% + 0,5%K масс./ SiO₂ и (Co5% + 0,5% Hf) масс./ SiO₂.

Методика приготовления образцов и их анализа методами РФЭС и РФА описаны в Главе 2.

Реакцию конверсии смеси CH₄ + CO₂ состава 1:1 исследовали в проточных условиях на хроматографе “Кристалл 2000М”, использовалась колонка, содержащая Poropak Q. В качестве газа-носителя использовали аргон высокой чистоты, объёмная скорость подачи смеси составляла 1,2 л/час. Навески образцов (0,15г) помещали в U-образный кварцевый реактор. Опыты проводили в интервале температур 700 – 900⁰С.

В качестве продуктов реакции были обнаружены - водород, оксид углерода, а также вода, которая конденсировалась на стенках трубок, через которые подавалась газовая смесь. В изученном диапазоне температур были обнаружены пики - CH₄, CO₂, H₂, CO (рис.4.1). При малой глубине конверсии на хроматограмме регистрируется пик H₂ и CO, время удерживания H₂ - 44 с, CO – 47с. С ростом температуры и увеличением выхода H₂ и CO разделения этих пиков не происходило, наблюдалось увеличение площади пика, отражающие суммарное содержание смеси H₂ + CO (рис.4.2).

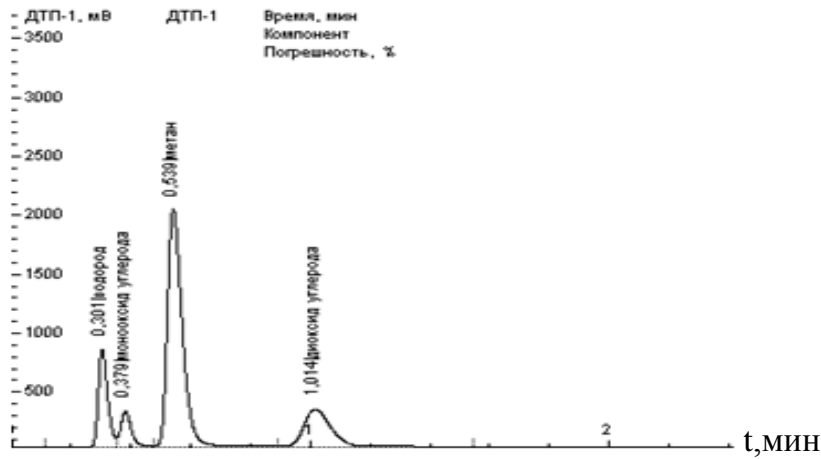


Рис. 4.1. Хроматограмма, полученная при проведении каталитического опыта при малой глубине превращения.

Из рис. 4.2 видно, что в составе смеси преобладало содержание H_2 , поскольку максимум пика совпадал со временем выхода H_2 – 44 с.

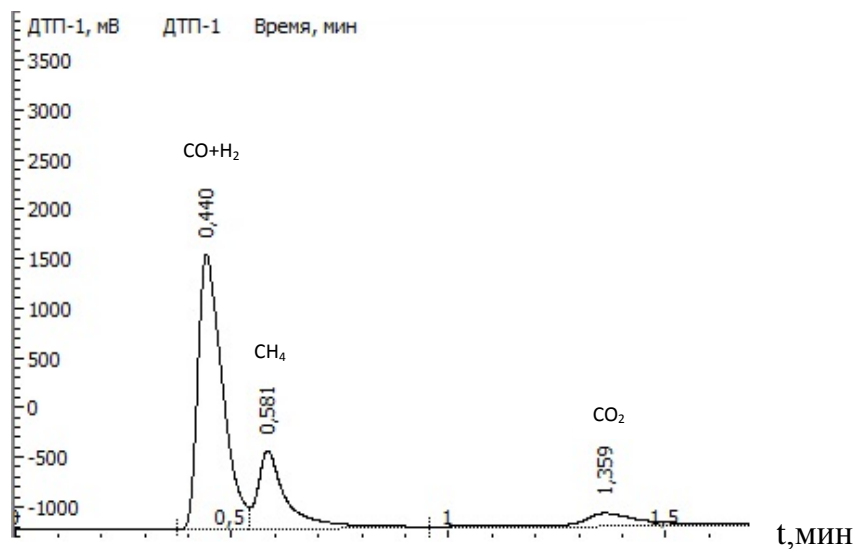
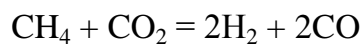


Рис. 4.2. Хроматограмма, полученная в каталитическом опыте при большей глубине конверсии

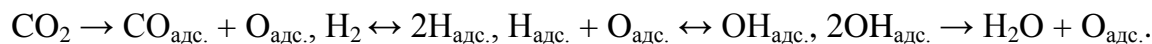
С ростом температуры наблюдалось уменьшение площади пиков CO_2 и CH_4 за счёт конверсии.

Качественный результат проведения реакции как в случае исходного образца так и в случае образцов, подвергавшихся предварительной плазмохимической обработке, а также модифицированию добавками Се, К и Нf состоит в том, что наряду с основной суммарной реакцией



протекают побочные реакции, за счёт которых образуется вода и снижается доля CO в смеси H₂ + CO.

Согласно ряду исследований [55,56,68] в качестве таких побочных реакций могут быть элементарные стадии:



Возможны также стадии паровой конверсии $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ и реакция Будуара: $2\text{CO}_{\text{адс.}} \rightarrow \text{CO}_{2\text{адс.}} + \text{C}_{\text{адс.}}$

4.1. Влияние плазмохимических обработок на конверсию метана

В табл.4.1 представлены значения конверсий CH₄ в % до и после обработки катализатора плазмой тлеющего разряда в O₂, Ar и в плазме ВЧ(H₂), из которой видно существенное увеличение конверсии после плазмохимических обработок.

Таблица 4.1 - Температурная зависимость конверсии CH₄ в % до и после обработок катализатора плазмой тлеющего разряда O₂, Ar и плазмой ВЧ(H₂)

t, °C	Исходный образец	ВЧ(H ₂)	O ₂ пл.т.р.	Ar пл.т.р.
740	-	-	6,4	2,1
750	-	-	8,9	5,0
760	-	2,8	14,0(12,3)	8,2
770	-	10,5(13,3)	21,4(17,5)	14,0
780	-	16,9	-	22,0
790	2,2 (1,3)	28,6(32)	36,5	29,0(19,8)
800	10	36,2(40)	51,3(48)	37,0
810	-	48,0	59,0	-
820	22	60	66,4	59
830	29(30)	-	-	-
840	38,5	-	-	-
850	48,4	-	-	-
860	70	-	-	-

В скобках приведены значения % конверсии при снижении температур

Из данных табл. 4.1 видно, также что при проведении опыта в ходе снижения температуры доля CH₄ для исходного образца и образца, обработанного в плазме ВЧ-H₂ степень превращения практически сохраняется, а в случае обработки аргоновой плазмой – снижается (числа в скобках). Для наглядности данные табл. 4.1 представлены графически на рис.4.3 из которого видно, что после плазмохимических

обработок активность конверсии метана резко увеличивается; реакция начинается ~ с температурой на 50 °С более низкой, чем для исходного образца.

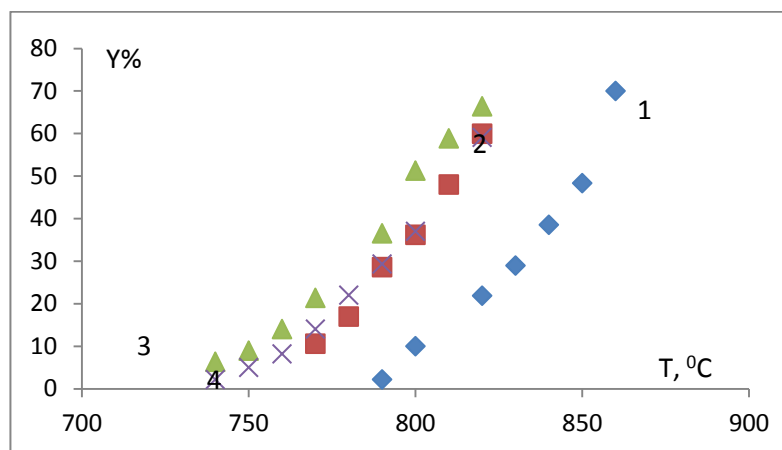


Рис. 4.3. Зависимость степени превращения метана от температуры. 1-исходный образец, 2 – O₂ плазма в тлеющем разряде., 3 – Ag плазма в тлеющем разряде., 4 - ВЧ-H₂ плазма

Количество прореагировавшего метана N в мкмоль/г•час пересчитывали с учётом объёма петли дозатора, объёмной скорости потока газа и массы металла в образце катализатора. Зависимость N от температуры представляли в координатах уравнения Аррениуса. На рис. 4.4 показаны эти зависимости для исходного образца и образцов, обработанных в плазме O₂, Ag и ВЧ(H₂).

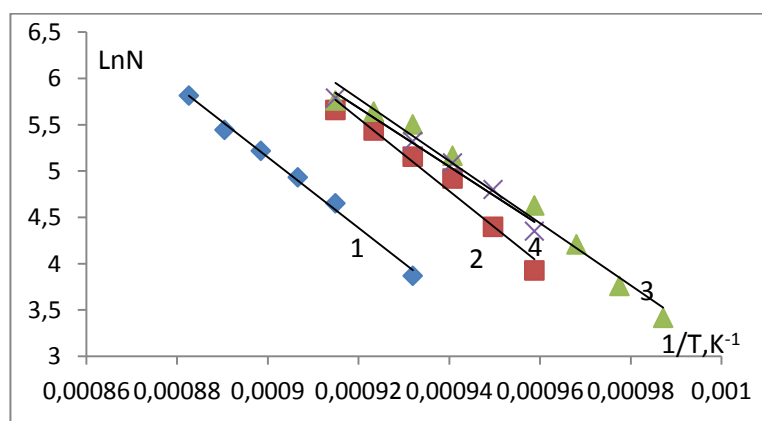


Рис. 4.4. Зависимость количества прореагировавшего CH₄ от температуры в координатах уравнения Аррениуса, 1 – исходный катализатор, 2 – после O₂ плазмы, 3 – после Ag плазмы, 4 – после ВЧ-H₂

В табл.4.2 показано значение экспериментальной энергии активации конверсии CH₄, логарифма предэкспоненты и количество прореагировавшего CH₄ при температуре 800°С. Количество прореагировавшего метана увеличивается в

несколько раз после плазмохимических обработок. В случае плазмы ВЧ-Н₂ трёхкратный рост N₈₀₀ связан с некоторым увеличением предэкспоненты (при увеличении E), а после обработок кислородной и аргоновой плазмами эта величина растёт за счёт снижения энергии активации при некотором снижении предэкспоненты.

Таблица 4.2 - Значения энергии активации E, кДж/моль, логарифма предэкспоненты и количество прореагировавшего СН₄ до и после плазмохимических обработок

Состояние образца	E, кДж/моль	LnN ₀	N ₈₀₀ мкмоль/ г•час
Исходное	317	39,5	52
ВЧ-Н ₂	326,1	41,6	164
O ₂ тл.р	274,3	36,7	403
Ar тл.р	264	34,5	134,3

Изменение числа и состояния активных центров можно связать с результатами полученными методами РФЭС и РФА (см. Гл.3. раздел 3.2.4.1): обработка катализатора в плазме тлеющего разряда в O₂ и Ar увеличивает долю углерода C1s с энергией связи 282,1эВ, участие которого в формировании новых активных центров представляется вполне вероятной и для реакции конверсии метана. В случае ВЧ-Н₂ плазмы по данным РФА наблюдается увеличение диаметра частиц Со и степени кристалличности по сравнению с исходным образцом; по-видимому, этот фактор также способствует увеличению активности наночастицы Со и увеличению числа таких частиц.

После предварительной обработки катализатора в токе Н₂ при 400 °С и обработки плазмой ВЧ-Н₂ активные центры могут включать атомы Н, в свою очередь как и в реакции дегидрирования изопропанола эти атомы могут участвовать в образовании молекулы Н₂ за счёт соединения с атомами Н, которые отщепляются от молекулы СН₄.

4.2. Влияние добавок церия, калия и гафния на конверсию метана

После введения Се, К и Hf наблюдалось уменьшение конверсии метана в температурном интервале 790-900 °С по сравнению с конверсией СН₄ для исходного образца (рис.4.5).

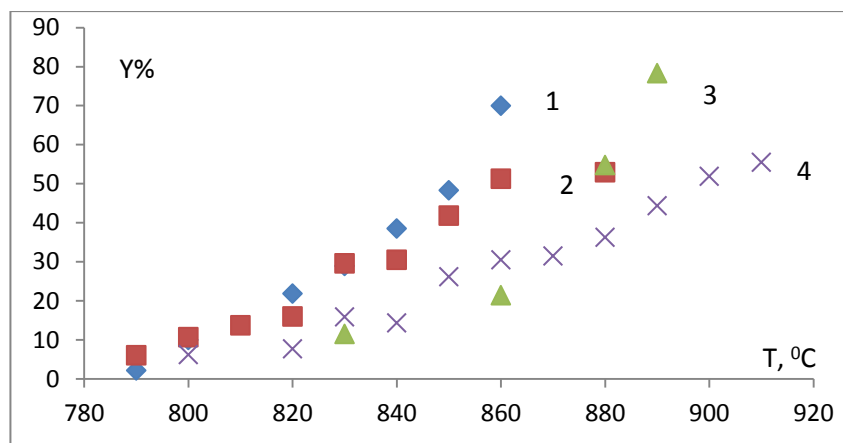


Рис. 4.5. 1 – исходный образец, 2- калий, 3 – церий, 4 - гафний

В табл. 4.3 приведены значения энергии активации, предэкспоненты и количества прореагировавшего метана при 840 °С.

Таблица 4.3 - Зависимость энергии активации (E , кДж/моль), логарифма предэкспоненты ($\ln N_0$) и значения N_{840} в присутствии Се, К и Hf

Параметры	Исходный	Се	К	Hf
E , кДж/моль	317	253	344	370
$\ln N_0$	39,5	32,3	41,5	28,1
N_{840} мкмоль/ г•час	185	73,6	87,9	0,4

Из табл. видно, что после введения церия образуются более активные центры (энергия активации снижается на 64 кДж/моль). Можно предположить, что это связано с деформацией частиц кобальта при внедрении в него атомов церия, смещением электронной плотности от церия к кобальту и с увеличением ϵ – микронапряжения в кристаллах, которое способствует образованию дефектов структуры в частицах кобальта (см. Гл. 3, раздел 3.2.4.1). Однако, по-видимому, под влиянием высокой температуры значительная часть церия уходит с поверхности в объём, что сопровождается уменьшением числа активных центров ($\ln N_0$). В результате конверсия метана уменьшается более чем вдвое. В присутствии калия некоторый рост предэкспоненты сопровождается увеличением энергии активации, что указывает на образование более многочисленных, но менее активных (энергия активации возрастает на 27 кДж/моль), что также снижает активность катализатора. Гафний играет роль ингибитора, так как одновременно наблюдается рост энергии активации на 53 кДж/моль и снижение предэкспоненты.

4.3. Влияние плазмохимических обработок на конверсию диоксида углерода

В табл.4 представлена зависимость конверсии CO_2 % до и после плазмохимических обработок.

Таблица 4.4 - Температурная зависимость конверсии CO_2 в % до и после обработок катализатора плазмой тлеющего разряда O_2 , Ag и плазмой ВЧ(H_2)

t, °C	Исходный образец	ВЧ(H_2)	O_2 пл.т.р.	Ag пл.т.р
740	-	-	2,4	3,5
750	-	-	19,7	11,6
760	-	9,19	19,9	19,6
770	-	17,2	36,1	22,9
780	-	29,3	-	24,2
790	6,6	47,2	44,4	37,5
800	16,5	54,7	77,5	70,8
810	27,4	-	83,1	-
820	45	61,7	-	78,9
830	39,7	-	-	-
840	46,5	-	-	-
850	77	-	-	-
860	86	-	-	-

Как и в случае конверсии CH_4 , конверсия CO_2 увеличивается после плазмохимических обработок начинается при более низких (на 30 – 50 °C) температурах.

В табл. 4.5 приведены значения экспериментальной энергии активации, предэкспоненты и количество прореагировавшего CO_2 при температуре 800 °C.

Таблица 4.5 - Зависимость энергии активации (E, кДж/моль), логарифма предэкспоненты (LnN_0) и значения количества прореагировавшего вещества при 800 °C - N_{800} (мкмоль/ г•час)

Параметры	Исходный образец	ВЧ(H_2)	O_2 пл.т.р.	Ag пл.т.р
E, кДж/моль	345,9	301	240,3	237
LnN_0	42,9	39,2	32,7	32,04
N_{800} мкмоль/ г•час	66	221	330	230,4

Из табл.4.5 видно, что рост активности под действием обработок во всех трёх видах плазмы обусловлен формированием более активных центров с пониженным значением энергии активации, при этом общее число активных центров меньше, чем

у исходного образца. Как и в случае конверсии CH_4 введение Се, К и Нf уменьшало конверсию CO_2 . В табл. 4.6 в качестве примера представлена конверсия метана при трёх температурах в присутствии указанных выше добавок.

Таблица 4.6 - Влияние добавок Се, К и Нf на $\text{Y}\%$ - конверсию CO_2

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{Y}\%$ исх.	$\text{Y}\%$ Се	$\text{Y}\%$ К	$\text{Y}\%$ Нf
810	45	26,6	30	14
820	46,5	24,5	33	34
840	77	70	34	53

4.4. Выход смеси $\text{CO} + \text{H}_2$

В соответствии с ростом конверсии в тех же опытах наблюдали рост выхода смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ о котором судили по увеличению площади суммарного пика (при времени удерживания 44с.) Соответствующие данные представлены в таблице 4.7. Из табл. 4.7 следует, что увеличение выхода смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ коррелирует с увеличением конверсии CH_4 и CO_2 под влиянием плазмохимических обработок.

Таблица 4.7 - Выход смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ при различных температурах до и после плазмохимических обработок (в %)

$t, ^\circ\text{C}$	Исходный образец	VCH_2	O_2 пл.т.р.	Ar пл.т.р.
710	-	-	4,8	2,15
720	-	-	6,0	2,8
740	-	4,0	13,5	6,8
750	-	5,0	17,8	10,4
760	-	11,9	24,8	15,9
770	-	20,6	34,2	24,8
780	-	31,6	57,9	38,4
790	9,0	44,6	75,3	51,5
800	14,7	66,7	86,1	64,7
810	18,3	78,8	-	-
820	29,9	100	100	-
830	32	-	-	-
840	58,6	-	-	-
850	67,3	-	-	-
860	85,1	-	-	-

Таким образом, установлено, что обработка катализатора $\text{Co}5\%\text{масс.}/\text{SiO}_2$ плазмой тлеющего разряда в кислороде и аргоне, а также высокочастотной плазмой в водороде многократно увеличивает активность основной реакции углекислотной конверсии метана, вследствие формирования новых центров катализа, в состав

которых могут входить активный углерод и атомы водорода. Введение добавок церия, калия и гафния снижают величину конверсии CH_4 и CO_2 и поэтому их практическое использование нецелесообразно.

Глава 5. Адсорбция изопропанола на медных, никелевых и кобальтовых катализаторах

Влияние плазмохимических обработок на характеристики адсорбции изучено в значительно меньшей степени, чем на катализ, поэтому представлялось интересным дополнить результаты каталитических опытов, которые изложены в Главе 3 соответствующими исследованиями адсорбции изопропанола на медных, никелевых и кобальтовых катализаторах, нанесённых на силикагель.

Адсорбция изопропанола изучалась методом натекания через капилляр (см. Глава 2) на образцах Me X% масс./SiO₂ с повышенным содержанием металла X=20% для Cu и X = 15% для Ni и Co. После пропитки образцов силикагеля солями хлоридов их восстанавливали в ступенчатом режиме как описано ранее в Гл.3. Перед началом адсорбционных опытов образцы прокаливали при 350⁰ С при откачке до ~ 10⁻⁵ мм рт.ст. в течение 2 час для снижения числа поверхностных гидроксильных групп носителя.

Адсорбция изучалась на исходных и модифицированных плазмой образцах тлеющего разряда в H₂, O₂, Ar и ВЧ-H₂ плазмой, а также после добавок церия. Навески всех образцов составляли 0,2г. Изотермы адсорбции измеряли в интервале 273-323К и в интервале равновесных давлений 10⁻⁴ и 1,2•10⁻³ мм.рт.ст.

Адсорбция изопропанола изучалась на следующих образцах: Cu20% масс./SiO₂ Ni15% масс./SiO₂ Co15% масс./SiO₂, каждый из этих образцов обрабатывали плазмой тлеющего разряда в H₂, O₂, Ar, а образец Ni15% - ВЧ-H₂ плазмой. Кроме того, к каждому исходному образцу добавляли церий - 0,15%масс. для никеля и кобальта и 0,2% - в случае меди.

5.1. Оценка доли прочной и обратимой адсорбции

Применение метода натекания показало, что повторные натекания приводили к несовпадающим количествам адсорбата. В тех случаях, когда второе натекание сопровождается образованием меньшего количества адсорбата - это указывало на формирование прочной адсорбции. Если же напротив, величина адсорбции при

повторном натекании увеличивалась, то это можно объяснить тем, что адсорбированные молекулы изменяют состояния свободных мест поверхности (их электронная плотность увеличивается). За счёт этого адсорбировалось дополнительное количество вещества (индуцированная адсорбция). Индуцированная адсорбция была интерпретирована в работах [39, 40] и кратко описана в Главе 1.

По расхождению изотерм полученных в первом и втором натекании оценивали долю индуцированной или прочной адсорбции по формуле:

$$\beta = \frac{N_2 - N_1}{N_1} \cdot 100\%, \quad (5.1)$$

где N_1 – число адсорбированных молекул при первом натекании, N_2 при втором. Если $\beta < 0$ то преобладает прочная адсорбция, если $\beta > 0$ то – индуцированная.

В табл. 5.1 приведены значения величины $\beta\%$, усредненные по каждой изотерме для образцов меди в зависимости от температуры.

Таблица 5.1 - Значения коэффициента $\beta\%$ для медных образцов

T, K	Cu20% масс. /SiO ₂	(Cu20%- Ce4%)масс. /SiO ₂	Cu20% масс./SiO ₂ +Arпл.	Cu20% масс./SiO ₂ +H ₂ пл.	Cu20% масс./SiO ₂ +O ₂ пл.
273 K	6,34	-20,2	-31,2	-16,6	13,27
283 K	32,3	21,1	-7,37	-72,77	16,37
293 K	-36,39	-79,3	-28,4	6,0	15,5
303 K	79,9	-25,2	-12,4	18,2	15,3

Из табл. 5.1 видно, что на образце, обработанном кислородной плазмой тлеющего разряда происходит индуцированная адсорбция, а в случае аргоновой плазмы тлеющего разряда – только прочная адсорбция. На других металлах при разных температурах наблюдалась как прочная, так и индуцированная адсорбция.

Таблица 5.2 - Значения коэффициента $\beta\%$ для исходного Co15% масс./SiO₂, и того же катализатора, промотированного церием

Co15% масс./SiO ₂		(Co15% - Ce1,5%) масс./SiO ₂	
T, K	β , %	T, K	β , %
305	21	290	-3,7
313	-57	294	-24
321	-8,6	300	-10

Таблица 5.3 - Значения коэффициента $\beta\%$ для Co15%масс./SiO₂ катализатора обработанного плазмой тлеющего разряда в O₂ и Ar

Co15% масс.+O ₂ пл		Co15% масс.+Arпл	
T, K	β , %	T, K	β , %
283	-78	283	-45
290	-29	291	21
294	-5,7	298	-89
300	-27	303	22

В этих случаях наблюдалась только прочная адсорбция. На никелевых образцах происходила как прочная, так и индуцированная адсорбция при различных температурах.

Таблица 5.4 - Значение коэффициентов β на образцах катализатора: Ni 15% масс./SiO₂, (Ni 15% масс.+ Ce 5% масс.)/SiO₂

T, K	Ni15% масс./SiO ₂	Ni15% +Ar пл	Ni15% +H ₂ пл	Ni15% +O ₂ пл	(Ni15%-Ce 1,5%) масс./SiO ₂
273	-75	-75	-0,25	–	-30
283	0	-30	-99	10	45
293	0	-15	-	15	15
303	0	-75	45	15	0

Для исходного образца никеля прочная адсорбция изопропанола наблюдалась только при 273 K; при 283-303 K наблюдалась только обратимая адсорбция. В случае остальных образцов того же катализатора происходила как прочная, так и индуцированная адсорбция.

Из данных, приведённых в таблицах 5.1 - 5.4 следует, что обработка кобальтового катализатора O₂ - плазмой сопровождается образованием только прочной адсорбции, а в случае катализаторов Cu 15% и Ni 15% - только индуцированной. Прочная адсорбция происходит вследствие формирования слоя продуктов адсорбированных необратимо, которые блокируют часть поверхности. Появление индуцированной адсорбции связано с наведением отрицательного заряда на соседних участках поверхности металла, которые покрыты прочно адсорбированным продуктом [39,40].

5.2. Обратимая адсорбция

Обратимая адсорбция увеличивается с понижением температуры. В качестве примера на рис. 5.1 - 5.5 показаны изотермы адсорбции пропанола-2 на медном, кобальтовом и никелевом катализаторах.

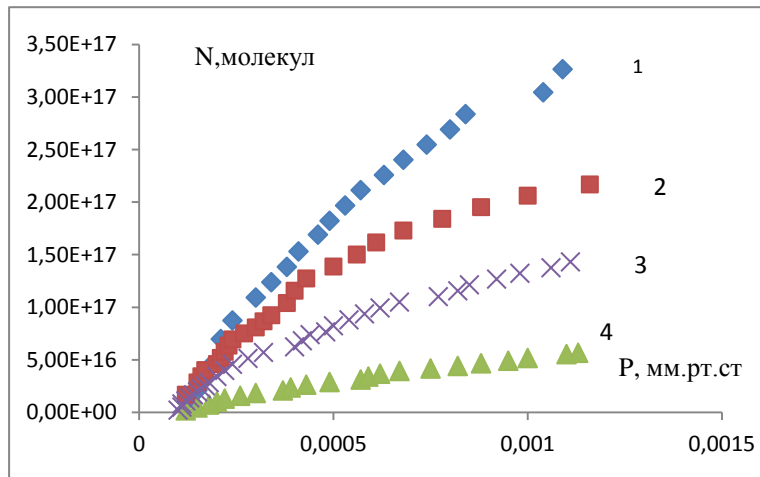


Рис. 5.1. Изотермы адсорбции изопропанола на образце Ni 15 масс.% /SiO₂ при температурах 273К - (1), 283 - (2), 293К - (3), 303К - (4)

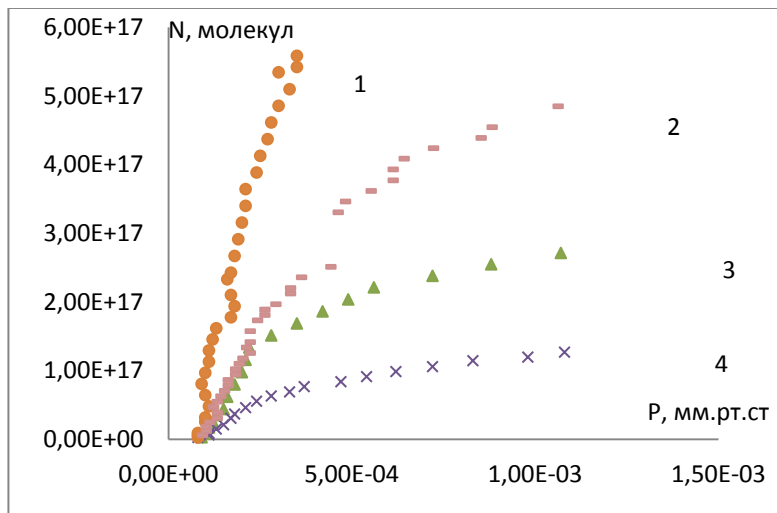


Рис. 5.2. Изотермы адсорбции изопропанола на образце (Ni 15 масс.% + Ce 1.5 масс.%/SiO₂) при температурах 273К - (1), 283 - (2), 293К - (3), 303К - (4)

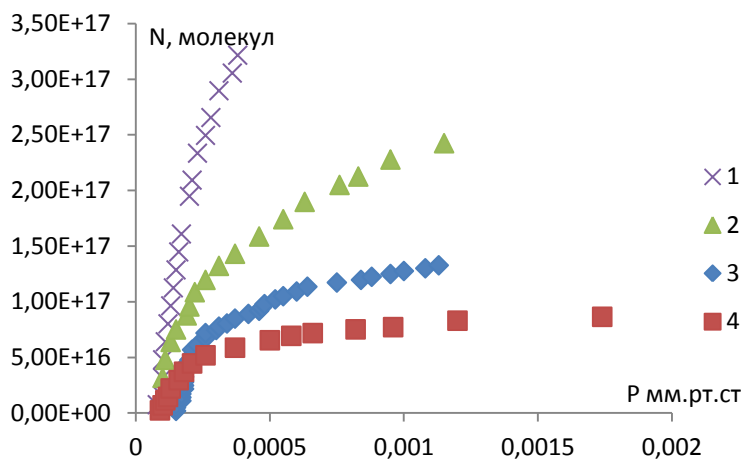


Рис. 5.3. Изотермы адсорбции изопропанола на образце Ni15%_{масс}/SiO₂+H₂пл. при температурах: 1-273 К, 2-282 К, 3-291 К, 4-298 К

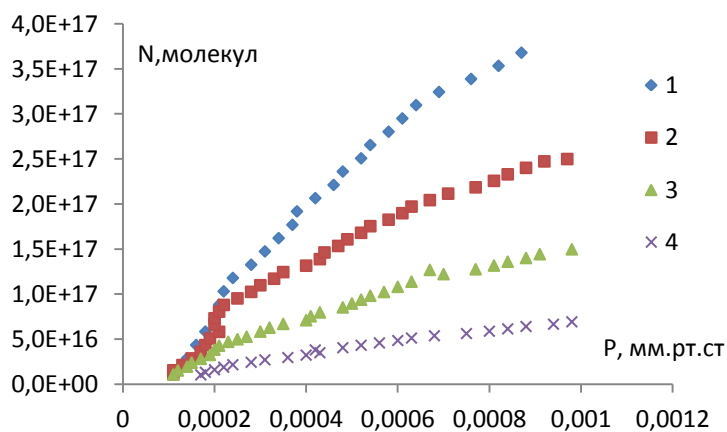


Рис. 5.4. Изотермы адсорбции изопропанола на образце Cu 20%_{масс}/SiO₂+O₂пл. при разных температурах: 1-273 К, 2-283 К, 3-293 К, 4-303 К

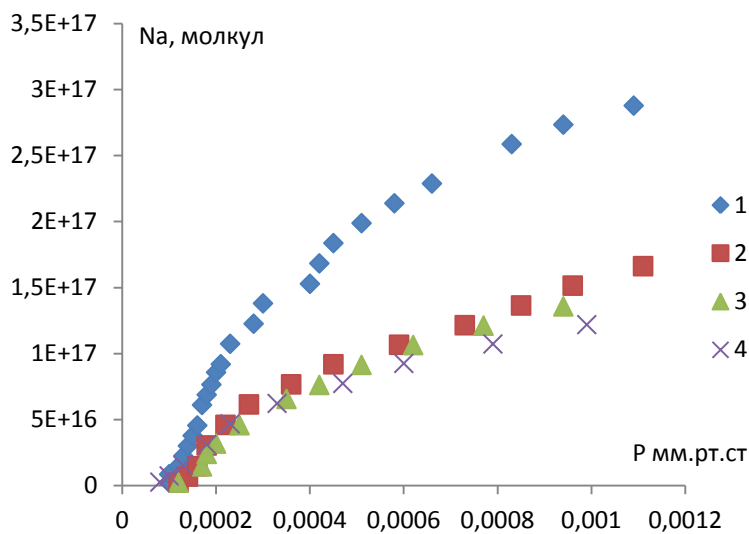


Рис. 5.5. Изотермы адсорбции изопропанола на образце Co15%_{масс}+Ce1,5%_{масс}/SiO₂ при разных температурах: 1-283 К, 2-290 К, 3-294 К, 4-300 К

Получено 66 изотерм обратимой адсорбции на всех изученных металлах в интервале температур от 273 до 303К.

В таблице 5.5 приведены значения максимальной адсорбции на медном, никелевом кобальтовом катализаторе при 293-295 К (на грамм металла в образце катализатора).

Таблица 5.5 - Максимальное количество обратимо адсорбированных молекул пропанола-2 на исходных образцах, и образцах модифицированных плазмохимическими обработками и добавками церия. $[N_{max}]$ = молекулы

Образцы	N_{max}
Cu20% масс./SiO ₂	$2,48 \cdot 10^{18}$
Cu20% масс./SiO ₂ +H ₂ пл	$5,47 \cdot 10^{18}$
Cu20% масс./SiO ₂ +Ar пл	$4,32 \cdot 10^{18}$
Cu20% масс./SiO ₂ +O ₂ пл	$4,72 \cdot 10^{18}$
Cu20% масс.-Ce4% масс./SiO ₂	$2,76 \cdot 10^{18}$
Ni15% масс./SiO ₂	$4,77 \cdot 10^{18}$
Ni15% масс.-Ce1,5% масс./SiO ₂	$9,26 \cdot 10^{18}$
Ni15% масс./SiO ₂ +A пл	$3,91 \cdot 10^{18}$
Ni15% масс./SiO ₂ +BЧ-H ₂	$8,14 \cdot 10^{18}$
Ni15% масс./SiO ₂ +O ₂ пл	$3,43 \cdot 10^{18}$
Co15% масс./SiO ₂	$1,30 \cdot 10^{19}$
Co15% масс./SiO ₂ +Ar пл	$8,40 \cdot 10^{18}$
Co15% масс./SiO ₂ +O ₂ пл	$9,45 \cdot 10^{18}$
Co15% масс.-Ce1,5% масс./SiO ₂	$8,32 \cdot 10^{18}$

Максимальное количество адсорбата для (Cu20%/SiO₂) увеличивается при всех вариантах модифицирования. Адсорбция на никелевом катализаторе растёт при обработке ВЧ-H₂ плазмой и после введения церия, после обработки в аргоновой и кислородной плазмой общее количество адсорбата уменьшается. Все способы модификация катализатора Co15% масс./SiO₂ снижают количество адсорбата. Количество адсорбированных молекул пропанола-2 на исходных образцах катализаторов снижается в ряду Co>Ni>Cu.

В предположении о сферической форме частиц металла их поверхность можно оценить по формуле (3.5, Гл. 3), в которую входит масса металла, плотность и его средний диаметр частиц.

С учётом коэффициента шероховатости металла, общая поверхность металла составляет несколько квадратных метров. При этом степень заполнения поверхности молекулами составляет сотые доли и не превышает $\theta=0,1$.

5.2.1. Термодинамические характеристики обратимой адсорбции

На рис. 5.6 приведены изостеры адсорбции и зависимости $\ln P$ - $\ln T$.

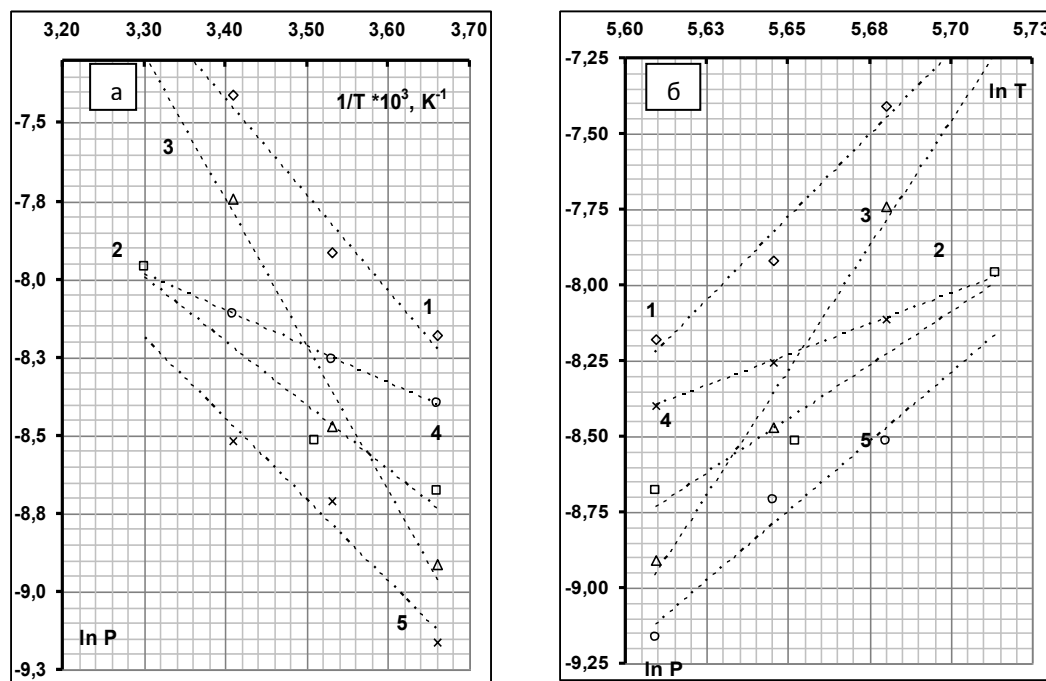


Рис.5.6. Изостеры адсорбции изопропанола (а) и зависимости $\ln p$ - $\ln T$ (б) для образцов катализатора: Ni 15% масс./SiO₂ (1); Ni15% /SiO₂ +Ar плазма (2); Ni15% /SiO₂ +ВЧ-Н₂ (3); Ni15% /SiO₂ +O₂ плазма (4); (Ni 15% масс.+ Ce 4% масс.)/SiO₂ (5).

По наклону в этих координатах определяли изостерические теплоты адсорбции q_{st} и энтропии адсорбции ΔS^0 для исходного образца и образца Ni 15%масс./SiO₂, а также после его плазмохимических обработок и введения церия.

В табл. 5.7 - 5.8 приведены результаты расчета величин q_{st} и ΔS^0 для исходного образца и образцов, подвергавшихся плазмохимическим обработкам и содержащим церий.

Значения изостерических теплот и q_{st} и энтропий адсорбции $\Delta S^0 = S_{г} - S_{адс}$, характеризовавшие степень подвижности молекул адсорбата, зависели от количества адсорбированного изопропанола, в таблицах приведены средние значения этих величин.

Таблица 5.6 - Термодинамические характеристики адсорбции пропанола-2 для Ni 15% масс./SiO₂

Т,К	Ni 15% масс./SiO ₂				Ni 15% масс.+ Ce 0,15% масс/SiO ₂
	Исходный	Ar плазма	ВЧ-Н ₂ плазма	O ₂ плазма	
q _{st} , кДж/моль	23,7	18,2	38,1	20,8	33,8
ΔS ⁰ , Дж/(К·моль)	84,0	63,5	134,9	73,6	151,9

Таблица 5.7 - Термодинамические характеристики образцов Cu20% масс. /SiO₂

Образцы	Cu20% масс. /SiO ₂	Cu20% масс.+Ce4% /SiO ₂	Cu20% масс. /SiO ₂ +Ar пл	Cu20% масс. /SiO ₂ +H ₂ пл	Cu20% масс. /SiO ₂ +O ₂ пл
q _{st} , кДж/моль	9,2	33,4	33,4	22,5	30,5
ΔS ⁰ , Дж/моль·К	41,3	155,0	130,8	92,8	130,4

Таблица 5.8 - Термодинамические характеристики образцов Co15% масс./SiO₂

Образцы	Co15% масс./SiO ₂	(Co15%-Ce1,5%) масс./SiO ₂	Co15% масс. /SiO ₂ +Ar пл	Co15% масс. /SiO ₂ +O ₂ пл
q _{st} , кДж/моль	18,8	43,8	29,7	41,3
ΔS ⁰ , Дж/моль·К	62,3	150,4	102,0	143,4

Из табл. 5.6 видно, что введение церия в катализатор увеличивает значение q_{st} ≈ в 2 раза, после обработки плазмой в Ar и O₂ значение q_{st} также растёт. Изменения величины $\overline{\Delta S}^0$ в случае никелевого катализатора указывает на ограничение подвижности молекул в адсорбционном слое, которое выражено более резко, чем в случае кобальтового и медного катализаторов.

Потенциал ионизации церия меньше чем потенциал ионизации кобальта, меди и никеля (Co-7,87 эВ, Cu-7,72 эВ, Ce-5,47 эВ [112]), поэтому электронная плотность от церия смещается к частицам Co, Cu, Ni. Согласно модели, предложенной в [39,40], рост поверхностной электронной плотности в этих металлах вызывает увеличение адсорбционного потенциала [50].

Изменения теплот и энтропий адсорбции связано с изменением состава и структуры адсорбционных центров, которые были обнаружены методами РФЭС, РФА и просвечивающего электронного микроскопа.

Система церий-металл (никель, кобальт, медь). В присутствии церия доля частиц никеля в поверхностном слое в процессе восстановления хлорида никеля (II)

уменьшается от 2,04% до 1,29% ат. (данные РФЭС Гл.3). При этом происходит увеличение площади поверхности никеля, оставшегося в поверхностном слое, вследствие роста дисперсности (см. электронно-микроскопический снимок Глава 3.). В соответствии с формулой (3.5) поверхность частиц никеля должна увеличиться не менее чем в 1,5 раза. Из табл.5.5 следует, что количество адсорбированного пропанола-2 в присутствии церия выросло на $4,49 \cdot 10^{18}$ молекул. Считая, что количество адсорбата пропорционально массе металла можно составить пропорцию с учётом уменьшения доли никеля на поверхности и рассчитать изменение величины поверхности. Расчёт показал, что $S_{Ce}/S_{исх}=3,39$ - это означает, что пропанол - 2 адсорбируется преимущественно на частицах никеля. Доля углерода C1s увеличивается на поверхности с 4,08 до 8,05 % ат. Часть углерода блокирует поверхность, но другая часть по данным катализа входит в состав активных центров (это форма с энергией связи 284,2 эВ). По-видимому, взаимодействие углерода и церия с частицами никеля создает более многочисленные центры с повышенной энергией связи с адсорбатом, что отражается в увеличении изостерической теплоты адсорбции q_{st} (таблица 5.6). Введение церия в процессе синтеза медного адсорбента приводит к образованию рентгеноаморфной фазы (данные РФА). При контакте ионов церия с частицами меди электронная плотность на них растёт вследствие разности потенциалов ионизации (возможно до Cu^0) и поэтому значение q_{st} увеличивается от 9,2 до 33,4 кДж/моль. За счёт увеличения поверхности меди количество адсорбата возрастает на $0,29 \cdot 10^{18}$ молекул (таблица 5.5) . По-видимому, общая поверхность частиц *кобальта* также растёт, поскольку количество адсорбированного пропанола-2 увеличивается на $7 \cdot 10^{18}$ молекул.

По данным РФА форма частиц кобальта в присутствии церия изменяется и растёт микронапряжение ϵ . Это указывает на возможность появления дополнительного числа дефектов - центров адсорбции. В присутствии церия доля кобальта на поверхности увеличивается, а углерода снижается. Углерод входит в состав каталитических высокоактивных центров в форме C1s с энергией связи 285,2 эВ и центров низкой активности с энергией связи 279,7 эВ. Образование новых центров вследствие смещения электронов от ионов церия к частицам кобальта проявляется в увеличении q_{st} от 18.3 до 43 кДж/моль.

Влияние плазмохимических обработок на теплоту адсорбции. Обработка медного катализатора Cu 20% масс./SiO₂ плазмой тлеющего разряда в кислороде, водороде и аргоне сопровождается ростом размеров частиц меди и только обработка аргонной плазмой существенно увеличивает микронапряжение в частицах Cu. Это может приводить к формированию дефектов с более высоким адсорбционным потенциалом. По аналогии с действием плазмы ВЧ-H₂ можно предположить, что в состав активных центров адсорбции входит C1s с энергией связи 285,24 эВ. Возможно с этим связано увеличение изостерической теплоты адсорбции от 9,2 (до 22,5 – 33,4 кДж/моль).

Аргонная плазма тлеющего разряда уменьшает изостерическую теплоту адсорбции в случае Ni 5% масс./SiO₂ от 23,8 до 18,4 кДж/моль. При этом содержание никеля на поверхности увеличивается от 2,09% до 5,17% ат., а содержание углерода уменьшается от 4,89 до 2,81 ат.%; по данным РФЭС в состав частиц никеля входит углерод с энергией связи 284,48 эВ. Количество адсорбированного пропанола-2 снижается на $0,32 \cdot 10^{18}$ молекул. Эти данные дают основание предположить, что уменьшение доли углерода, который входит в состав центров адсорбции, сопровождается образованием центров с более низким адсорбционным потенциалом.

Увеличение теплоты адсорбции пропанола-2 на кобальтовом адсорбенте после обработки в плазме тлеющего разряда в O₂ и Ar можно объяснить увеличением доли углерода, входящего в состав адсорбционных центров в форме с энергией связи 282,2эВ.

5.2.2. Модельное уравнение изотермы адсорбции

Расчеты показали, что полученные изотермы адсорбции для всех изученных металлов не могут быть описаны уравнениями Лэнгмюра, Хилла-Де-Бура и Фаулера. Изотермы обратимой адсорбции пропанола-2 можно описать с помощью модели индуцированной адсорбции, основы теории которой кратко описаны в Гл. 1. Согласно данной модели изотермы адсорбции можно представить в линейных координатах уравнения (5.2):

$$\ln N = A' - Dp + \ln p \quad (5.2)$$

На образцах всех изученных металлов, при всех температурах изотермы спрямлялись в координатах уравнения (5.2) $\ln(N/P)-P$. В интервале значений $0 - 4 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст., наклон этой зависимости был положительным, а при более высоких значениях равновесного давления $0,4-1,2 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. – отрицательным.

На рисунке 5.7 в качестве примера в координатах уравнения (5.2) приведены изотермы адсорбции пропанола-2 для никелевого и никель – цериевого катализаторов.

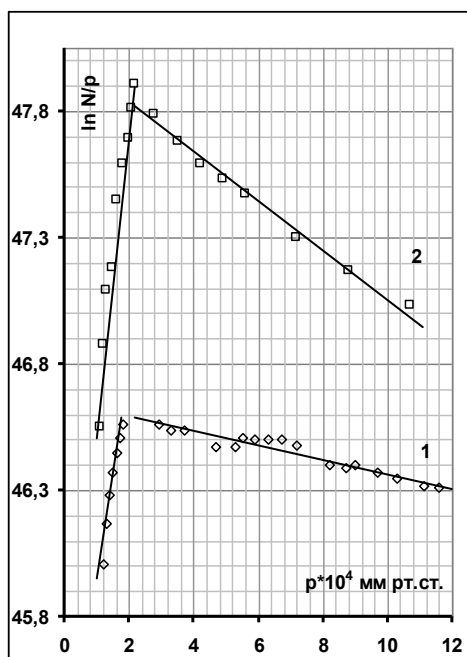


Рис. 5.7. Изотермы адсорбции изопропанола в координатах уравнения (5.2) при температуре 293 К для образцов катализатора: Ni 15% масс./SiO₂ (1); (Ni 15% масс.+ Ce 4% масс.)/SiO₂ (2)

Аналогичные результаты приведены на рис.5.8 при температуре 283К для медных катализаторов, обработанных в плазме: Cu 20%/SiO₂ + Ag пл. тл., Cu 20%/SiO₂+H₂пл.тл., Cu 20%/SiO₂+O₂пл.тл., в координатах $\ln(N/P)-P$.

На рис. 5.9 приведена зависимость в тех же координатах для катализатора Co(15%-Ce1,5%)масс./SiO₂. Видно, что во всех случаях получаются две прямые с разным наклоном: ниже равновесного давления около $2-4 \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст. наклон положительный, а выше – отрицательный.

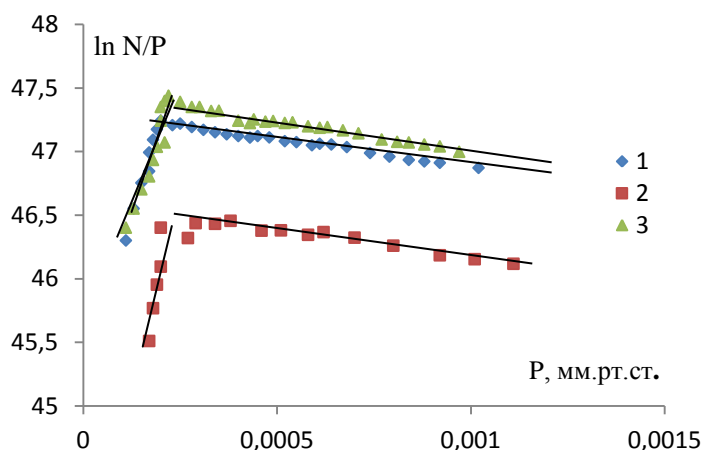


Рис. 5.8. Адсорбция пропанола-2 на образцах в координатах $\ln(N/P)$ - P при температуре 283К. 1- $\text{Cu } 20\%/\text{SiO}_2+\text{Arпл.}$, 2- $\text{Cu } 20\%/\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{пл.}$, 3- $\text{Cu } 20\%/\text{SiO}_2+\text{O}_2\text{пл}$

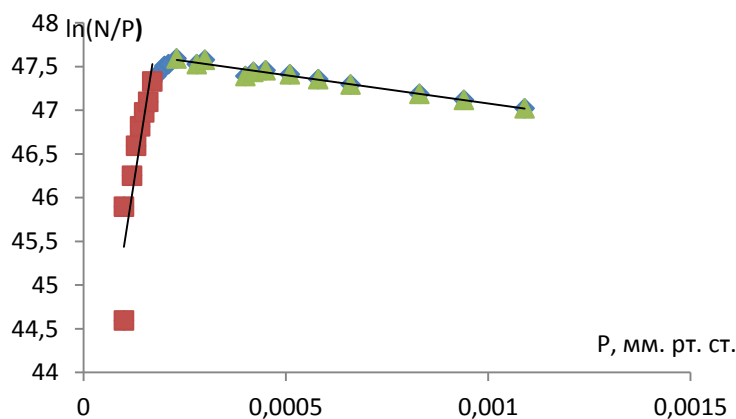


Рис. 5.9. Адсорбция пропанола-2 на образце $\text{Co}15\%-\text{Ce}1,5\%/\text{SiO}_2$ в координатах $\ln(N/P)$ - P при температуре 283К

По наклону этих прямых определяется параметр D , который согласно теории [51], равен:

$$D = V_{12} \cdot (V_0/V_{11}) \cdot (C/RT) \quad (5.2)$$

Здесь C - константа, V_{11} - вириальный коэффициент взаимодействия электронов в двумерном газе на поверхности металла друг с другом, V_{12} - вириальный коэффициент, который характеризует взаимодействие «частица адсорбата (атом или молекула) - электрон»:

$$V_{12} = -\pi N_0 \int_{\delta}^{\infty} (\exp[-\varphi(R)/kT] - 1) R dR \quad (5.3)$$

В случае нейтральных частиц адсорбата потенциал парного взаимодействия «электрон - частица адсорбата» равен:

$$\varphi(R) = -\alpha e^2 / 2R^4 \quad (5.4)$$

здесь α - поляризуемость частицы адсорбата, e - заряд электрона, R - расстояние от электрона до частицы. Для заряженных частиц необходимо прибавить кулоновский член:

$$\varphi(R) = -\alpha e^2 / 2R^4 + [(z_{\text{эфф}} e) e / R] \quad (5.5)$$

здесь $z_{\text{эфф}}$ - эффективный заряд частицы адсорбата.

Если в формуле (5.5) преобладает первый член, то из (5.4) и (5.5) следует, что $\varphi(R) < 0$ и $B_{12} < 0$. Это означает, что нейтральная или положительно заряженная частица характеризуется отрицательным значением вириального коэффициента B_{12} , и положительный тангенс угла наклона в координатах уравнения (5.3) как раз и указывает на это.

Если отрицательный заряд $z_{\text{эфф}}$ достаточно велик, так что $|z_{\text{эфф}}| > \alpha / 2R$ то $B_{12} > 0$ и наблюдаемый тангенс угла наклона будет отрицательным.

Таблица 5.9 - Значение коэффициента D [(мм.рт.ст) $^{-1}$] для медных образцов при температуре 283К

Образцы	Cu20% масс./SiO ₂	(Cu20%- Ce4%)масс. /SiO ₂	Cu20% масс./SiO ₂ +Arпл	Cu20% масс./SiO ₂ +H ₂ пл	Cu20% масс./SiO ₂ +O ₂ пл
D>0	6500	5000	9375	26364	13636
D<0	-319	-882	-481	-333	-658

Таблица 5.10 - Значение коэффициента D [(мм.рт.ст) $^{-1}$] для кобальтовых образцов при температуре 283К

Образцы	Co15% масс./SiO ₂	(Co15%- Ce1,5%) масс./SiO ₂	Co15% масс./SiO ₂ +Ar пл	Co15% масс./SiO ₂ +O ₂ пл
D>0	7319,6	29905	21590	17657
D<0	-587,84	-647,86	-406,72	-509,02

Таблица 5.11 - Значение коэффициента D [(мм.рт.ст) $^{-1}$] для никелевых образцов при температуре 293К

Образцы	Ni15% масс./SiO ₂	Ni15% масс./SiO ₂ +Ar пл	Ni15% масс./SiO ₂ +H ₂ пл	Ni15% масс./SiO ₂ +O ₂ пл	(Ni15%- Ce1,5%) масс./SiO ₂
D>0	16067	27210	59317	10102	17393
D<0	-408	-819	-954	-849	-997

В таблицах 5.9-5.11 представлены значения D для всех образцов при температурах 283К и 293К. При самых низких значениях давления $D > 0$, следовательно, $\varphi < 0$, то есть на адсорбированных молекулах локализуется частично положительный (нейтральный) заряд. Большая часть молекул адсорбируется на других центрах, где заряд адсорбированных молекул является слабо отрицательным, как это видно из таблиц.

При сравнении значений D для исходных образцов видно, что отрицательный заряд на молекулах адсорбата увеличивается в ряду $\text{Cu} < \text{Co} < \text{Ni}$, а положительный заряд увеличивается в ряду $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co}$, это означает, что поляризующее действие силового поля в наименьшей степени проявляется в случае меди, что согласуется с наиболее низким значением изостерической теплоты адсорбции по сравнению со случаем кобальтового и никелевого катализаторов. В присутствии церия поляризуемость отрицательно и положительно заряженных частиц увеличивается по сравнению со случаем исходного катализатора, что также коррелирует со значением теплоты адсорбции. Связь теплоты адсорбции с характером поляризации сохраняется в случае обработки кислородной плазмой.

Таким образом, модифицирование поверхности плазмохимическими обработками и добавками церия создают новые адсорбционные центры отличающиеся по термодинамическим характеристикам адсорбции пропанола-2. Изменение состава поверхности катализаторов и появление дополнительного числа дефектов в частицах металла проявляется в виде новых центров катализа (Гл.3) и новых центров адсорбции.

Заключение к Главе 5

Значительная часть пропанола-2 (от 4 до 70%) адсорбируется на всех изученных адсорбентах прочно, и не удаляется откачкой при температуре опыта.

После плазмохимических обработок и добавки церия на медных и кобальтовых катализаторах изостерическая теплота обратимой адсорбции и энтропия адсорбции увеличиваются. В случае никелевого катализатора рост этих величин наблюдается после обработки VЧ-N_2 плазмой и при добавлении церия, а обработка аргоновой и кислородной плазмой уменьшает значения q_{st} и ΔS^0 . По данным РФЭС

эти эффекты связаны с изменением состава поверхности, а также размерами частиц металла (РФА, электронная микроскопия).

Изотермы адсорбции для всех катализаторов и при всех видах модифицирования образцов, можно описать модельным уравнением индуцированной адсорбции. В интервале равновесных давлений $0 - 4 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. адсорбированные молекулы приобретают положительный (нейтральный) заряд, а выше этого давления – малый отрицательный заряд.

Глава 6. Адсорбция изопропанола на оксидах никеля и цинка.

Дегидрирование изопропанола на оксидах никеля и цинка

Влияние плазмохимических обработок оксидов на их каталитические свойства изучалось ранее в ряде работ, но в гораздо меньшей степени исследована роль таких обработок в их влиянии на адсорбционные характеристики оксидов.

Ранее была разработана теория модифицирующего (промотирующего и ингибирующего) действия добавки малых количеств металлов и неметаллов на адсорбционные и каталитические характеристики основного металла, а также теоретическая модель индуцированной адсорбции [39,40, 116]. В основе указанной теоретической модели лежит учет взаимодействия подвижных электронов проводимости на поверхности двумерного электронного газа с частицами адсорбата; поскольку число таких электронов велико не только у металлов, но и у полупроводников, было установлено [39,40], что к полупроводникам также применима данная модель, что подтвердилось экспериментально на примере адсорбции CO и CO₂ на полупроводниковых оксидах Ta₂O₅ и ZnO [40,116]. В связи со сказанным, представлялось интересным исследовать влияние плазмохимических обработок полупроводниковых оксидов NiO и ZnO на их адсорбционные и каталитические характеристики, а также проверить возможность применения упомянутой выше модели двумерного электронного газа для описания изотерм адсорбции.

Были получены изотермы адсорбции проанола-2 на оксидах NiO и ZnO, определялась общая кислотность этих оксидов, а также изучалось влияние плазмы тлеющего разряда в кислороде и высокочастотной плазме в аргоне (ВЧ-Ar) на адсорбционные и каталитические характеристики NiO и ZnO и на кислотность их поверхности. В качестве модельной реакции использовалось дегидрирование изопропанола.

Объекты исследования:

ZnO – исходный образец;

ZnO+ВЧ(Ar) – образец, обработанный в высокочастотной плазме аргона;

ZnO+O₂ - образец, обработанный плазмой тлеющего разряда в кислороде;

NiO – исходный образец;

NiO+ ВЧ(Ar) – образец, обработанный в высокочастотной плазме аргона;

NiO+O₂ - образец, обработанный плазмой тлеющего разряда в кислороде;

Использовали порошки NiO и ZnO марки х.ч.. Удельную поверхность NiO и ZnO определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. В случае NiO $S_{уд} = 13 \text{ м}^2/\text{г}$ и не зависела от плазмохимических обработок, а удельная поверхность ZnO изменялась следующим образом: исходное значение $8,05 \text{ м}^2/\text{г}$, после обработки в кислородной плазме – $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$ и после обработки в высокочастотной плазме в аргоне $9,4 \text{ м}^2/\text{г}$, т.е. поверхность ZnO увеличивается только после обработки образца плазмой ВЧ-Ar. Перед началом опытов образцы откачивали при температуре 350°C в течение 1 часа до остаточного давления $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст.

6.1. Адсорбция

Адсорбционные опыты проводились в интервале температур 234-303К. Определение изотерм методом натекания через капилляр показало, что первое и повторные натекания пропанола-2 не совпадали.

6.1.1. Оценка доли прочной и индуцированной адсорбции пропанола-2 на ZnO

Как и в случае металлических катализаторов долю прочной ($\beta < 0$) или индуцированной ($\beta > 0$) адсорбции оценивали по формуле $\beta = (N_2 - N_1)/N_1$. Здесь N_1 - число адсорбированных молекул при первом натекании, N_2 – при втором. Если $\beta = 0$, то оба натекания указывают на обратимый характер адсорбции.

Таблица 6.1 - Значение коэффициента β при адсорбции пропанола-2 на оксиде цинка при разных температурах для трех состояний поверхности адсорбента: исходного, после обработки в ВЧ-Ar-плазме и O₂-плазме

Состояние	Температура, К			
	263	273	283	293
ZnO исх.	-0,89	-0,11	-0,22	-0,11
ZnO+пл. O ₂ тл.р.	-0,17	-0,59	0,63	-0,01
ZnO+ВЧ(Ar)	-0,79	-0,14	-0,13	-0,14

В табл.6.1 приведены средние значения величин β для трех состояний поверхности адсорбента до и после плазмохимических обработок. Из табл. 6.1 видно, что для всех образцов преобладает прочная адсорбция. Доля прочной адсорбции различалась в зависимости от температуры и составляла от 11 до 89%. Индуцированная адсорбция наблюдалась только после обработки в кислородной плазме при $T=283\text{K}$.

6.1.2. Термодинамические характеристики обратимой адсорбции на ZnO

На рис.6.1 в качестве примера показаны изотермы адсорбции при разных температурах, относящиеся к образцу оксида цинка, обработанному в высокочастотной плазме аргона

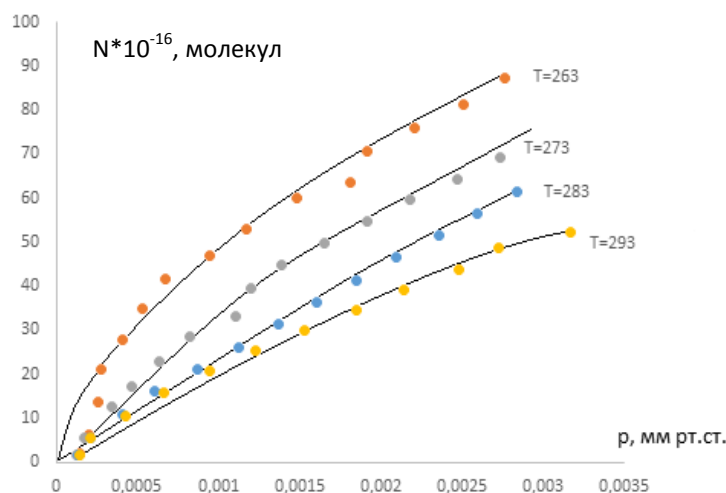


Рис. 6.1. Изотермы адсорбции пропанола-2 на образце ZnO+ВЧ(Ar) при разных температурах

На рис.6.2 в качестве примера приведены изостеры адсорбции для исходного образца ZnO, при различных значениях адсорбции (N-число молекул), а на рис. 6.3 - изостеры для исходного образца цинкового катализатора, обработанного в плазме (ВЧ-Ar)

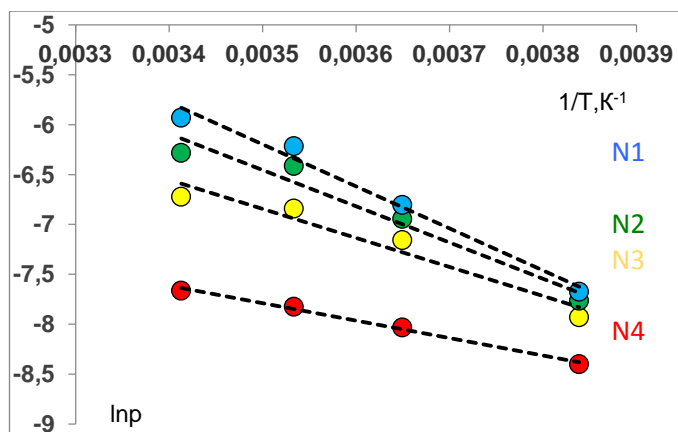


Рис. 6.2. Изостеры для исходного образца ZnO для различных значений N ($N_1 = 5,95 \cdot 10^{16}$; $N_2 = 4,59 \cdot 10^{16}$; $N_3 = 3,30 \cdot 10^{16}$; $N_4 = 1,98 \cdot 10^{16}$ молекул)

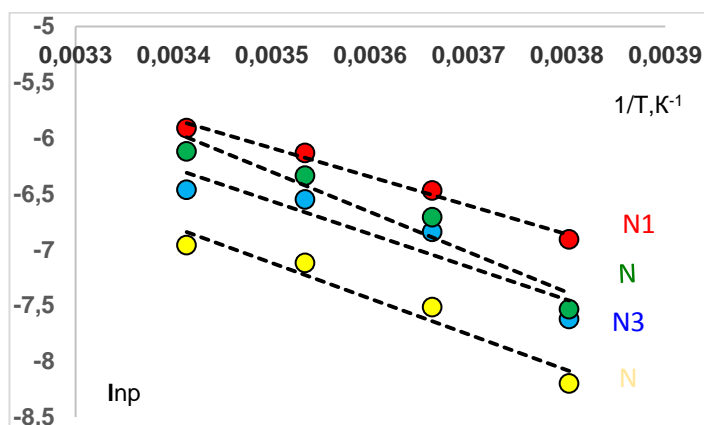


Рис. 6.3. Изостеры для образца ZnO+ВЧ(Ar) для различных значений N ($N_1 = 4,70 \cdot 10^{16}$; $N_2 = 4,48 \cdot 10^{16}$; $N_3 = 3,51 \cdot 10^{16}$; $N_4 = 2,09 \cdot 10^{16}$ молекул)

На рисунке 6.4 в качестве примера показаны зависимости в координатах $\ln p$ - $\ln T$ для образцов, обработанных в плазме ВЧ(Ar).

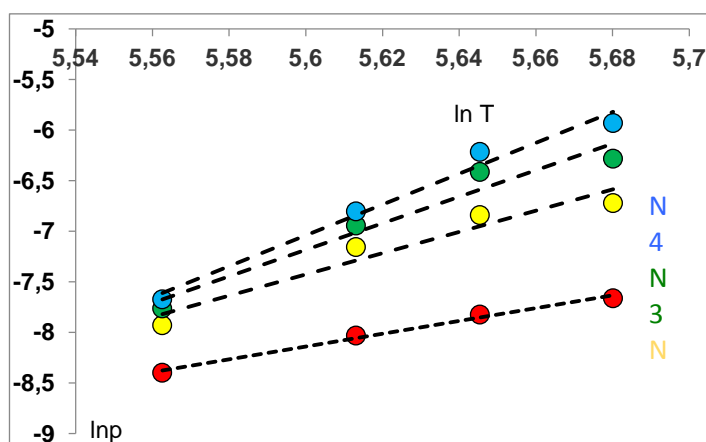


Рис. 6.4. Зависимость $\ln p$ - $\ln T$ для исходного образца ZnO для различных значений N ($N_1 = 6,12 \cdot 10^{16}$; $N_2 = 4,61 \cdot 10^{16}$; $N_3 = 3,42 \cdot 10^{16}$; $N_4 = 2,17 \cdot 10^{16}$)

Из изостер адсорбции изопропанола в случае исходного образца и после обработки в ВЧ(Ar), а также из наклона прямых, построенных в координатах $\ln P - \ln T$ (при $N = const$) были найдены средние значения изостерической теплоты адсорбции (\bar{q}_{st}) и изменения среднемольной энтропии адсорбции (ΔS^0), значения которых приведены в табл.6.2 ($\Delta S = S^r - S_a^s$).

На рисунке 6.5 показаны изобары адсорбции изопропанола на образце ZnO, обработанного в плазме тлеющего разряда в кислороде.

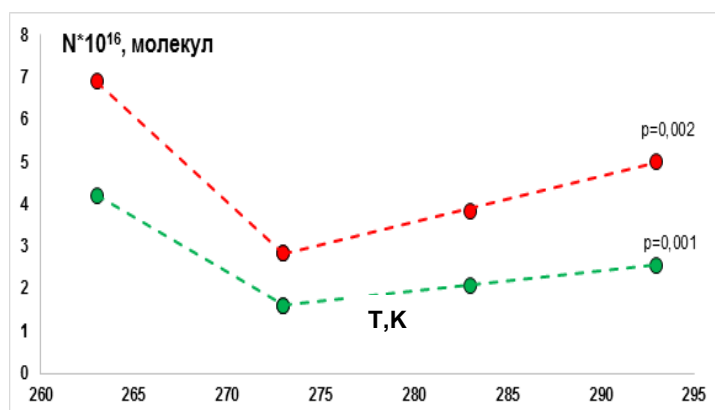


Рис. 6.5. Изобары для образца ZnO, обработанного в плазме тлеющего разряда в кислороде [p] – мм рт.ст.

После обработки образца ZnO в кислородной плазме был обнаружен рост количества адсорбата с увеличением температуры.

За исключением низких температур, форма изобары указывает на образование дополнительных дефектов, выступающих в качестве центров адсорбции, то есть адсорбция приобретает активированный характер с эндотермическим эффектом Q, поэтому определение термодинамических характеристик адсорбции приобретает полуколичественный оценочный характер. По двум температурам (263 К и 273 К) в координатах $\ln p - 1/T$ оценена изостерическая теплота адсорбции, а при более высоких температурах в тех же координатах определены значения Q. Если предположить, что изостерические теплоты сохраняют свое значение, то эндотермический эффект можно представить, как разность:

$$Q = q_{st} - \Phi, \quad (6.1)$$

где Φ – энергия, необходимая для образования новых центров адсорбции, представляющих собой дефекты. Величина Φ оказалась равной 19,7 ккал/моль, что

практически совпадает с такой же величиной, полученной для оксида цинка при адсорбции СО в работе [86].

Таблица 6.2 - Зависимость q_{st} и ΔS^0 для трех состояний поверхности ZnO: исходного, после обработки в ВЧ(Ar)-плазме и O₂-плазме

Состояние	ZnO исх.	ZnO+ВЧ(Ar)	ZnO+пл.О ₂ тл.р.
\bar{q}_{st} , ккал/моль	6,2	5,6	14,8
ΔS^0 , э.е.	20,3	19,1	30,4

Из сравнения значений изостерических теплот адсорбции видно, что наибольшее значение теплоты адсорбции изопропанола обнаружено для образца, обработанного в плазме тлеющего разряда в кислороде. В табл.6.3 приведено сравнение максимального и минимального количества адсорбата, отнесенное к единице поверхности, при разных условиях обработки.

Таблица 6.3 - Максимальное и минимальное количество адсорбированного изопропанола молекул/см² на исходном катализаторе ZnO, а также на образцах, модифицированных высокочастотной плазмой в аргоне и плазмой тлеющего разряда в кислороде [Nmax, Nmin] = молекул/см² при T=233K.

	ZnO исх.	ZnO+ O ₂ пл. тл. р.	ZnO+ВЧ(Ar)
Nmin	5.85*10 ¹²	3.52*10 ¹²	3.71*10 ¹²
Nmax	8.3*10 ¹²	7.63*10 ¹²	6.23*10 ¹²

6.1.3. Оценка общей кислотности поверхности ZnO

Общую кислотность поверхности определяли по адсорбции пиридина из раствора в октане, методика этих опытов описана в гл.2 по формуле (6.3)

$$\Gamma = (C_0 - C) \cdot V/S \quad (6.3)$$

где C₀- исходная концентрация пиридина, C-равновесная концентрация пиридина, V- объём раствора пиридина в октане, S-поверхность образца.

Результаты определения предельного количества адсорбированного пиридина на различных образцах ZnO приведены в таблице 6.4. Из таблицы видно, что рост количества адсорбированного пиридина указывает на увеличение кислотности после обработки в плазме тлеющего разряда в кислороде и высокочастотной плазмой в аргоне.

Таблица 6.4 - Предельное количество адсорбированного пиридина на 1 см² поверхности образцов до и после плазмохимических обработок

ZnO исх.	9,2*10 ¹³ , см ⁻²
ZnO+пл.О ₂ тл.р.	12,7*10 ¹³ , см ⁻²
ZnO+ВЧ(Ar)	18,18*10 ¹³ , см ⁻²

Из сравнения данных таблиц 6.3 и 6.4, можно заключить, что между изменением максимального количества изопропанола и числом кислотных центров отсутствует корреляция. Это дает основания считать, что кислотные центры не являются центрами адсорбции.

6.1.4. Модельные уравнения адсорбции

Дополнительную информацию о характере действия плазмохимических обработок на адсорбцию дает анализ формы изотерм адсорбции. Проверка показала, что в случае пропанола-2 уравнения изотерм адсорбции Лэнгмюра, Хилла - Де Бура и Фаулера не описывают полученных изотерм, но их можно представить в координатах уравнения индуцированной адсорбции (см. Гл.1 и Гл.5), которая применима к полупроводникам при малых степенях заполнения поверхности

$$\ln(N/p) = A - Dp \quad (6.4)$$

где параметр
$$D = (B_{12}B_0C/B_{11}RT) \quad (6.5)$$

отражает взаимодействие частиц адсорбата с электронами на поверхности адсорбента через вириальный коэффициент B_{12} , A – член, содержащий энтропию, R – газовая постоянная; C – параметр, зависящий от природы металла и адсорбированной молекулы; B_{11}, B_{12} – вириальные коэффициенты, учитывающие взаимодействие электронов между собой и с частицами адсорбата соответственно; B_0 – константа Генри при $T=0$.

На всех образцах, при всех температурах наблюдалось спрямление изотерм в координатах $\ln(N/p) - p$. В интервале значений от 0 до $4 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст., наклон этой зависимости был положительным, а при более высоких значениях равновесного давления – отрицательным. В качестве примера на рис. 6.6 приведены изотермы адсорбции пропанола-2 при различных температурах на исходном образце ZnO. На

рисунке 6.7 приведена зависимость в тех же координатах для катализатора ZnO, обработанного в высокочастотной плазме аргона, а на рисунке 6.8 для оксида цинка, обработанного в плазме тлеющего разряда кислорода.

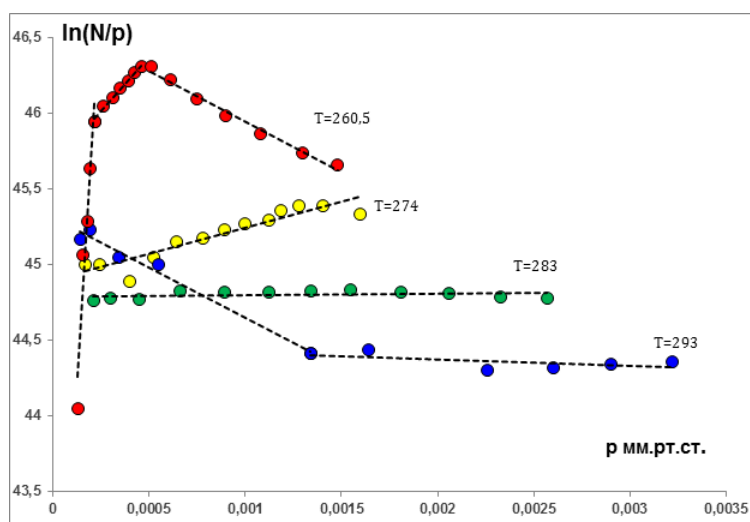


Рис. 6.6. Изотермы адсорбции пропанола-2 на исходном образце ZnO в координатах $\ln(N/p) - p$

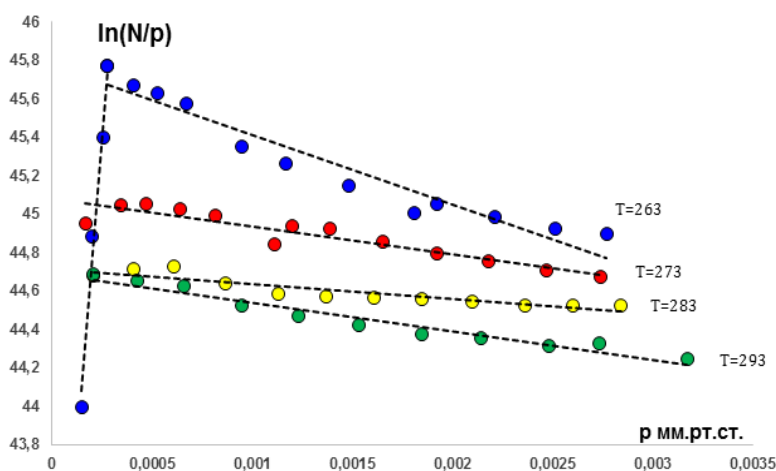


Рис. 6.7. Изотермы адсорбции пропанола-2 на образце ZnO+ВЧ(Ar) в координатах $\ln(N/p) - p$

Из рисунка 6.6 видно, что в зависимости от температуры наблюдается проявление различных форм адсорбции пропанола-2, при температурах 260 К и 274 К преобладают формы, для которых $D > 0$, что означает положительный заряд адсорбированных молекул, а при 283 К и 293 К $D < 0$ и, следовательно, заряд адсорбированных молекул - отрицательный. После обработки плазмой O_2 и плазмой ВЧ(Ar) (рис.6.7, 6.8) сохраняется одна положительно заряженная форма молекул при

всех температурах в области давлений $p < 4 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст., а при более высоких давлениях адсорбированные молекулы заряжены отрицательно.

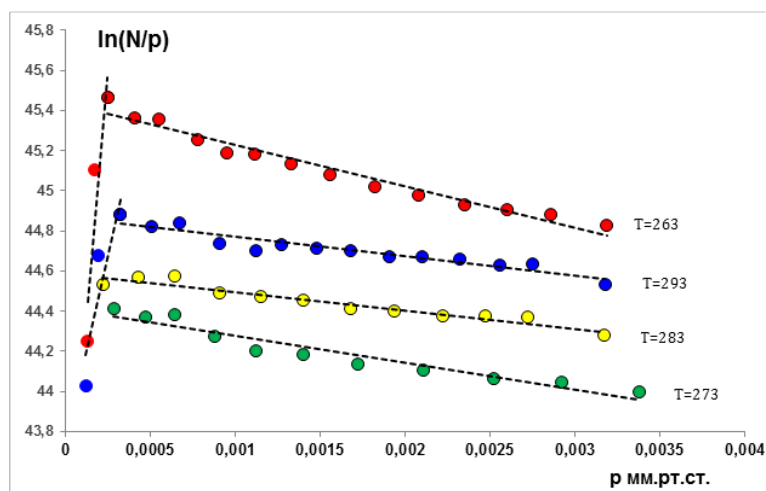


Рис. 6.8. Изотермы адсорбции изопропанола на образце $ZnO+O_2$ в координатах $\ln(N/p)$

– р

В таблице 6.5 приведены значения параметра D . Наклон линейных участков определяется значением заряда адсорбированных молекул.

Таблица 6.5 - Значение коэффициента $D \sim B_{12}$ при адсорбции пропанола-2 для трех состояний поверхности адсорбента: исходного, после обработки в ВЧ-Аг-плазме и в O_2 -плазме

Состояние	$D(1;2;3) (\text{мм рт.ст.})^{-1}$			
	263 К	273 К	283 К	293 К
ZnO исх.	21334; 1434; -672	343	8,9	-660; - 43,5
ZnO+ВЧ(Аг)	12847; -361	-144	-78	-149
ZnO+пл. O_2 тл.р.	9325; - 206	-135	-91	3803; -206

Из таблицы 6.5 следует, что в случае исходного образца ZnO при низкой температуре (260,5 К) присутствуют две формы положительно заряженных адсорбированных молекул и одна – отрицательно заряженная. С ростом температуры состояние этих форм изменяется. При 274 К – одна положительная, при 283 К – одна отрицательная, а при 293 К – две отрицательно заряженные формы. После обработки в плазме ВЧ(Аг) и в O_2 тлеющего разряда – одна форма положительно заряженных молекул и две формы – отрицательно заряженных.

6.2.1. Оценка доли прочной и индуцированной адсорбции пропанола-2 на оксиде никеля

Долю обратимой ($\beta < 0$) или индуцированной ($\beta > 0$) адсорбции оценивали по формуле $\beta = (N_2 - N_1)/N_1$. Здесь N_1 - число адсорбированных молекул при первом натекании, N_2 – при втором. Если $\beta = 0$, то оба натекания указывают на обратимый характер адсорбции. В табл.6.6 приведены средние значения величин β для трех состояний поверхности адсорбента до и после плазмохимических обработок.

Таблица 6.6 - Значение коэффициента β при адсорбции изопропанола на оксиде никеля при разных температурах для трех состояний поверхности адсорбента: исходного, после обработки в ВЧ-Ar-плазме и O₂-плазме

Состояние	Температура, К				
	243	253	263	273	283
NiO исх.	-0,7	-0,15	0,95	-0,45	0
NiO+ВЧ(Ar)	-0,3	0	0	-0,35	0,45
NiO + пл. O ₂ тл.р.	-0,5	-0,45	0,1	0	0,15

Из табл.6.6 видно, что для всех трех образцов преобладает прочная адсорбция изопропанола, которая изменяется с температурой неравномерно. Средние значения доли прочной адсорбции близки к 60 -75%. Снижение количества адсорбата при повторных натеканиях газа можно объяснить преобладанием блокировки поверхности над изменением электронной плотности поверхности адсорбента. Индуцированная адсорбция проявляется сравнительно редко. Величина $\beta > 0$ для всех состояний различается существенным образом. Следовательно, проявление индуцированной и прочной адсорбции зависит от температуры адсорбции и состояния поверхности адсорбента, которое изменяется за счет плазмохимических обработок.

6.2.2. Изотермы обратимой адсорбции пропанола-2 на NiO

На рис. 6.9 в качестве примера показаны изотермы адсорбции при разных температурах, относящиеся к исходному оксиду никеля.

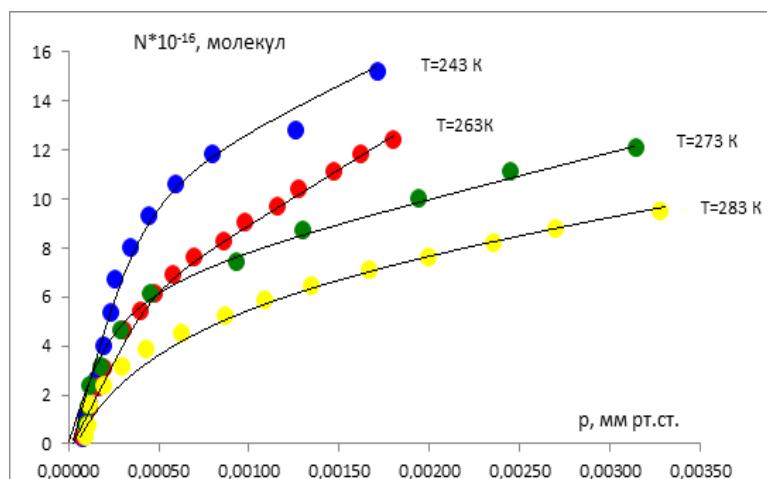


Рис. 6.9. Изотермы адсорбции пропанола-2 при разных температурах на исходном оксиде никеля

На рис.6.10 показаны изобары адсорбции при $p = 0,001$ мм рт.ст. В случае исходного образца адсорбция закономерно уменьшалась в интервале температур 243-283 К.

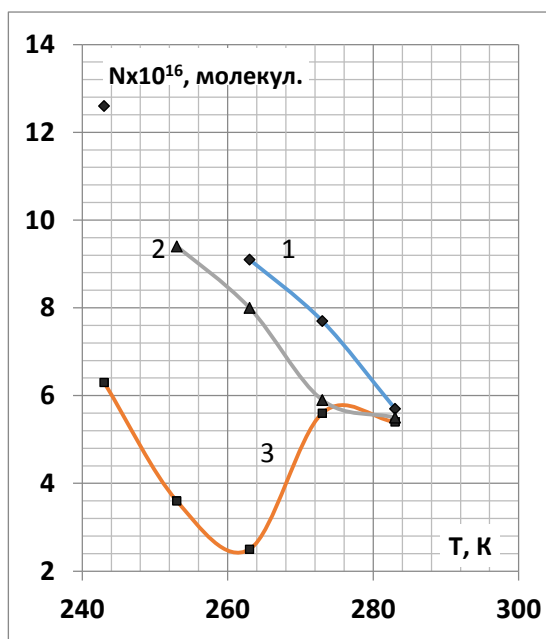


Рис. 6.10. Изобары адсорбции при $p = 0,001$ мм рт.ст. 1-исходный NiO, 2-NiO+O₂, 3-NiO+ВЧ-Ar

Как видно из рис. 6.10 в случае исходного образца оксида никеля и после обработки в O₂ -плазме величина адсорбции изопропанола при 253 - 283 К закономерно уменьшается. Изобара адсорбции после обработки в Ar плазме в интервале 243-253 К имеет отрицательный наклон, а в интервале 273 - 283К - положительный, что свидетельствует об активированном характере адсорбции. Обработка поверхности в

кислородной плазме слабо влияла на величину адсорбции изопропанола в области температур 253-283К.

Из изостер адсорбции пропанола-2 и наклона прямых, построенных в координатах $\ln P - \ln T$ (при $N=const$) были найдены средние значения изостерической теплоты адсорбции (\bar{q}_{st}) и изменения среднемольной энтропии адсорбции (ΔS^0), значения которых для трех состояний поверхности оксида никеля приведены в табл.6.7.

Таблица 6.7 - Значения термодинамических характеристик адсорбции пропанола-2 для трех состояний поверхности адсорбента: исходного, после обработки в ВЧ-Ar-плазме и O₂-плазме

Состояние	NiO исх.	NiO+ВЧ(Ar)	NiO+ O ₂ пл.тл.р.
\bar{q}_{st} , ккал/моль	6,6	1,2	5,1
ΔS^0 , э.е.	25,5	3,0	18,9

Уменьшение величин q_{st} и ΔS^0 после плазмохимических обработок можно объяснить понижением электронной плотности на поверхности оксида никеля, которое согласно [50] должно приводить к уменьшению энергии связи адсорбат – адсорбент.

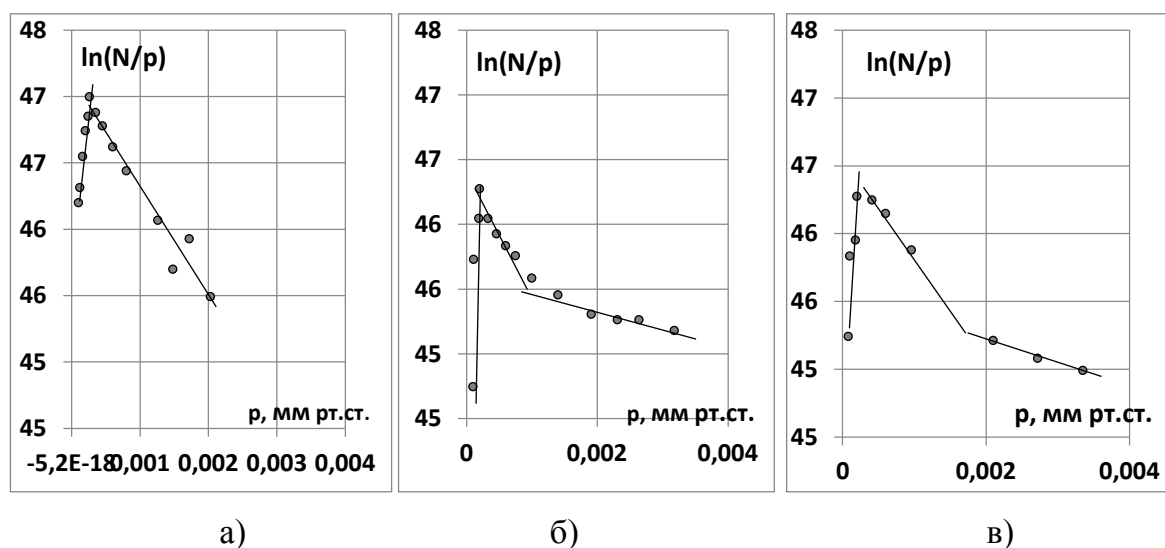


Рис. 6.11. Изотермы адсорбции пропанола-2 в координатах уравнения индуцированной адсорбции а) – для исходного оксида никеля, б) – для NiO+ВЧ(Ar), в) – для NiO+ пл. O₂ тл.р.

Анализ формы изотерм адсорбции показал, что уравнения изотерм адсорбции Лэнгмюра, Хилла- Де Бура и Фаулера, как и в случае ZnO не описывают полученных

изотерм, но их можно представить в координатах уравнения индуцированной адсорбции, которая применима к полупроводникам при малых степенях заполнения поверхности (уравнение (6.5))

Значения параметра D (формула (6.3)) приведены в табл.6.8. Наклон прямых участков определяется знаком коэффициента $D \sim B_{12}$ до и после излома (точка P^*).

Таблица 6.8 - Значение коэффициента $D \sim B_{12}$ при адсорбции пропанола-2 для трех состояний поверхности адсорбента: исходного, после обработки в ВЧ-Ar-плазме и в O_2 -плазме

Состояние	$D(1;2;3)$ (мм рт.ст.) ⁻¹				
	243 К	253 К	263 К	273 К	280,5 К
NiO исх.	4806; - 803	8957; -711	41272; -802; -305	48922;-935; -374	81884;-1136 -342
NiO+ВЧ(Ar)	5255;-666; -141	3487;-309	1297;-365	13335;-229	9899;-779; -437
NiO+пл. O_2 тл.р.	5127;-616; -177	17372; -677; -346	19571;-521 -235	14883;-551; -251	25470;-612; -167

Знак B_{12} зависит от соотношения кулоновского и поляризационного вкладов в потенциал $\phi(r)$. В области $P < P^*$ коэффициент $D > 0$, что может иметь место в случае концентрирования значительного положительного заряда на молекуле адсорбата. При $P > P^*$ коэффициент $D < 0$ означает отрицательный заряд частицы. Изменение знака поляризации адсорбированных молекул изопропанола указывает на наличие двух типов адсорбционных центров. Из таблицы видно, что в ряде случаев на поверхности адсорбата образуются частицы с различной величиной отрицательного заряда (два значения D), что указывает на неоднородность поверхности.

6.2.3. Определение кислотности поверхности NiO

Общую кислотность адсорбента определяли по адсорбции пиридина из раствора в октане. Предельные количества адсорбированного пиридина уменьшались после плазмохимических обработок: Γ_{\max} (моль/м²) = $1,67 \cdot 10^{-6}$ (исходный образец), $1,47 \cdot 10^{-6}$ (ВЧ-Ar плазма), $0,86 \cdot 10^{-6}$ (O_2 плазма тлеющего разряда). Эти данные характеризуют изменение общей кислотности – льюисовской и бренстедовской. Перед началом адсорбционного опыта образцы подвергались термообработке при 623

К в процессе откочки, поэтому вследствие десорбции поверхностных групп – ОН доля брэнстедовских центров понижалась, это дает основание считать, что адсорбция пиридина происходила в основном на центрах Льюиса. Поскольку на одном кислотном центре адсорбируется одна молекула пиридина, то число таких центров можно считать совпадающим с количеством молекул пиридина. В табл. 6.9 сопоставлено число кислотных центров с полным количеством n_{Σ} адсорбированных молекул пропанола-2 и обратимо адсорбированных молекул $n_{обр}$ при $T = 243\text{K}$.

Таблица 6.9 Сравнение числа кислотных центров (n_k) с полным (n_{Σ}) и обратимо адсорбированным количеством молекул пропанола-2 ($n_{обр}$) на 1 см^2 поверхности оксида никеля, $T = 243\text{ K}$. Исходный образец NiO, образец NiO после обработки в ВЧ- Ar плазме, NiO после обработки в O_2 плазме тлеющего разряда

Состояние	$n_k \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2}$	$n_{обр} \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-2}$	$n_{\Sigma} \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-2}$
NiO исх.	1,0	0,79	1,11
NiO+ВЧ(Ar)	0,88	0,64	1,04
NiO+пл. O_2 тл.р.	0,52	0,59	0,92

Из табл. 6.9 видно, что изменение числа кислотных центров после плазмохимических обработок согласуется с изменением количества адсорбированных молекул изопропанола, что дает основание считать кислотные центры центрами адсорбции; при малых степенях покрытия поверхности адсорбатом доля кислотных центров, взаимодействующих с молекулами изопропанола не превышает 18%, а доля центров, на которых происходит обратимая адсорбция - 10%. Различие в силе кислотности связано с наличием на поверхности ионов никеля не только в форме Ni^{2+} , но и в других состояниях $\text{Ni}^{\alpha+}$, где $\alpha = +3; +1,5; +1$; и другие дробные значения. Сказанное связано с подвижностью поверхностных электронов, которая зависит от плазмохимических обработок, а также от количества молекул адсорбата и их заряда, как это следует из [39]. Об этом также свидетельствуют данные РФЭС, указывающие на наличие различных заряженных форм никеля (см. Гл.3). Прочная адсорбция, по-видимому, происходит на кислотных центрах с высокой силой, а обратимая – с более низкой. Сказанное не исключает возможности адсорбции молекул изопропанола на других центрах, например, на структурных дефектах, возникающих в результате плазмохимических обработок.

6.3. Каталитические превращения изопропанола на оксидах цинка и никеля*

Представлялось интересным дополнить результаты изучения адсорбции исследованием влияния плазмохимических обработок и роли кислотности на каталитические характеристики реакции превращения изопропанола. Превращение изопропанола согласно [93,94] может протекать по двум направлениям – дегидратации и дегидрирования. Выход ацетона определялся в интервале температур 533 – 643 К в режиме нагрева и охлаждения катализатора, анализ состава реакционной смеси показал, что на обоих оксидах протекает только реакция дегидрирования. На основании температурных зависимостей выхода продукта в координатах уравнения Аррениуса при степенях превращения менее 20% были определены экспериментальные энергии активации и значения предэкспоненциального множителя.

6.3.1. Оксид цинка

Опыты проводили в проточных условиях в интервале температур 530 - 640 К. В опытах использовали исходный образец ZnO, а также тот же образец, предварительно обработанный плазмой тлеющего разряда в кислороде и высокочастотной плазмой в аргоне. В табл. 6.10 приведены значения глубины превращения изопропанола до и после плазмохимических обработок, указывающие на рост конверсии после этих обработок.

Таблица 6.10 - Зависимость глубины превращения изопропанола в % до и после плазмохимических обработок на оксиде цинка

ZnO исх.		ZnO+ O ₂ пл.тл.р.		ZnO+ВЧ(Ar)	
T, К	Y, %	T, К	Y, %	T, К	Y, %
533	5,73	553	3,1	543	1,7
543	7,17	573	4,4	563	4,2
553	7,37	593	15,5	573	8,4
563	7,97	603	14,1	583	9,4
583	8,93	613	19,2	603	11,2
603	11,2	633	20,1	623	15,2
633	12,6	593	3,1	643	16,6

Зависимость выхода ацетона от температуры при различных условиях представлена на рис. 6.12. Сплошные кривые относятся к повышению температуры, а пунктирные – к понижению. Из положения этих кривых видно, что при понижении температуры активность воспроизводится для исходного образца, для образца, обработанного плазмой тлеющего разряда в кислороде и несколько снижается для образца, обработанного высокочастотной плазмой в аргоне. Те же зависимости в координатах уравнения Аррениуса показаны на рис.6.13 (а) и (б).

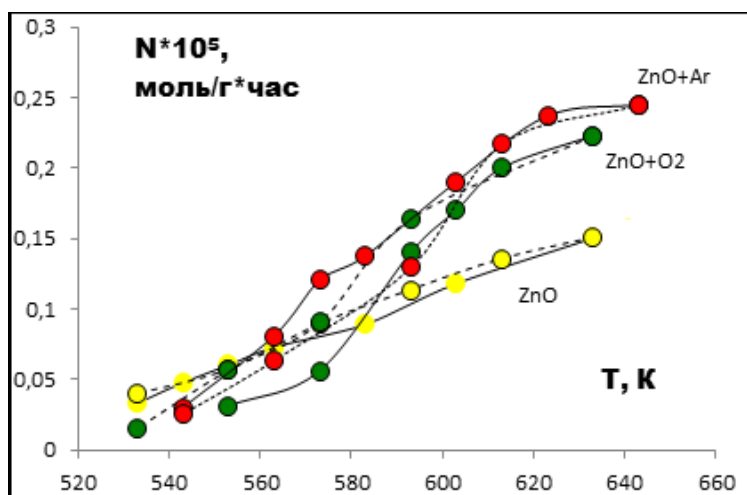


Рис. 6.12. Температурные зависимости выхода ацетона на исходном образце ZnO и после его обработки в плазмах

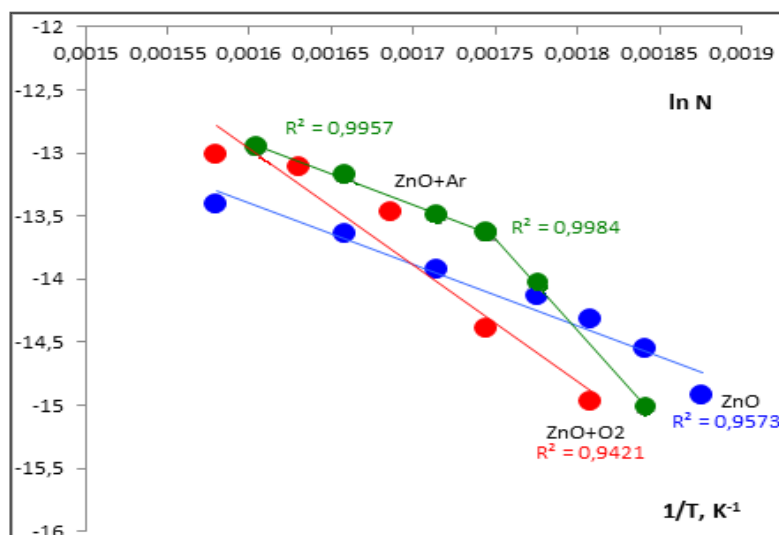


Рис. 6.13а. Температурные зависимости выхода ацетона (при нагревании) на исходном образце ZnO и после его обработки в плазмах в координатах уравнения Аррениуса

*Автор благодарит доцентов кафедры физической и коллоидной химии РУДН И.Г.Братчикову и А.И. Пылинину за помощь при исследовании адсорбции и катализа на оксидах.

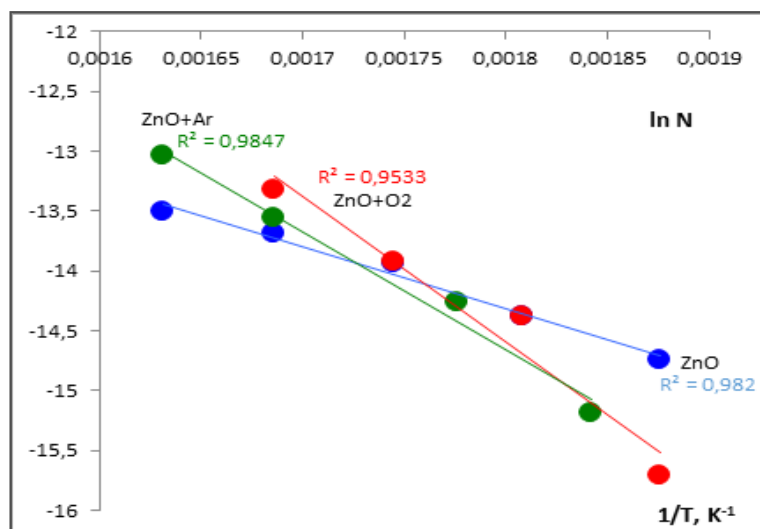


Рис. 6.136. Температурные зависимости выхода ацетона (при охлаждении) на исходном образце ZnO и после его обработки в плазмах в координатах уравнения Аррениуса

В таблице 6.11 приведены значения экспериментальной энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя.

Таблица 6.11 - Значение энергии активации E и логарифма предэкспоненциального множителя $\ln N$ для образцов с цинком в режиме нагрева/охлаждения катализатора

Состояние	Нагрев		Охлаждение	
	E_a , кДж/моль	$\ln N_0$	E_a , кДж/моль	$\ln N_0$
ZnO	40,2	-5,7	43,2	15,8
ZnO+пл. O ₂ тл.р	82,1	1,7	100,9	28
ZnO+ВЧ(Ar)	120,5/41,1	11,7 -/5,0	82,1	23,8

Из рис.6.12, 6.13 (а,б) и табл. 6.11 видно, что после обработки ZnO в плазме тлеющего разряда в кислороде, энергия активации увеличивается вдвое, и величина логарифма предэкспоненциального множителя также увеличивается. Поэтому выше 580 К активность существенно увеличивается за счет роста предэкспоненты. После обработки образца в высокочастотной плазме в аргоне в интервале температур 543 – 573 К, энергия активации составляет 120,5 кДж/моль, а в интервале температур 573 – 623К эта величина - 41,1 кДж/моль. Соответствующие значения логарифма предэкспонент: 11, 7 и -5. Наблюдаемые результаты можно объяснить следующим образом: увеличение активности после обработки плазмой тлеющего разряда в кислороде обусловлено существенным увеличением числа менее активных, чем у исходного образца каталитически активных центров, после обработки

высокочастотной плазмой в аргоне при низких температурах (до 573 К), рост активности можно объяснить аналогичным образом.

При высоких температурах (выше точки излома) значение энергии активации практически совпадают со значениями для исходного образца, предэкспонента отличается также незначительно, но активность повышается за счет роста предэкспоненты ($\ln N = -5,7$, $\ln N = -5,0$). Следовательно, при более высоких температурах действие высокочастотной аргонной плазмы на активность катализатора существенно нивелируется.

На рис.6.14 представлена зависимость между выходом ацетона и кислотностью при $T = 593$ К, где N_a – выход ацетона при 593 К.

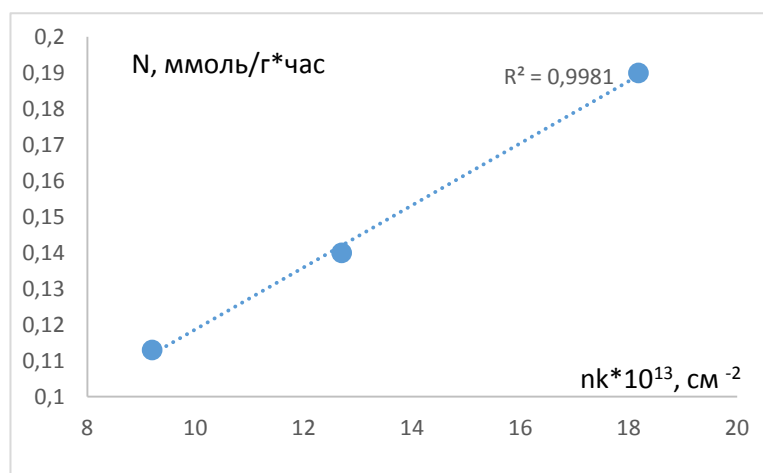


Рис. 6.14. Зависимость выхода ацетона от числа кислотных центров на ZnO

Из рисунка видно, что активность линейно увеличивается с ростом кислотности после плазмохимических обработок. Это дает основание считать, что кислотные центры совпадают с каталитически активными центрами реакции дегидрирования изопропанола.

6.3.2. Оксид никеля

Опыты проводили на исходном образце NiO и тем же образцом, подвергнутом плазмохимическим обработкам. Продуктом реакции в данном случае также был ацетон.

В таблице 6.13 показана зависимость глубины превращения до и после плазмохимических обработок.

Таблица 6.13 - Зависимость глубины превращения изопропанола на NiO до и после плазмохимических обработок

NiO исх.		NiO+ O ₂ пл.тл.р.		NiO+ВЧ(Ar)	
T, К	Y, %	T, К	Y, %	T, К	Y, %
563	0,1	533	0,3	533	0,6
573	0,2	553	0,8	573	5,2
583	0,2	573	2,6	593	10,1
593	0,4	583	5,5	603	11,4
613	0,6	593	7,8	613	11,8
633	2,4	603	9,0	623	12,2
643	2,5	613	9,8	633	13,1
653	4,1	623	14,3	643	14,3

На рис. 6.15 показана зависимость выхода ацетона от температуры для исходного образца и после плазмохимических обработок. Видно, что оба типа плазмы существенно увеличивают активность оксида никеля.

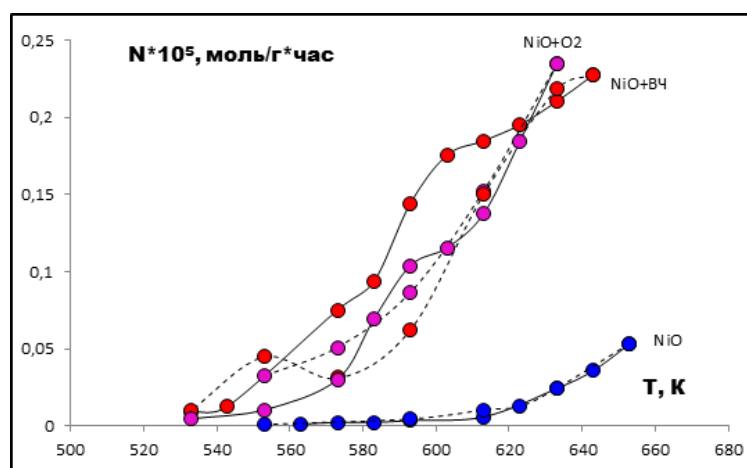


Рис. 6.15. Температурные зависимости выхода ацетона на исходном образце NiO и после его обработки в плазмах

Те же данные представлены в координатах уравнения Аррениуса. На рис.6.15а при нагревании, а на рис 6.15б – после охлаждения.

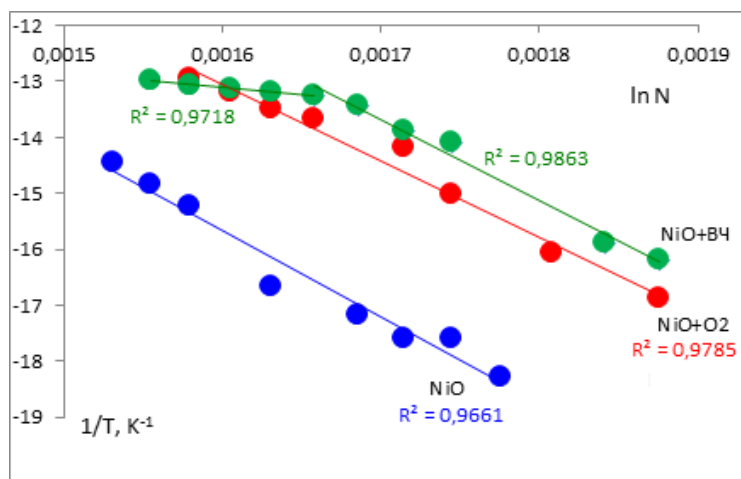


Рис. 6.15а. Температурные зависимости выхода ацетона (при нагревании) на исходном образце NiO и после его обработки в плазмах в координатах уравнения Аррениуса

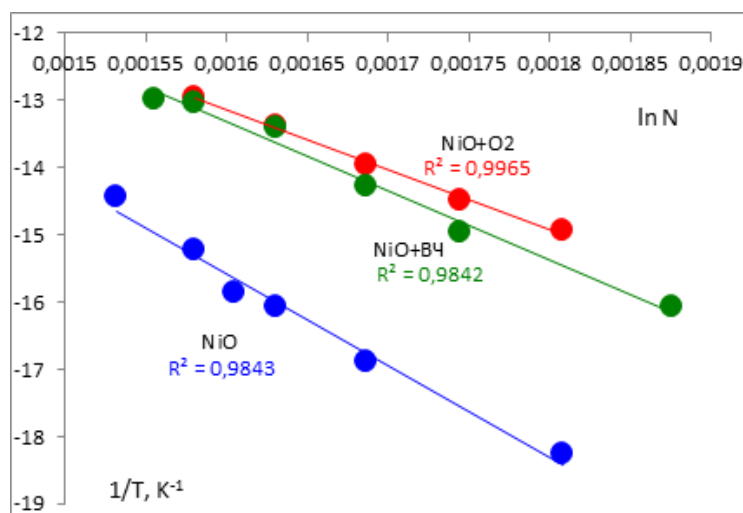


Рис. 6.15б. Температурные зависимости выхода ацетона (при охлаждении) на исходном образце NiO и после его обработки в плазмах в координатах уравнения Аррениуса

В таблице 6.11 приведены значения экспериментальной энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя.

Таблица 6.14 - Значение энергии активации E и логарифма предэкспоненциального множителя $\ln N$ для образцов с никелем в режиме нагрева/охлаждения катализатора

Состояние	Нагрев		Охлаждение	
	E_a , кДж/моль	$\ln N_o$	E_a , кДж/моль	$\ln N_o$
NiO	128,4	9,1	113,1	6,2
NiO+пл. O ₂ тл.р	113,5	8,8	73,5	1,0
NiO+BЧ(Ar)	119,7/21,6	10,8/8,9	85,2	1,34

Во всех случаях наблюдается уменьшение энергии активации после плазмохимических обработок и уменьшение предэкспоненты, за исключением

случая, когда обработка проводилась в высокочастотной плазме в аргоне и опыт проводили с повышением температуры. Существенный рост активности, как при повышении, так и при понижении температуры (несмотря на некоторую дезактивацию при понижении температуры) в обоих случаях связан с уменьшением энергии активации. Это означает, что после плазмохимических обработок происходит образование более активных, но существенно менее многочисленных каталитически активных центров.

После плазмохимических обработок кислотность уменьшалась, поэтому изменение активности не связано с изменением числа кислотных центров. То - есть в качестве активных центров, образующихся после обработки плазмой, выступают вновь образовавшиеся дефекты поверхности другой структуры.

Для сравнения каталитической активности обоих оксидов, которая наблюдалась в различных условиях, в табл.6.15 представлены значения выхода ацетона при различных температурах, из которых видно, что активность исходного образца оксида цинка существенно выше, чем активность исходного образца оксида никеля.

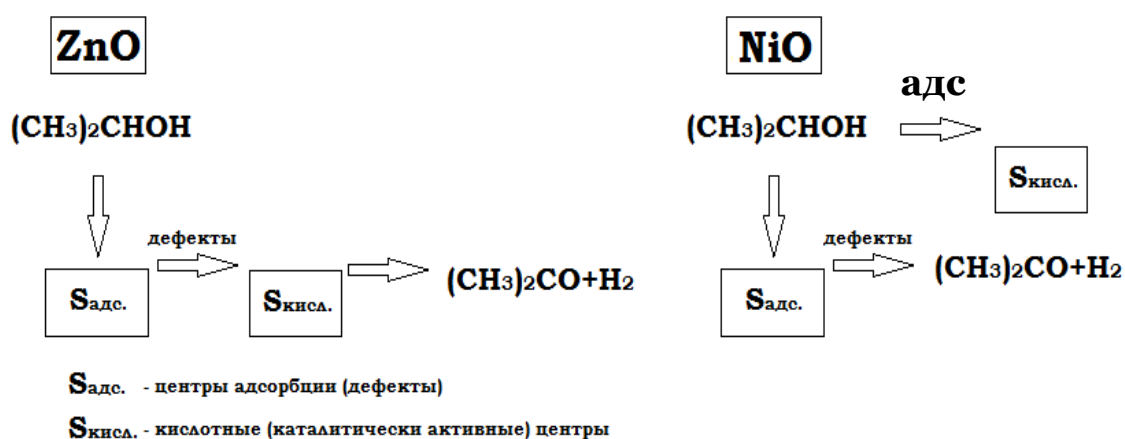
Таблица 6.15 - Значение выходов для всех катализаторов в режиме нагрева/охлаждения при температурах 280, 320 и 360 °С (моль/г*час)

Тем-ра	Нагрев			Охлаждение		
	280	320	360	280	320	360
ZnO	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
ZnO+O ₂	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
ZnO+ВЧ	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
NiO	$0,12 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
NiO+O ₂	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
NiO+ВЧ	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$

Обработка обоими видами плазмы увеличивает активность обоих оксидов до приблизительно одинаковых значений, несмотря на различные механизмы этого процесса. В случае исходного образца ZnO и образца, обработанного высокочастотной плазмой в аргоне рост каталитической активности происходит за счет изменения числа активных центров.

Рассмотрим случай реакции на ZnO. Корреляция адсорбированного количества спирта с кислотными центрами отсутствует, но наблюдается корреляция каталитической активности с числом кислотных центров. Поэтому схему превращения в этом случае можно представить так: изопропанол адсорбируется на центрах не кислотной природы, то есть дефектах, и эти молекулы диффундируют к кислотным активным центрам.

В случае NiO отсутствует корреляция активности с числом кислотных центров, поэтому реакция протекает по другой схеме.



Схемы реакций

Заключение к Главе 6

Обратимая адсорбция пропанола-2 на ZnO и NiO происходит на центрах, которые образуются при взаимодействии подвижных электронов полупроводникового оксида с частицами адсорбата, вследствие чего при малых степенях покрытия поверхности изотермы описываются уравнением индуцированной адсорбции. Предварительная обработка поверхности NiO и ZnO плазмой тлеющего разряда в O₂ и высокочастотной плазмой в Ar изменяет изостерические теплоты и значения энтропии адсорбции. Указанные обработки увеличивают общую кислотность поверхности ZnO и уменьшают ее в случае NiO. Кислотные центры ZnO не являются центрами адсорбции изопропанола, но могут быть такими центрами в случае NiO. Каталитическая активность реакции дегидрирования изопропанола

увеличивается после обоих видов плазмохимической обработки: на ZnO это происходит за счет роста числа активных центров, а в случае NiO вследствие формирования более активных центров с пониженной энергией активации. Реакция дегидрирования изопропанола на ZnO протекает с участием кислотных центров, а на NiO эти центры в реакции не участвуют.

Выводы

1. Исследована реакция дегидрирования пропанола-2 на катализаторах Cu 5% масс./SiO₂ и Ni 2% масс. /SiO₂. Впервые обнаружено увеличение каталитической активности после обработки катализаторов в плазме тлеющего разряда в O₂, H₂, Ar и высокочастотной плазме в водороде (ВЧ-H₂). Установлено, что плазмохимические обработки изменяют размеры частиц металлов и микронапряжения в них. Рост активности обусловлен появлением дополнительного числа малоактивных центров, в состав которых входит активный углерод.

2. Впервые обнаружено, что введение церия в состав медных и никелевых, катализаторов сопровождается диспергированием частиц Co и Ni. В случае никелевого катализатора плазмохимические обработки в большей степени увеличивали активность в реакции дегидрирования пропанола-2, чем добавки церия, а в случае медного катализатора - в меньшей степени. Установлено, что в обоих случаях в состав активных центров входит активный углерод.

3. Впервые установлено, что активность в реакции дегидрирования пропанола-2 на катализаторе Co5% масс /SiO₂ увеличивается после плазмохимических обработок плазмой тлеющего разряда в O₂, H₂, Ar и ВЧ-H₂; рост активности обнаружен также после введения в катализатор церия и калия. Показано, что рост активности обусловлен созданием центров с пониженной энергией активации, в состав которых входит углерод. Действие плазмы ВЧ-H₂ и добавки церия деформируют частицы кобальта.

4. Впервые обнаружено, что обработки катализатора Co5% масс/SiO₂ плазмой тлеющего разряда в O₂, H₂ Ar, а также высокочастотной плазмой в H₂ и Ar увеличивают многократно активность основной реакции углекислотной конверсии метана с образованием H₂ и CO вследствие формирования новых центров катализа.

5. Изучена адсорбция пропанола-2 на адсорбентах состава Cu20% масс/SiO₂, Ni 15% масс./SiO₂, Co15% масс/SiO₂. Обнаружено, что часть адсорбата прочно удерживается поверхностью и не удаляется откачкой при температуре опыта. Обратимая часть адсорбции описывается уравнением индуцированной адсорбции, из параметров которой следует, что молекулы адсорбата заряжаются в двух формах:

положительной и отрицательной. Показано, что после плазмохимических обработок и добавок церия в случае медных и кобальтовых катализаторов, изостерическая теплота обратимой адсорбции и энтропии адсорбции увеличивается. В случае никелевого адсорбента рост указанных величин происходит после обработки плазмой ВЧ-Н₂ и добавки церия, а обработка аргоновой и кислородной плазмой уменьшает значение обоих параметров. Указанные изменения обусловлены изменениями состава частиц металла вследствие изменения содержания активного углерода в них.

6. Впервые установлено, что обратимая адсорбция изопропанола на полупроводниковых оксидах ZnO, NiO описывается уравнением индуцированной адсорбции. Показано, что предварительная обработка поверхности ZnO и NiO плазмой тлеющего разряда в O₂ и Ar изменяет значения изостерических теплот и энтропии адсорбции, те же обработки увеличивают общую кислотность поверхности в случае ZnO и уменьшают ее в случае NiO. Кислотные центры ZnO не являются центрами адсорбции изопропанола, но могут быть такими центрами в случае NiO.

7. Обнаружено увеличение активности в реакции дегидрирования изопропанола после плазмохимических обработок (в O₂ и Ar) на ZnO и NiO. В случае ZnO рост активности связан с увеличением числа активных центров, а в случае NiO с формированием центров с пониженной энергией активации. Реакция на ZnO протекает с участием кислотных центров, а в случае NiO эти центры в реакции не участвуют.

Список литературы

1. Казанский Н.Л., Колпаков В.А. Исследование механизмов формирования низкотемпературной плазмы газовым разрядом высоковольтного типа // Компьютерная оптика. 2003. № 25. С. 112-116.
2. Химия. Большой энциклопедический словарь / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – 2-е изд. – Большая Российская Энциклопедия, 1998. 445 с.
3. Рыбкин В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т.6. № 3. С. 58-63.
4. Черняев В.И. Физико-химические процессы в технологии РЭА. М.: Высшая школа, 1987. 376 с.
5. Ивановский Г.Ф. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986. 232 с.
6. Колпаков А. И., Колпаков В. А., Кричевский С.В. Ионно-плазменная очистка поверхности контактов реле малой мощности // Электронная промышленность. 1996. №5. С. 41-44.
7. Неклюдов И.М., Купченко Ю.В., Картмазов Г.Н., Купченко В.В., Ломино Н.С., Савченко В.И. Природа и механизм модификации материалов на большую глубину при обработке низкоэнергетической плазмой тлеющего разряда // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 4. С. 17-27.
8. Абдуллин Е.Ш., Абуталипова Л.Н., Махоткина Л.Ю. Влияние низкотемпературной неравновесной плазмы на водостойкость кожевенного полуфабриката // Текстильная химия. 1997. №2(11). С. 62-64.
9. Мартыненко Ю.В. Взаимодействие плазмы с поверхностями. М.:ИТН.Сер. Физика плазмы. ВИНТИ, 1982. Т.3. 119 с.
10. Пистунович В.И., Шаталов Т.Е. Термоядерный реактор на основе токамака. М.:ИИТ.Сер. Физика плазмы. ВИНТИ, 1981.Т.2. 134 с.
11. Ягодковская Т.В., Лунин В.В. Модифицирование поверхности цементов и цеолитных катализаторов тлеющим разрядом // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. №5. С. 775-779.

12. Gavrilova T.B., Nikitin Yu. S., Vlasenko E. V. et. al. Gas chromatographic investigation of silica supports modified in a high-frequency low-temperature plasma // J.Chromatogr. 1991. V.552. № 1-2. P. 179-185.
13. Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В., Бейлин Л.А., Шпиро Е.С., Лунин В.В. Модифицирование катализатора Fe_2O_3 /ЦВМ синтеза Фишера-Тропша в тлеющем разряде кислорода и аргона // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. №6. С. 1507-1511.
14. Еремин Е.Н. Элементы газовой электрохимии. М.: МГУ, 1968. 210 с.
15. Хворостовская Л.Э., Янковский В.А. О механизме образования озона в тлеющем разряде в молекулярном кислороде // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. С. 26.
16. Соколов В.Ф., Тимоненко И.Ю., Соколова А.Ю., Макаров М.А. Плазмотехнология. Киев: Научная мысль. 1990. 350 с.
17. Стадниченко А.И., Сорокин А.М., Боронин А.И. Исследование наноструктурированных пленок оксида меди CuO методами РФЭС, УФЭС и СТМ // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49. № 2. С. 353-359.
18. Пархоменко И.Д., Сорока П.И., Краснокутский Ю.И. Плазмохимическая технология. Новосибирск: Наука. 1991. 392 с.
19. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука. 1987. 590 с.
20. Popov O.A. High Density Plasma Sources. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1997. 465p.
21. Сагбиев И.Р. Характеристики высокочастотного емкостного разряда пониженного давления в процессах обработки материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2007. № 3-4. С. 289-293.
22. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: теория и практика применения. Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 2000. 348 с.
23. Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В., Лунин В.В., Плахотник В.А. Регенерация катализатора алкилирования изобутена *n*-бутенами в тлеющем разряде кислорода // Кинетика и катализ. 1991. Т.32. №6. С. 1511-1515.
24. Високов Г.П. Кинетические исследования восстановления и активности плазмохимически синтезированных или регенерированных ультрадисперсных катализаторов для синтеза аммиака // Химия высоких энергий. 1992. Т.26. №5. С. 462.

25. Алуна Р., Псху З.В., Михаленко И.И., Ягодский В.Д. Кинетика дегидроциклизации н-гексана на родиевой и медно-родиевой плёнках // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. №11. С. 1952-1955.

26. Псху З.В., Ряшенцева М.А., Ягодская Т.В., Ягодский В.Д., Егорова О.В. Влияние плазмохимической обработки меднородиевых нанесённых на сибунит катализаторов на их дегидрирующую активность // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. №8. С. 1437-1442.

27. Ягодский В.Д., Исаева Н.Ю., Кондарь А.А. Кинетика дегидрирования циклогексана на массивном никеле, модифицированном плазмохимическими обработками его поверхности // Журн. физ. химии. 2005. Т.79. №7. С. 1194-1196.

28. Lui C.J., Yu K., Zhang Y.P et al. Characterization of plasma treated Pd/HZSM-5 catalyst for methane combustion // Appl. Catalysis B: Environmental. 2004. V.47. P. 95-101.

29. Kim H.H., Tsubota S., Daté M. et al. Catalyst regeneration and activity enhancement of Au/TiO₂ by atmospheric pressure nonthermal plasma // Appl. Catalysis A: General. 2007. V.329. P. 93-100.

30. Zhu P., Huo P., Zhang Y., et al. Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of methane // Appl. Catalysis B: Environmental. 2008. V.81. №1-2. P. 132-140.

31. E.S. Lokteva, Lazko A.E., E.V. Golubina, V.V. Timofeev et al. Regeneration of Pd/TiO₂ catalyst deactivated in reductive CCl₄ transformation by the treatment with supercritical CO₂, ozone or oxygen plasma // J.Supercritical Fluids. 2011. V.58. P. 263-271.

32. Ряшенцева М. А. Селективное дегидрирование изопропилового спирта на низкопроцентных нанесённых биметаллических ренийсодержащих катализаторах // Известия Академии наук. Серия химическая. 1998. № 11. С. 283-290.

33. Трофимова А.А., Ряшенцева М.А., Исаева Н.Ю. и др. Влияние плазмохимических обработок никелевого и медно-никелевого катализаторов, нанесённых на сибунит, на их дегидрирующую активность // Журн. физ. химии. 2007. Т.81. №5. С. 810 - 814.

34. Shorthouse L. I., Roberts A. I., Raval R. Propan-2-ol on Ni (111): identification of surface intermediates and reaction products // Surf. Sci. 2001. Т. 480. P. 37 – 46.

35. Ягодковский В.Д., Боженко К.В., Ягодковская Т.В., Трофимова А.А. и др. Дегидрирование изопропанола на никель-марганцевом катализаторе, обработанным в плазме тлеющего разряда кислорода, аргона и водорода // Журн. физ. химии. Т.82. №1. С. 59-64.
36. Rioux R. M., Vannice M. A. Dehydrogenation of isopropyl alcohol on carbon – supported Pt and Cu – Pt – catalysts // Journ. Catalysis. 2005. V. 233. № 1. P. 147-165.
37. Rioux R. M., Vannice M. A. Hydrogenation/Dehydrogenation reactions: Isopropanol Dehydrogenation over copper Catalyst // Journ. Catalysis. 2003. V. 216. № 1-2. P. 362-376.
38. Y.Han, J.Shen. Microkinetic analysis of isopropanol dehydrogenation over Cu/SiO₂ catalyst // Applied Catalysis. 2001. V. 205. № 1-2. P. 79-84.
39. Ягодковский В. Д., Рэй С. К. Об изменении электронного состояния поверхности металла при адсорбции // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358-2542.
40. Михаленко И.И., Ягодковский В.Д. Статистико-термодинамический анализ изменения электронной плотности поверхности металла при адсорбции // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 600-605.
41. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys.Rev. 1965. V.140. № 4A. P. 1133-1138.
42. Lang N.D. Density-functional studies of chemisorptions on simple metals // Aspect Kinetics and Dyn. Surface React. Workshop, La Jona, Calif., 1979, 1980. N.Y., P. 137-149.
43. Smith J.R. Self-consistent many electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals // Phys.Rev. 1969. № 181. P. 522-529.
44. Lang N.D. Kohn W. Theory of metal surfaces, charge densities and surface density // Phys.Rev. 1970. № B1. P. 4555-4566.
45. Ying S.C., Smith J.R., Kohn W. Self-consistent screening of charges embedded in a metal surface // J. Vacc.Sc.Techn. 1972. V.9. №2. P. 575-578.
46. Smith J.R., Ying S.C., Kohn W. Chemisorbed hydrogen, electron scattering, resonance levels and vibration frequency // Sol.Sf.Comm. 1974. V.15. № 9. P. 1491-1494.

47. Ying S.C., Smith J.R., Kohn W. Density-functional theory of chemisorptions on metal surfaces // *Phys.Rev.* 1975. V. B11. №4. P. 1483-1496.
48. Smith J.R., Ying S.C., Kohn W. Charge densities and binding energies in hydrogen chemisorptions // *Phys.Rev.Lett.* 1973. V.30. №13. P. 610-613.
49. Lang N.D. The density-functional formalism and the electronic structure of metal surfaces // *Sol.St.Phys.*, Academic press: N.Y., 1973. P. 225-232.
50. Mavroyannis C. The interaction of neutral molecules with dielectric surfaces // *Mol.Phys.* 1963. V.6. P. 593-600.
51. Ягодовский В.Д., Рэй С.К. Индуцирование неоднородности металла при адсорбции // *Журн.физ.химии.* 1986. Т.60. № 10. С. 2485-2489.
52. De Boer J.H., Kasperema J.H., Vandongen R.H., Brokhoff J.C.P. Krypton adsorption on the surface of copper powder // *J. Interface Sci.* 1972. V. 38. № 1. P. 97.
53. Haul R.A.W., Swart E.R. A. Argon adsorption an der Oberfläche von Eisenpulver // *Z. Electrochem.* 1957. B. 61. №3. С. 5380-5387.
54. Лебедев Н. И., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. Влияние серы и калия на адсорбцию монооксида углерода и его взаимодействие с водородом на ультрадисперсном порошке никеля // *Кинетика и катализ.* 1999. Т. 40. № 4. С. 590-598.
55. Крылов О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // *Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева.* 2001. Т. XLIV. №1. С. 19-33.
56. Bradford M. C. J., Vannice M. A. CO₂ Reforming of CH₄ // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1999. V. 41. №1. P. 1–42.
57. Бодров М. А., Апельбаум Л. О. Кинетика реакции метана с двуокисью углерода на поверхности никеля // *Кинетика и катализ.* 1967. Т.8. №4. С. 379-384.
58. Bradford M.C.J., Vannice M.A. Catalytic Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Nickel Catalysts (I-II) // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 142. №1. P. 73–122.
59. Zhang Z.L., Verykios X.E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts // *Catal. Today.* 1994. V. 21. P. 589-595.
60. Horiuchi T., Sakuma K., Fukui T., Kubo Y., Osaki T., Mori T. Suppression of Carbon Deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by Adding Basic Metal Oxides to a Ni/Al₂O₃ Catalyst // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 144. P. 111–120.

61. Yamazaki O., Nozaki T., Omata K., Fujimoto K. Reduction of Carbon Dioxide by Methane with Ni-on-MgO-CaO Containing Catalysts // Chem. Lett. 1992. V. 21. P. 1953–1954.
62. Osaki T., Horiuchi T., Suzuki K., Mori T. Suppression of Carbon Deposition in CO₂-reforming of Methane on Metal Sulfide Catalysts // Catal. Lett. 1995. V. 35. P. 39–43.
63. Wang S., Lu G.Q., Millar G.J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state-of-the art // Energy & Fuels. 1996. V. 10. № 4. P. 896–904.
64. Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Галактионова Л.В. Влияние модифицирующих добавок на каталитические свойства интерметаллида Ni₃Al в процессе углекислотной конверсии метана // Журн. физ. химии. 2009. Т.83. №4. С. 726-732.
65. Икин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск:ТГУ, 1989. 210 с.
66. Аркатова Л.А., Курина Л.Н. Модифицирование хромом и вольфрамом интерметаллида Ni₃Al для углекислотной конверсии метана в синтез – газ // Журн. физ. химии. 2010. Т.84. №1. С. 24 - 29.
67. Аркатова Л. А. Влияние содержание никеля на каталитическую активность и стабильность систем на основе интерметаллида Ni₃Al в конверсии природного газа диоксидом углерода // Журн. физ. химии. 2010. Т.84. №4. С. 647 - 654.
68. Елкин А.Б., Мельников А.П., Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л., Сосна М.Х., Зыонг Ч. Изучение каталитического процесса углекислотной конверсии природного газа // Газохимия. 2009. №3 (7). С. 14-15.
69. Елкин А.Б., Лapidус А.Л., Жагфаров Ф.Г., Зыонг Ч. Определение параметров углекислотной конверсии природного газа // Технологии нефти и газа. 2010. №4 (69). С.15-18.
70. Елкин А.Б., Лapidус А.Л., Жагфаров Ф.Г., Зыонг Ч. Разработка катализаторов углекислотной конверсии природного газа // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. №8. С. 39-42.
71. Зыонг Чи Чунг. Получение синтез-газа углекислотной конверсией метана: дис. канд. хим. наук. М., 2012. 104 с.
72. Горяинова А.Н., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Серов Ю.М. Углекислотная конверсия метана на системах, содержащих наночастицы Fe и MnO₂ // Всероссийская

научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования». Тезисы докладов. 23-27 апреля 2012г. Ч.2. Секция «Секция «Неорганическая и координационная химия». Секция «Физическая и коллоидная химия». М.:РУДН. 2012. С. 128.

73. Serov Y.M., Sheshko T. F., Goryainova A.N., Kryuchkova T.A. Dry (carbon dioxide) reforming of Methane on systems containing molybdenum oxycarbides and carbides // 11th European Congress on Catalysis – Europa Cat-XI, book of abstracts. Lyon, 2013. P. 241.

74. Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Горяинова А.Н., Серов Ю.М. Каталитическая активность карбидов и оксикарбидов молибдена в углекислотной конверсии метана // Менделеев-2013. Физическая химия. Седьмая всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям. Тезисы докладов. СПб.: Соло, 2013. С. 61-62.

75. Крючкова Т.А. Особенности каталитической углекислотной конверсии метана на наноструктурированных перовскитоподобных ферритах гадолиния // VIII всероссийский фестиваль науки в Москве. 11-12 октября 2013 г. : сборник научных статей студентов и аспирантов – победителей международных, всероссийских и университетских конкурсов / под ред. Р. Е. Сафир. – М: РУДН, 2013. С. 217.

76. Гарнер В. Переход электронов и катализ. В кн.: Катализ. Труды первого международного конгресса. Из-во: ИЛ М. 1960. С. 205-209.

77. Паррвано Дж., Будар М. Хемосорбция и катализ на окислах полупроводниках. В сб.: Катализ. Электронные явления. Из-во: ИЛ М. 1958. С. 57-85.

78. Samaha E., Teichner S.J. Mecanismes de la reaction de decomposition catalitique du protoxide d'azote en presence de l'oxyde de nickel, pur ou dope, l'oxyde de nickel pur // Bull.Soc.Chim. France. 1966. V.2. P. 660-667.

79. Winter E.R.S. Catalytic - decomposition of nitric oxide by metallic oxides // J. Catal. 1971. V.22. № 2. P. 158-170.

80. Gravell P.C., Teicher S.J. Carbon monoxide oxidation and related reactions on a highly devided nickel oxide // Adv. Catal. 1969. V. 20. P. 167.

81. Slovetskaya. K. I., Zlotina N. E., Kiperman S. L., Rubinshtein A. M. Adsorption of benzene on a nickel-zinc oxide catalyst // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science May 1970. V. 19. № 5. P. 1014-1019.

82. Самуйлова О. К., Ягодский В.Д. Влияние магнитных превращений оксида никеля (II) на его каталитические свойства // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1599-1601.

83. Самуйлова О. К., Ягодский В.Д. Влияние магнитных превращений оксида никеля (II) на термостабильность структурных гидроксильных групп // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1597-1598.

84. Jin Bae Lee, Soon Chang Lee, Sang Moon Lee, Hae Jin Kim. H₂ uptake and synthesis of the fluorinated Li-dispersed nickel oxide nanotubes // Catalysis Today V. 120. № 3-4. 28 February 2007. P. 363-367.

85. Hung-Ming Yang, Ping-Yang Liao, Preparation and of Cu/ZnO-CNTs nano-catalyst on steam reforming of methanol // Applied Catalysis A: General. 2007. V.317. №2. P. 226-233.

86. Псху З.В., Ягодский В.Д. Адсорбция СО на оксиде никеля // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2011. Т.85. №3. С. 237-240.

87. Qingshan Lu, Guohong Yun, Wenping Zhou, Jianguo Li. Existing Form of Zinc Oxide and Transformation for Zinc Oxide Encapsulated in Mesoporous Silica // Journ. of Materials Sci. and Technol. 2013. V. 29. № 9. P. 841-845.

88. Гавриленко М.А., Филатова Н.А., Бурметьева М.С. Сенсор на основе оксида никеля для определения углеводородов в воздухе // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. №3. С. 42-44.

89. Дадашова Е.А., Ягодская Т.В., Бейлин Л.А., Шпиро Е.С., Лунин В.В. Модифицирование катализатора Fe₂O₃/ЦВМ синтеза Фишера-Тропша под действием тлеющего разряда в кислороде и в аргоне // Кинетика и катализ. 1991. №6. Т.32. С. 1507-1510.

90. Дадашова Е.А., Ягодская Т.В., Шпиро Е.С., Бейлин Л.А., Лунин В.В., Киселёв В.В. Синтез катализатора (Fe₂O₃/ZSM-5) гидрирования оксида углерода в тлеющем разряде кислорода и аргона // Кинетика и катализ. 1993. № 4. Т.34. С. 746-749.

91. Дадашова Е.А., Ягодская Т.В., Бейлин Л.А., Шпиро Е.С., Лунин В.В., Киселёв В.В. Регенирация катализатора синтеза Фишера-Тропша Fe₂O₃/ЦВМ в тлеющем разряде кислорода // Кинетика и катализ. 1993. №5. Т.34. С. 939-941.

92. Пылинина А.И., Доброва И.Е., Михаленко И.И., Ягодковская Т.В. Влияние плазмохимической обработки медьсодержащих сложных фосфатов циркония на каталитические превращения бутанола-2 // Журн. физ. химии. 2005. Т.79. №4. С. 650-655.

93. Pylinina A.I., Mikhaleiko I.I., Ivanov-Shits A.K., Yagodovskaya T.V., Lunin V.V. The Influence of plasma chemical treatments on the activity of the $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ catalyst in butanol-2 transformations // J. Phys. Chem. 2006. V.80. №6. P. 882-885.

94. Пылинина А.И., Михаленко И.И., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д., Десорбция и реакционная способность бутанола, адсорбированного на активированном в плазме водорода литий-железо-фосфате (LISICON) // Журн. физ. хим. 2010. Т.84. №12. С. 2372-2376.

95. Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности / Под ред. В. И. Сергиенко. М.: Наука, 2006. 490 с.

96. Зубарева Н.Д., Ткаченко О.П., Телегина Н.С. и др. Исследование методом РФЭС поверхностного состава модифицированных порошковых никель-кобальтовых катализаторов энантио-селективного гидрирования этилацетоацетата // Известия Российской академии наук. Серия химическая. 2007. № 11. С. 2265-2268.

97. Ларичев Ю.В., Просвирин И.П., Шляпин Д.А. и др. Изучение методом РФЭС природы промотирования в Ru-Cs/сибунит-катализаторах синтеза аммиака // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 4. С. 635-641.

98. Стадниченко А.И., Кощев С.В., Боронин А.И. Окисление поверхности массивного золота и исследование методом РФЭС состояний кислорода в составе оксидных слоёв // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2007. № 6. С. 418-426.

99. Казанский Л.П. РФЭС и адсорбция гетероциклических соединений на поверхностях металлов // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 1. С. 11-18.

100. Цырульников П.Г., Афонасенко Т.Н., Кощев С.В., Боронин А.И. Исследование методом РФЭС состояния палладия в палладий-алюмосиликатных катализаторах и их каталитическая активность в глубоком окислении метана // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 778-784.

101. Миллер А.В., Каичев В.В., Просвирин И.П., Бухтияров В.И. Исследование окисления метанола на Pt(111) и Pd(111) методами рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии и масс-спектрометрии // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. 2009. Т. 4. № 4. С. 31-41.

102. Калинин А.В., Пашис А.В., Бухтияров В.И. Исследование методом РФЭС взаимодействия H_2 и смесей H_2+O_2 на модельном катализаторе Pt/MO₃ // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49. № 2. С. 269-274.

103. Наумкин А.В., Васильков А.Ю., Волков И.О., Смирнов В.В., Николаев С.А. Фотоэлектронные спектры и строение композитов, полученных иммобилизацией наночастиц Au, Ni и Au+Ni из коллоидных растворов в триэтилаmine на SiO₂ // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 445-449.

104. Пылинина А.И., Михаленко И.И., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д. Десорбция и реакционная способность бутанола, адсорбированного на активированном в плазме водорода литий-железо-фосфате (LISICON) // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2372-2376.

105. Галимова Н.А., Псху З.В., Наумкин А.В., Волков И.О., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д. Влияние плазмохимической обработки платинового катализатора на его активность в реакции дегидрирования циклогексана // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1904-1910.

106. Кавтарадзе Н.Н. Адсорбция водорода на конденсированных слоях металла. Дисс. канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1956, 125 с.

107. Thompson P., Cox D.E. and Hastings J.B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃// J. Appl. Cryst. 1987. V. 20. P. 79.

108. Williamson G., Hall W.H. X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram // Acta Metall. 1953. V.1. P. 22-28.

109. Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., Powell C.J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, 2012.

110. Powell C.J. Recommended Auger parameters for 42 elemental solids // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2012. V.1. №3. P. 185-188.

111. Галимова Н.А., Лобанов Н.Н., Псху З.В. и др. Влияние плазмохимической обработки платинового катализатора на его активность в реакции дегидрирования циклогексана // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1904-1910.

112. Краткий химический справочник / Рабинович В.А., Хавин З.Я. М.: Химия, 1977. 376 с.

113. Боженко К.В., Александрова Н.В., Галимова Н.А., Псху З.В., Ягодковский В.Д. Об активных центрах медь - и никельсодержащих катализаторов в реакции дегидрирования изопропанола // Компьютерное моделирование электромагнитных процессов в физических, химических и технических системах. Материалы V Международного семинара (Воронеж, 26-27 мая 2007г.) С. 37-42.

114. Галимова Н.А. Влияние плазмохимических обработок поверхности платиновых, медно-платиновых и медных катализаторов на их каталитические и адсорбционные свойства. Дисс. канд. хим. наук. М., 2011. 160 с.

115. Справочник. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. В.Н. Кондратьева. М: АН СССР, 1962. 214 с.

116. Ягодковский В.Д., Михаленко И.И. Индуцированная адсорбция газов на металлах и оксидах-полупроводниках // Журн. физ. хим. 2005. Т. 79. №9. С. 1543-1550.