

УДК 544.478.2

Наноразмерные эффекты в гетерогенно-каталитических процессах на оксидах меди, железа и циркония

П. Е. Стрижак, Ю. И. Пятницкий, Л. Ю. Долгих, Г. Р. Космамбетова,
А. И. Трипольский, Е. Ю. Калишин, И. Б. Бычко

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: pstrizhak@hotmail.com

Обобщены результаты исследований каталитических свойств нанофазных систем на основе оксидов меди, железа и циркония в процессах парового риформинга этанола, окисления монооксида углерода, избирательного окисления СО в избытке водорода, окисления бензилового спирта и крекинга триглицеридов. Установлена зависимость каталитической активности оксидов меди, железа и циркония от размера их наночастиц. Для ряда систем выявлены причины проявления наноразмерного эффекта в изученных процессах.

Ключевые слова: катализ, наночастицы, наноматериалы, оксид меди, оксид железа, оксид циркония.

Катализ является одной из наиболее перспективных областей применения нанотехнологий, направленных на создание новых функциональных материалов, характеристики которых контролируются в наноразмерном диапазоне, а также разработку новых процессов, основанных на использовании таких наноматериалов [1—4]. Практически все промышленные катализаторы производятся с применением нанотехнологий [5]. Основные принципы нанокатализа реализуются при создании эффективных катализаторов путем регулирования размера, формы, состава поверхности, электронной структуры, а также термической и химической стабильности отдельных компонентов и всей системы в целом [6, 7]. Контролирование свойств катализаторов на наноуровне открывает возможности для создания принципиально новых каталитических систем с учетом факторов, связанных с вкладом поверхностных и объемных свойств наноматериалов, проявлением квантово-размерных эффектов, агломерацией наночастиц и формированием активных центров на границах раздела.

Исследование размерных эффектов в гетерогенно-каталитических реакциях на наноразмерных оксидных системах представляется сложной задачей [8—11]. Проблемы, связанные с приготовлением стабильных наночастиц оксидов металлов одинакового размера и формы, не позволяют однозначно отнести наблюдаемые изменения в активности катализаторов к эффектам, связанным с проявлением лишь одной из возможных причин: квантово-размерного эффекта, различной координационной ненасыщенностью атомов металлов в оксидах, влиянием носителя и переносом заряда от носителя к активному компоненту и наоборот. При сравнении массивных оксидов цинка,

меди и никеля с их наноразмерными аналогами в реакции синтеза метанола из СО и водорода обнаружено, что повышенная активность наночастиц ZnO (3,9 нм) и NiO (3,1 нм) связана прежде всего с существенным увеличением поверхности образцов, т. е. проявлением геометрического фактора [12].

Для нанофазных оксидных систем влияние электронного фактора впервые изучено для высокодисперсных оксидов ванадия, молибдена, вольфрама и ниобия, нанесенных на оксиды алюминия, циркония и магния, в реакциях дегидрирования этана и пропана [8, 13]. Установлено, что электронные переходы, регистрируемые в электронных спектрах диффузного отражения оксидов металлов, механистически связаны с окислительно-восстановительными циклами с участием решеточного кислорода оксидов в процессе окислительного дегидрирования алканов. В соответствии с кинетической схемой реакции окислительного дегидрирования пропана на поливанадатах VO_x/MO (МО — носитель) активация пропана происходит путем переноса двух электронов от анионов кислорода решетки к двум катионам металла в высшей степени окисления Me^{n+} с образованием активированного комплекса [13]. В результате диссоциации связи C—H образуются изопропоксидная и гидроксильная группы, а катион металла восстанавливается до $Me^{(n-1)+}$, что в конечном итоге приводит к образованию продуктов реакции — пропилена и воды. Каталитический цикл завершается реокислением катионов металла хемосорбированным кислородом. Стабильность переходного состояния зависит от энергии активации переноса электронов с занятых орбиталей кислорода к свободным орбиталям металла. Энергия активации данной стадии механистиче-

ски связана с энергией края полосы поглощения в электронных спектрах. Чем ниже значение энергии активации, тем легче осуществляется окислительное дегидрирование, в результате чего удельная скорость, выраженная числом оборотов (turnover frequency (TOF)), увеличивается монотонно с уменьшением энергии края полосы поглощения, определяемой по голубому сдвигу в электронных спектрах диффузного отражения образцов.

Убедительным примером проявления квантово-размерного эффекта в катализе может служить окисление CO на наноразмерном ZnO. Оксид цинка является одним из оксидов, наночастицы которого размером менее 10 нм проявляют квантово-размерный эффект, обусловленный дискретностью волновых функций электронов, что проявляется в уширении запрещенной зоны, возрастании редокс-потенциала валентной зоны и зоны проводимости при уменьшении размера наночастиц. Это приводит к появлению каталитической активности наноразмерного оксида цинка в условиях, когда макроскопический ZnO каталитически неактивен [14].

В настоящей работе обобщены результаты исследований каталитических свойств наночастиц оксидов меди, железа, циркония и композиций на их основе в процессах парового риформинга этанола, окисления монооксида углерода, избирательного окисления CO в избытке водорода, окисления бензилового спирта и крекинга триглицеридов растительного масла. Методика проведения экспериментальных исследований детально описана в работах [15—19].

Наноразмерный эффект обнаружен для наноразмерных катализаторов на основе оксида меди и диоксида циркония. Такие катализаторы привлекают значительное внимание исследователей в связи с их высокой активностью в промышленно важных реакциях синтеза метанола из смеси водорода и оксидов углерода, низкотемпературного водяного сдвига, парового риформинга метанола, селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами и др. Ряд работ посвящен исследованию медных катализаторов в процессе парового риформинга этанола (ПРЭ) [20, 21], который интенсивно изучается в последнее время в связи с возможностью получения водорода и других ценных продуктов на основе возобновляемого сырья. Взаимное влияние таких параметров, как размер и форма наночастиц, а также их взаимодействие с носителем и условия проведения реакции, определяет каталитические свойства наноразмерных оксидных композиций в процессе ПРЭ [22, 23].

В большинстве работ варьирование размера частиц металла достигается путем изменения температуры прокаливании катализатора, содержания металла или

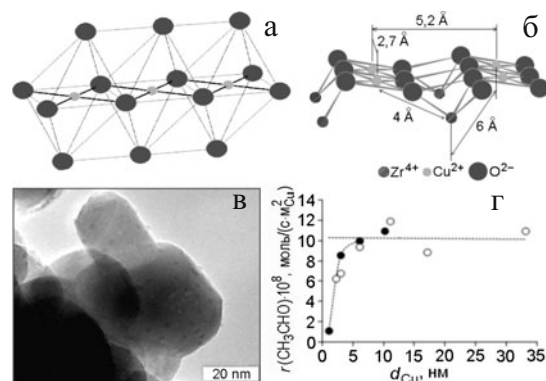


Рис. 1. *a* — Фрагмент цепочечного медьоксидного кластера на поверхности ZrO_2 тетрагональной структуры; *б* — расположение катионов меди в кислородных сетках ZrO_2 моноклинной структуры; *в* — электронная микрофотография медьоксидных частиц на поверхности ZrO_2 моноклинной структуры; *г* — удельная скорость превращения этанола в ацетальдегид в зависимости от среднего размера частиц меди нанесенных медных катализаторов на основе ZrO_2 моноклинной (○) и тетрагональной (●) кристаллической модификации (300 °C; состав реакционной смеси: 2,7 % мол. C_2H_5OH , 50 % мол. H_2O , 47,3 % мол. N_2 ; общая скорость потока 0,17 моль·ч⁻¹; перед опытами катализатор восстанавливали в потоке $H_2 + N_2$ при 250 °C в течение 2 ч).

природы прекурсора [23]. При этом имеет место изменение и других параметров каталитической системы, таких как степень восстановления металла и его взаимодействие с носителем. По этим причинам выявление прямой связи размера частиц металла с его каталитическими свойствами в ПРЭ является сложной задачей. В работе [24] для нанесенных на SiO_2 кобальтовых катализаторов, синтезированных с использованием коллоидных наночастиц Co размером 3—8 нм, показано, что системы с меньшим размером частиц демонстрируют большую каталитическую активность в процессе парового риформинга этанола. Авторы работы [25] исследовали влияние размера частиц металла в ПРЭ для катализаторов на основе дисперсных частиц кобальта, нанесенных на углеродные нановолокна. Частота оборотов реакции возрастала при уменьшении размера частиц кобальта, что связано с увеличением числа ненасыщенных атомов на поверхности. Катализаторы с наименьшими размерами наночастиц активного компонента проявляли устойчивость к дезактивации благодаря снижению углеродных отложений и меньшему спеканию.

В работах [15, 26] изучена каталитическая активность и селективность в паровом риформинге этанола медных катализаторов с различным содержанием Cu, нанесенных на чистый (немодифицированный) и стабилизированный иттрием оксид циркония с различной кристаллической структурой (рис. 1, *a—в*). Из данных, приведенных на рис. 1, *г*, следует, что

удельная скорость образования ацетальдегида — ключевого продукта парового риформинга этанола — $r(\text{CH}_3\text{CHO})$ при 300 °С мало зависит от среднего размера частиц меди в диапазоне 5—35 нм. При уменьшении размера частиц менее 5 нм наблюдается снижение $r(\text{CH}_3\text{CHO})$, что свидетельствует о проявлении размерного эффекта. В отдельных опытах установлено, что каталитическая активность носителей в данных условиях пренебрежимо мала. Размерный эффект проявляется в области $\text{Cu}/S_{\text{уд}} < 7$ атом·нм⁻², что ниже дисперсной емкости ZrO_2 , которая для тетрагонального диоксида циркония составляет 8,6 ион Cu^{2+} ·нм⁻² и характеризует состояние, когда все возможные вакантные места на поверхности носителя заняты ионами меди [27]. Результаты исследования катализаторов с использованием комплекса физико-химических методов (РФА, РРЭП, XAFS-спектроскопия, УФ-видимая спектроскопия диффузного отражения, РФЭС, ТПВ) показали, что в данной области образование объемного оксида меди не наблюдается и формирование кластеров восстановленных атомов активной фазы происходит, скорее всего, из цепочечных оксидных образований, вероятная структура которых представлена на рис. 1, а [28]. По мере возрастания $\text{Cu}/S_{\text{уд}}$ становится возможным образование более крупных медьоксидных частиц, микрокристаллитов оксида меди и, как следствие, увеличение размера частиц восстановленной металлической фазы [15, 26]. Катализаторы, содержащие такие частицы, обладают более высокой удельной каталитической активностью. Следует отметить, что катализаторы $\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$ на основе моноклинной модификации диоксида циркония проявляют каталитическую активность, сопоставимую с системами $\text{Cu}/\text{t-ZrO}_2$ на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , при равном содержании меди и близкой удельной поверхности носителя средний размер частиц Cu на поверхности m-ZrO_2 имеет большую величину. Высокая активность таких систем может быть связана со стабилизацией на поверхности ZrO_2 моноклинной модификации высокодисперсных медьоксидных частиц наряду с крупными микрокристаллитами. Геометрическое соответствие CuO и m-ZrO_2 способствует стабилизации высокодисперсных частиц на носителе с низкой удельной поверхностью (рис. 1, б) [29]. Изображение ПЭМ частиц оксида меди на поверхности моноклинного ZrO_2 приведено на рис. 1, в. Обнаруженная зависимость удельной скорости образования ацетальдегида от размера частиц меди может быть объяснена в рамках предложенной в работе [30] дифференциации малых частиц по признаку наличия на их поверхности кластеров с несформированной поверхностью и дисперсных частиц со сформированной поверхностью. Таким образом, снижение ка-

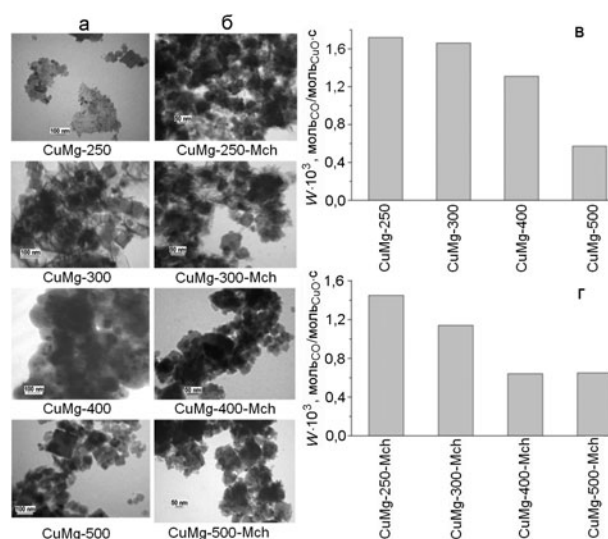


Рис. 2. ПЭМ-изображения образцов, полученных смешиванием наноразмерного оксида меди и оксида магния (а), и этих же образцов после механохимической обработки (б); скорость окисления СО при 160 (в) и 220 °С (г) на CuMg - и CuMg-Mch -катализаторах соответственно. Состав газовой смеси 2 % CO , 20 % O_2 , 78 % гелий; объемная скорость 6000 ч⁻¹.

талитической активности образцов с частицами активной фазы меди кластерных размеров (~1 нм), вероятнее всего, связано с особенностями формирования поверхности таких частиц.

Формирование поверхности катализатора существенным образом зависит от способа нанесения наночастиц на носитель. Метод простого механического смешивания наноразмерных оксидов меди с MgO позволяет получить более активные катализаторы окисления CO по сравнению с катализаторами аналогичного химического состава, но приготовленных методом пропитки и нанесения на носитель наночастиц оксида меди из коллоидного раствора [16]. Среди наночастиц катализаторов состава 1 % CuO-MgO наиболее активен образец, приготовленный методом смешения оксида магния и оксида меди с кристаллитами размером 9 нм, — продукт терморазложения малахита при 250 °С. Полное окисление монооксида углерода происходит при температуре 240 °С. Увеличение размера кристаллитов меди до 14, 18 и 27 нм приводит к возрастанию температуры полного окисления до 245, 300 и 315 °С соответственно. Отметим, что для всех катализаторов, за исключением образца, приготовленного терморазложением малахита при 250 °С, средний размер наночастиц оксида меди, определенный по результатам ПЭМ и РФА, существенно различается. В зависимости от температуры разложения малахита: 250, 300, 400 и 500 °С, средний размер наночастиц составляет 12, 28, 62 и 168 нм соответственно (рис. 2, а). Это указывает

на то, что при повышении температуры разложения малахита увеличивается не только размер кристаллитов, но и происходит их агломерация. Образец, приготовленный традиционным методом пропитки, характеризуется размером наночастиц 37 нм и проявляет более низкую каталитическую активность по сравнению с образцами, приготовленными методом смешения: полная конверсия CO достигается при 400 °С. Это может быть связано не только с размером частиц оксида меди, но и с более широким распределением их по размерам по сравнению с образцами, приготовленными другими методами. Наименьшую активность проявил образец, приготовленный нанесением на оксид магния предварительно стабилизированных в коллоидном растворе наночастиц меди, что, по-видимому, обусловлено агломерацией наночастиц оксида меди в игольчатые массивные образования диаметром 10 нм и длиной до 150 нм [16].

Механохимическая и/или ультразвуковая обработка приводит к уменьшению активности смешанных медно-магниевого катализаторов в реакции окисления CO, что связано главным образом с изменением размера наночастиц CuO, их агломерацией и взаимодействием с носителем/разбавителем (рис. 2, б). Так, механохимическая обработка смешанных катализаторов с наночастицами оксида меди размером 62 и 168 нм приводит к уменьшению их размера до 30–34 нм. В то же время наночастицы размером в диапазоне 12–27 нм укрупняются до агломератов размером 40–43 нм, что обусловлено достижением равновесного состояния размолла (equilibrium state of milling), когда частицы, измельченные до определенного размера, начинают агломерироваться в результате термического разогрева в процессе механохимической обработки. После механохимической обработки катализаторов размеры наночастиц оксида меди существенно не различаются (30–43 нм), а скорость окисления CO изменяется в той же последовательности, что и для исходных катализаторов (рис. 2, в, г). Полученный результат можно объяснить тем, что наночастицы, образованные в результате агломерации более мелких частиц, могут содержать больше дефектов по сравнению с наночастицами оксида меди, полученными путем измельчения крупных. Таким образом, на примере оксидных медно-магниевого катализаторов показано, что агломерация наночастиц оксида меди существенным образом сказывается на зависимости каталитической активности от размера наночастиц.

Агломерация наночастиц приводит к формированию объемных фрактальных структур, которые характеризуются значением массовой фрактальной размерности [31]. При этом в большинстве случаев каталитические свойства материала, в котором нано-

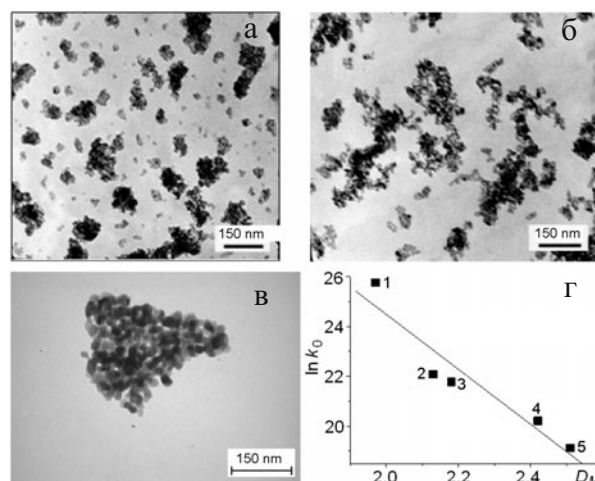


Рис. 3. а–в — ПЭМ-изображения образцов нанофазного диоксида циркония, полученного прокаливанием при температурах 400, 500 и 700 °С соответственно; г — зависимость логарифма предэкспоненциального множителя эффективной константы скорости окисления CO от массовой фрактальной размерности диоксида циркония. Состав газовой смеси 2 % CO, 20 % O₂, 78 % гелий; объемная скорость 6000 ч⁻¹.

частицы агломерированы и образуют фрактальные структуры, определяются несколькими различными факторами, например электронным фактором, различием поверхности наночастиц, их размером, степенью агломерации и др. Влияние фрактальности на каталитические свойства наноматериала, который образован из агломерированных наночастиц, удалось выявить на примере образцов диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YZr), ПЭМ-изображения которых приведены на рис. 3, а–в [17]. Образцы YZr, приготовленные под воздействием СВЧ-облучения с последующим высушиванием осажденных гидроксидов циркония и иттрия и прокаливанием при температурах 300–1000 °С, исследовали в реакции окисления CO. В зависимости от температуры прокаливания исходного гидроксида образуются наночастицы размером от 2,5 до 41 нм. Наиболее высокую активность, характеризуемую температурами достижения 100 % конверсии CO, проявляет YZr с частицами размером 41 нм, сформированный при 1000 °С, и YZr с наночастицами размером 2,5–10,5 нм, сформированный при 300–400 °С. На таких катализаторах полное окисление CO достигалось при температуре 400 °С, в то время как на образцах с одинаковым размером наночастиц 22 нм, полученных прокаливанием при температурах 700 и 800 °С, 100 % превращение CO наблюдается при 480 и 520 °С соответственно. Такая немонотонная зависимость активности образцов от их размера может быть обусловлена не только размерным фактором, но

Размер наночастиц (d), определенный из данных рентгенофазового анализа, поверхностная (D_S) и массовая (D_M) фрактальные размерности, измеренные по данным МУРР, а также значения логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln k_0$) и энергии активации (E) эффективной константы скорости реакции окисления СО для различных образцов диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия

d , нм	D_S	D_M	$\ln k_0$	E , кДж/моль
3,1	$2,00 \pm 0,05$	$1,97 \pm 0,05$	$25,9 \pm 0,1$	105 ± 5
4,0	$2,00 \pm 0,05$	$2,13 \pm 0,05$	$22,0 \pm 0,1$	100 ± 5
4,7	$2,00 \pm 0,05$	$2,18 \pm 0,05$	$21,8 \pm 0,1$	100 ± 5
7,3	$2,00 \pm 0,05$	$2,42 \pm 0,05$	$20,2 \pm 0,1$	99 ± 5
7,6	$2,00 \pm 0,05$	$2,51 \pm 0,05$	$19,1 \pm 0,1$	93 ± 5

и изменением степени агломерации наночастиц. Более того, быстрое удаление структурно связанной воды, а также гидроксильных групп в процессе СВЧ-обработки могло способствовать формированию дефектных наноразмерных образований (в частности, межзеренных границ), более активных по сравнению с регулярными структурами [32].

На основе полученных методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) данных рассчитаны структурно-дисперсные характеристики образцов (средний размер частиц d , радиус инерции, удельная поверхность), а также массовая D_M и поверхностная D_S фрактальная размерность. Некоторые из этих структурных характеристик YZr представлены в таблице, где также приведены значения предэкспоненциального множителя и эффективной энергии активации для реакции окисления СО в присутствии данных образцов.

Значение поверхностной фрактальной размерности для всех образцов YZr равно 2, что характеризует гладкую поверхность первичных частиц диоксида циркония, из которых состоят агломераты. Поэтому в соответствии с развитым нами ранее подходом о связи эффективной энергии активации и поверхностной фрактальной размерности следует ожидать, что при постоянстве поверхностной фрактальной размерности энергия активации также будет постоянна. Показано, что величина энергии активации окисления СО на всех исследованных образцах диоксида циркония примерно одинакова (таблица). В то же время наблюдается закономерное уменьшение предэкспоненциального множителя константы скорости с увеличением массовой фрактальной размерности D_M . Такую зависимость можно объяснить следующим образом.

Согласно определению фрактальной размерности для величины поверхности активного компонента должно выполняться следующее соотношение [31]:

$$S(r) = S_0(R/r_0)^{2-D_M}, \quad (1)$$

где r_0 — линейный размер молекулы вещества, с помощью которого сорбционным методом определяется величина поверхности; R — линейный размер активированного комплекса.

Уравнение (1) устанавливает количественную зависимость величины удельной поверхности, которая характеризуется фрактальными свойствами, от размера молекулы-«щупа» адсорбированных газов, используемых для измерения поверхности. Применение уравнения (1) для вычисления логарифма предэкспоненциального множителя удельной скорости реакции приводит к следующему выражению:

$$\ln k_0 = \ln k_{0R} + (D_M - 2) \ln (r_0/R), \quad (2)$$

где k_{0R} соответствует значению предэкспоненциального множителя для истинной константы скорости на одиночном активном центре. Эта величина не зависит от морфологии поверхности и степени агломерации наночастиц. Из этого уравнения следует, что логарифм предэкспоненциального множителя линейно уменьшается (поскольку $r_0 < R$) с ростом фрактальной размерности активного компонента.

Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя константы скорости от массовой фрактальной размерности представлена на рис. 3, г. Увеличение фрактальной размерности приводит к уменьшению k_0 , что находится в хорошем соответствии с уравнением (2). Таким образом, использование параметров фрактальной геометрии для описания структуры катализаторов позволяет интерпретировать наблюдающиеся зависимости каталитической активности от геометрии активной поверхности катализаторов, что, в частности, дает возможность количественно описывать влияние степени агломерации наночастиц на каталитическую активность наноматериалов.

Исключить влияние морфологии наночастиц катализаторов, степени агломерации наночастиц, взаимодействия активная фаза — подложка на каталитические свойства наночастиц катализаторов на основе оксидов металлов в газофазных процессах, по-видимому, практически невозможно.

Наноразмерные эффекты оксидных систем также проявляются в каталитических процессах в жидкой фазе, что нами продемонстрировано на примере каталитического крекинга растительного масла и окисления бензилового спирта (БС), катализируемых на-

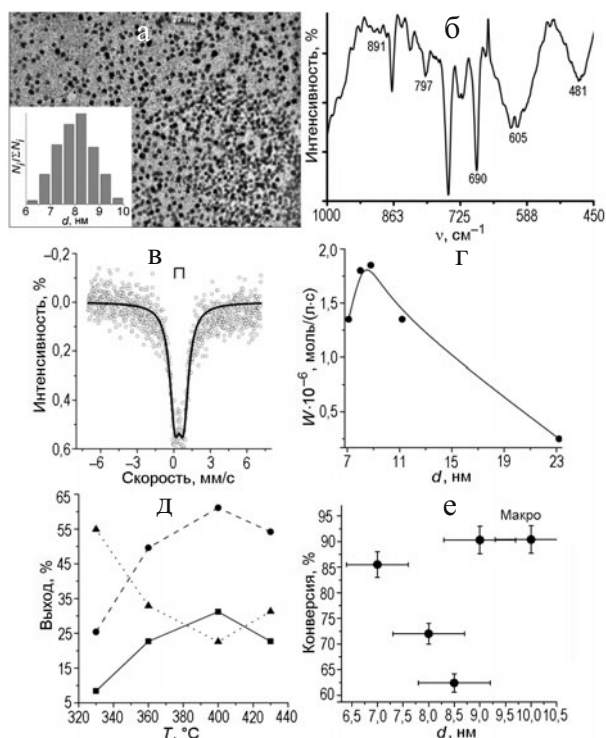
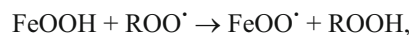


Рис. 4. *a* — ПЭМ-изображение наночастиц α -FeOOH, полученных из коллоидного раствора, и соответствующее распределение наночастиц по диаметрам (вставка); *б*, *в* — ИК- и ЯГР-спектр соответственно наночастиц α -FeOOH, полученных из коллоидного раствора; *г* — зависимость скорости окисления бензилового спирта W от размера наночастиц α -FeOOH с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ г/л в растворе (концентрация бензилового спирта 4,82 моль/л в хлорбензоле, 50 °С, скорость иницирования $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)); *д* — температурные зависимости выхода нормальных углеводородов (■), суммарного выхода алканов и циклоалканов (●) и кислородсодержащих продуктов (▲) при крекинге растительного масла в присутствии наночастиц α -FeOOH, средний размер которых 9,0 нм (закрытый реактор при атмосферном давлении, в атмосфере аргона, $V_{\text{смеси}} = 10$ мл, $m_{\text{кат}} = 0,1$ г); *е* — зависимость конверсии триглицеридов растительного масла от среднего размера наночастиц α -FeOOH в диапазоне 7,0—9,0 нм (закрытый реактор при атмосферном давлении, в атмосфере аргона, $m_{\text{кат}} = 0,01$ г, $V_{\text{смеси}} = 10$ мл, 400 °С; доверительный интервал по оси X соответствует среднеквадратичному отклонению размера наночастиц).

наночастицами α -FeOOH различного размера [18, 19]. На рис. 4, *a* приведено ПЭМ-изображение железосодержащих наночастиц в коллоидном растворе. Распределение частиц по размерам свидетельствует о том, что в исследуемом образце преобладают наночастицы преимущественно сферической формы в диапазоне 7,0—10,0 нм со средним размером 8,0 нм и характеризуются узким распределением по размерам. На рис. 4, *б* приведен ИК-спектр железосо-

держащих наночастиц, полученных из коллоидного раствора. Анализ данных показывает, что в спектре наблюдаются полосы при 797 и 690 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям связи Fe–OH, полоса при 891 см^{-1} колебаний связи Fe–O в соединении FeO(OH) и полосы при 481 и 605 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи Fe–O в оксиде железа(III) [33]. Полученные результаты свидетельствуют о существовании на поверхности наночастиц гидроксильных групп. Результаты ядерной гамма-резонансной спектроскопии (рис. 4, *в*) показывают, что состав наночастиц соответствует α -FeOOH.

Исследование процесса окисления бензилового спирта показало, что наночастицы α -FeOOH уменьшают скорость процесса, при этом зависимость скорости процесса от размера наночастиц проходит через максимум (рис. 4, *г*). Максимальное значение скорости окисления достигается при среднем размере наночастиц 8,8 нм и практически не отличается от значения скорости окисления бензилового спирта в отсутствие наночастиц. Дальнейшее увеличение размера наночастиц α -FeOOH приводит к уменьшению скорости окисления. Для наночастиц в размерном диапазоне 9—23 нм скорость ингибирования увеличивается. На основании анализа литературных данных [34] можно предположить, что ингибирование процесса окисления БС наночастицами α -FeOOH обусловлено увеличением скорости обрыва цепей за счет протекания реакций взаимодействия ингибитора с пероксильными радикалами:



Ингибирующее действие наночастиц α -FeOOH в жидкофазных процессах окисления органических субстратов, т. е. в окислительной среде, позволяет предположить, что такие же эффекты могут наблюдаться и в восстановительной среде, что продемонстрировано на примере жидкофазного крекинга растительного масла. На рис. 4, *д* приведены температурные зависимости выхода нормальных углеводородов, суммарного выхода *n*-алканов и циклоалканов, а также кислородсодержащих продуктов крекинга в присутствии наночастиц α -FeOOH размером 9,0 нм. При повышении температуры до 400 °С выход нормальных углеводородов увеличивается. Основными продуктами крекинга являются алканы и циклоалканы. Дальнейшее повышение температуры приводит к незначительному уменьшению выхода углеводородов.

На рис. 4, *е* представлена зависимость конверсии триглицеридов растительного масла от среднего размера наночастиц α -FeOOH. Приведенная зависи-

мость проходит через минимум, который наблюдается для наночастиц α -FeOOH, средний размер которых составляет 8,0 и 8,5 нм. При размерах 7,0 и 9,0 нм конверсия триглицеридов растительного масла практически одинакова и составляет около 90 %. Следовательно, в узком размерном диапазоне (8,0—8,5 нм) наблюдается проявление наноразмерного эффекта, в результате которого конверсия триглицеридов уменьшается, а затем при 9,0 нм увеличивается до 90 % и сохраняет такое же значение для макроскопического образца.

В процессе каталитического крекинга возможно протекание различных реакций, которые приводят к разрыву химических связей в триглицеридах, в частности декарбоксилирования, декарбонилирования, крекинга, гидродеоксигенирования и др. Вследствие образования большого количества жидких продуктов крекинга сложно представить детальный механизм каталитического крекинга триглицеридов [35]. По сравнению с каталитическим термический крекинг протекает при более высоких температурах (выше 500 °C), что приводит к преимущественному образованию газообразных продуктов. При проведении термического крекинга при температурах 300—450 °C в жидких продуктах присутствуют нежелательные компоненты — жирные кислоты с длиной углеродной цепи C_9 — C_{16} [36].

Образование жидких продуктов при каталитическом крекинге может протекать по двум маршрутам в зависимости от температуры процесса. В диапазоне температур 300—360 °C наблюдается высокое содержание углеводородов с тройной связью, а также различных карбоновых кислот. При более высоких температурах (360—450 °C) образуется большее количество олефинов и диенов. Возможно протекание вторичных реакций циклизации и ароматизации. Водород, который образуется в таких реакциях, участвует в процессах гидрирования, что в результате повышает выход насыщенных алканов [36—38]. Анализ полученных результатов подтверждает протекание каталитического крекинга по двум маршрутам. Так, при температуре 330 °C выход насыщенных углеводородов составил 8,0 %, а при 400 °C — 31,2 %. При повышении температуры уменьшается выход кислородсодержащих продуктов с 55,0 % (330 °C) до 23,0 % (400 °C). При этом выход кислот составил 43,0 % (330 °C) и 5 % (400 °C), что может свидетельствовать о протекании реакций декарбоксилирования и гидрирования.

Зависимость скорости окисления органического субстрата от размера наночастиц α -FeOOH, которая проходит через максимум, по-видимому, может быть обусловлена изменением морфологии их поверхности при изменении размера наночастиц в диапазоне

5—25 нм. Структура близких по размеру наночастиц α -FeOOH в условиях реакции может существенно отличаться. Соответственно, соотношение граней, ребер и вершинных атомов также может резко изменяться при изменении размера наночастиц [39].

Таким образом, показано, что варьирование размера наночастиц оксидов меди, железа и циркония приводит к существенному изменению каталитических свойств материалов на их основе. Наличие таких наноразмерных эффектов может быть вызвано разными причинами, которые обусловлены как изменением строения активного центра, так и изменением морфологии катализатора или агломерацией наночастиц.

Исследование наноразмерных эффектов в оксидных катализаторах представляет не только фундаментальный интерес и способствует более глубокому пониманию роли наноматериалов в катализе, но также позволяет создавать новые промышленные катализаторы. На основании того, что каталитическая активность медьоксидных систем существенно зависит от размера наночастиц меди, разработан эффективный катализатор превращения биоэтанола на основе феррита меди $CuFe_2O_4$, характеризующийся высокой дегидрирующей активностью: селективность по ацетальдегиду достигает 97 % при 300 °C и конверсии этанола более 90 % [40].

Сравнительное исследование оксидных медь-церий-циркониевых систем в реакциях окисления CO, избирательного окисления CO в водороде (preferential CO oxidation (PROX)) и окисления водорода показало, что их каталитические свойства зависят от размерных характеристик носителя — иттрий-стабилизированного диоксида циркония [32]. В реакциях окисления CO, включая его избирательное окисление, наибольшую активность проявили как катализаторы, нанесенные на носители с размером частиц 10 нм и развитой поверхностью (100 м²/г), так и образцы с частицами размером 41 нм, характеризующиеся низкой удельной поверхностью (16 м²/г). В реакции окисления водорода активность катализаторов снижалась с уменьшением размера наночастиц YZr. Полученный результат объясняет высокую селективность оксидного медь-церий-циркониевого катализатора с большим размером наночастиц носителя, обусловленную особенностями формирования активных центров катализатора PROX. Размер нанесенных наночастиц оксидов меди и церия не зависит от текстурных характеристик YZr, а определяется условиями приготовления катализатора. Вследствие этого на носителях с низкой удельной поверхностью формируется большее количество активных центров — контактных зон оксидов меди и церия. Это позволило создать высокоэффективный низкотемпературный

катализатор для избирательного окисления СО в водороде [41—43].

В заключение отметим, что исследование наноразмерных эффектов в гетерогенно-каталитических процессах с участием нанофазных оксидных катализаторов является сложной задачей. Истинную причину наличия наноразмерного эффекта для таких систем удастся установить только на примере отдельных модельных катализаторов, которые можно детально охарактеризовать и установить размер и степень агломерации наночастиц, а также природу их поверхности. При этом даже небольшие изменения в способе приготовления катализатора могут привести к существенным изменениям его каталитических свойств. Однако исследование наноразмерных эффектов для нанофазных оксидов металлов является действенным инструментом для создания нового поколения катализаторов с более высокой производительностью и селективностью. Следует подчеркнуть, что изучение размерных эффектов невозможно без развития методов управляемого и воспроизводимого синтеза наноматериалов с однородным и варьированным распределением частиц по размерам; усовершенствования и расширения методов их надежной охарактеризации; изучения электронных, структурных, адсорбционных и каталитических свойств наноматериалов. В настоящей работе продемонстрировано, что в результате комплексных исследований развиты научные основы создания новых катализаторов промышленно важных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий» (договор 29/17-Н) и Целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» (договор 5-17).

Литература

1. *Nanomaterials in catalysis* / Ed. by P. Serp, K. Philippot. — Weinheim : Wiley, 2013.
2. *Novel materials for catalysis and fuels processing* / Eds. J. J. Bravo-Suarez, M. K. Kidder, V. Schwartz. — Washington, DC : American Chemical Society, 2013. — Ch. 1. — P. 3—68.
3. Стрижак П. Е., Трипольский А. И., Космамбетова Г. Р. и др. // Кинетика и катализ. — 2011. — **52**, № 1. — С. 131—142.
4. Стрижак П. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 1. — С. 1—19. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 1. — P. 2—21 (Engl. Transl.)].
5. <http://www.strategyr.com>.
6. *Nanocatalysis* / Ed. by U. Heiz, U. Landman. — London : Springer, 2007.
7. Cuenya B. R., Behafarid F. // Surface Sci. Rep. — 2015. — **70**, N 2. — P. 135—187.
8. Chen K., Bell A. T., Iglesia E. // J. Catal. — 2002. — **209**, N 1. — P. 35—42.
9. Rostovshchikova T. N., Smirnov V. V., Kozhevnikov V. M. et al. // Appl. Catal. A. — 2005. — **296**. — P. 70—79.
10. Li P., Miser D. E., Rabiei S. et al. // Appl. Catal. B. — 2003. — **43**, N 2. — P. 151—162.
11. Nagase K., Zheng Y., Kodama Y., Kakuta J. // J. Catal. — 1999. — **187**, N 1. — P. 123—130.
12. Carnes C. L., Klabunde K. J. // J. Mol. Catal. A. — 2003. — **194**, N 1. — P. 227—236.
13. Argyle M. D., Chen K., Bell A. T. // J. Catal. — 2002. — **208**, N 1. — P. 139—149.
14. Didenko O. Z., Kosmamбетова G. R., Strizhak P. E. // J. Mol. Catal. A. — 2011. — **335**, N 1. — P. 14—23.
15. Долгих Л. Ю., Пятницкий Ю. И., Решетников С. И. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2011. — **47**, № 5. — С. 309—314. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **47**, N 5. — P. 325—331 (Engl. Transl.)].
16. Kosmamбетова G. R., Kalchuk N. S., Didenko O. Z., Strizhak P. E. // Can. J. Chem. Eng. — 2017. — **95**. — P. 1510—1517. doi:10.1002/cjce.22795.
17. Trypolskyi A. I., Gurnyk T. M., Strizhak P. E. // Catal. Commun. — 2011. — **12**, N 8. — P. 766—771.
18. Калишин Е. Ю., Бычко И. Б., Каменева Т. М. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 5. — С. 299—304. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 5. — P. 304—310 (Engl. Transl.)].
19. Калишин Е. Ю., Бычко И. Б., Трипольский А. И., Стрижак П. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — **53**, № 3. — С. 187—191. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — **53**, N 3. — P. 199—203 (Engl. Transl.)].
20. Ni M., Leung D. Y. C., Leung M. K. H. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2007. — **32**. — P. 3238—3247.
21. Пятницкий Ю. И., Долгих Л. Ю., Столярчук И. Л., Стрижак П. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 5. — С. 265—283. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 5. — P. 277—297 (Engl. Transl.)].
22. Mattos L. V., Jacobs G., Davis B. H., Noronha F. B. // Chem. Rev. — 2012. — **112**. — P. 4094—4123.
23. Zanchet D., Santos J. B., Damyanova S. et al. // ACS Catal. — 2015. — **5**. — P. 3841—3863.
24. Ribeiro R. U., Liberatori J. W. C., Winnishofer H. et al. // Appl. Catal. B. — 2009. — **91**. — P. 670—678.
25. da Silva A. L. M., den Breejen J. P., Mattos L. V. et al. // J. Catal. — 2014. — **318**. — P. 67—74.
26. Дейнега И. В., Долгих Л. Ю., Старая Л. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 1. — С. 46—52. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 1. — P. 46—52 (Engl. Transl.)].
27. Liu Z., Amiridis M., Chen Y. // J. Phys. Chem. B. — 2005. — **109**. — P. 1251—1255.
28. Pakharukova V. P., Moroz E. M., Kriventsov V. V. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2009. — **113**. — P. 21368—21375.
29. Pakharukova V. P., Moroz E. M., Zyuzin D. A. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2015. — **119**. — P. 28828—28835.
30. Патрияк К. И., Патрияк Л. К., Коновалов С. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 1. — С.

- 32—36. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 1. — P. 35—39 (Engl. Transl.)].
31. *Rothschild W. G.* Fractals in chemistry / W. G. Rothschild. — New York : John Willey and Sons, 1998.
32. *Pakharukova V. P., Moroz E. M., Zyuzin D. A. et al.* // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**, N 17. — P. 9762—9768.
33. *Bychko I., Kalishyn Ye., Strizhak P.* // Adv. Mater. Phys. and Chem. — 2012. — **2**. — P. 17—22.
34. *Ковтун Г. А., Мусеев И. И.* // Металлокомплексные ингибиторы окисления. — К. : Наук. думка, 1993.
35. *Kallio P., Pásztor A., Akhtar M. K., Jones P. R.* // Curr. Opin. Biotechnol. — 2014. — **26**. — P. 50—55.
36. *Dupain X., Costa D. J., Schaverien C. J. et al.* // Appl. Catal. B. — 2007. — **72**. — P. 44—61.
37. *Idem R. O., Katikaneni S. P. R., Bakhshi N. N.* // Fuel Proc. Technol. — 1997. — **51**. — P. 101—125.
38. *Dandik L., Aksoy H. A.* // Renew. Energy. — 1999. — **16**. — P. 1007—1010.
39. *Li F., Zhang Q., Wang Y.* // Appl. Catal. A. — 2008. — **334**, N 1/2. — P. 217—226.
40. *Долгих Л. Ю., Столярчук И. Л., Старая Л. А. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 4. — С. 225—229. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 4. — P. 230—235 (Engl. Transl.)].
41. *Пат. 95487 Україна, МПК В 01 D 53/00, С 01 В 3/58, С 10 К 1/34, В 01 J 21/06.* Катализатор першої стадії для процесу двостадійного очищення воденьмісних газових сумішей від оксиду вуглецю і спосіб очищення на його основі / Е. М. Мороз, В. П. Пахарукова, П. В. Снитніков та ін. — Опубл. 10.08.11.
42. *Kosmambetova G. R., Moroz E. M., Gural'sky A. V. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. — 2011. — **36**, N 1. — P. 1271—1275.
43. *Pakharukova V. P., Moroz E. M., Kriventsov V. V. et al.* // Appl. Catal. A. — 2009. — **365**, N 2. — P. 159—164.

Поступила в редакцію 20 сентября 2017 г.

В окончательном варианте 6 октября 2017 г.

Нанорозмірні ефекти в гетерогенно-каталітичних процесах на оксидах міді, заліза та цирконію

П. Є. Стрижак, Ю. І. Пятницький, Л. Ю. Долгих, Г. Р. Космамбетова, А. І. Трипольський, Є. Ю. Калішин, І. В. Бичко

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: pstrizhak@hotmail.com

Узагальнено результати досліджень каталітичних властивостей нанофазних систем на основі оксидів міді, заліза та цирконію в процесах парового риформінгу етанолу, окиснення монооксиду вуглецю, вибіркового окиснення СО у надлишку водню, окиснення бензилового спирту та крекінгу тригліцеридів. Встановлено залежність каталітичної активності оксидів міді, заліза і цирконію від розміру їх наночастинок. Для ряду систем виявлено чинники прояву такого нанорозмірного ефекту в досліджених процесах.

Ключові слова: каталіз, наночастинки, наноматеріали, оксид міді, оксид заліза, оксид цирконію.

Nanosize Effects in Heterogeneous Catalytic Processes over Oxides of Copper, Iron, and Zirconium

P. E. Strizhak, Yu. I. Pyatnitsky, L. Yu. Dolgikh, G. R. Kosmambetova, A. I. Trypolskyi, E. Yu. Kalishin, I. V. Bychko

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: pstrizhak@hotmail.com

The results of studies of the catalytic properties of nanophase systems based on copper, iron, and zirconium oxides in ethanol steam reforming, carbon monoxide oxidation, preferential CO oxidation in excess hydrogen, oxidation of benzyl alcohol and cracking of triglycerides are generalized. The dependence of the catalytic activity of copper, iron, and zirconium oxides on the size of their nanoparticles is established. For some of these systems, we have explained an appearance of the nanosize effect in the investigated processes.

Key words: catalysis, nanoparticles, nanomaterial, copper oxide, iron oxide, zirconium oxide.