

МАЛАХОВА ИРИНА ВАСИЛЬЕВНА

**ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ РАДИКАЛОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЯХ МЕТАНОЛА НА ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.04 –физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск - 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (ИК СО РАН)

**Научный руководитель:**

доктор химических наук

**Паукштис Евгений Александрович**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор

**Исмагилов Зинфер Ришатович**

кандидат химических наук, доцент,  
старший научный сотрудник

**Галанов Сергей Иванович**

**Ведущая организация**

Институт проблем переработки углеводородов  
Сибирского отделения Российской Академии  
Наук (ИППУ СО РАН, г. Омск)

Защита диссертации состоится « 2 » декабря 2010\_г. в « 16\_ » часов в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822)529895

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан “\_2\_”\_ноября\_2010 г.

**Ученый секретарь**

диссертационного совета Д 212.267.06,  
кандидат химических наук, доцент



**Т.И. Изаак**

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность проблемы

Совершенствование процессов каталитического окисления ставит задачу детального изучения кинетических закономерностей реакций окисления, установления условий и путей развития реакции, что, в конечном итоге, позволяет контролировать процесс, исходя из практических потребностей.

Реакции на гетерогенных катализаторах часто сопровождаются выходом в объем свободных радикалов. Причем это не побочный процесс по отношению к основному маршруту реакции в адсорбированном слое, а равноценная стадия, приводящая к образованию конечных продуктов в гомогенных или вторичных гетерогенных реакциях. К настоящему времени установлено, что выход реакции в объем может как снижать, так и увеличивать выход по целевому продукту, составляя существенную (до 50 %) долю от общей скорости процесса, а относительный вклад гомогенной составляющей процесса зависит не только от природы окисляемого вещества, концентраций исходных реагентов и условий проведения реакции, но и от природы катализатора.

Для понимания механизма реакции важно установить соответствие между природой активных центров поверхности, закономерностями образования поверхностных интермедиатов, их ролью в генерации свободных радикалов и определить вклад последних в общую скорость реакции. Однако в настоящее время мало сведений о влиянии природы активных компонентов и носителей на эффективность образования радикалов. Отсутствуют данные о влиянии способа введения активного компонента на радикальную составляющую реакции. Недостаточно изучены поверхностные формы кислорода и углеводорода и их участие в образовании радикалов. Остается открытым вопрос о том, какие поверхностные структуры ответственны за выход радикалов в объем и образование конечных продуктов реакции.

**Цель работы:** установить роль носителя и активного компонента в процессе образования радикалов в окислительных превращениях метанола для платиносодержащих катализаторов различного приготовления на основе силикагеля и  $\gamma$ -оксида алюминия.

## Научная новизна

- Впервые проведено систематическое исследование процессов образования радикалов в реакции каталитического окисления метанола на платиносодержащих катализаторах с различным способом введения активного компонента. Определена роль носителя и активного компонента в процессе генерации газофазных радикалов.
- Предложена методика количественного разделения метоксильных и метилперекисных радикалов, на основе устойчивости метоксильных радикалов к фотолизу.

- Впервые экспериментально зарегистрирован радикальный «стоп-эффект» - эффект увеличения скорости образования радикальных продуктов реакции при прерывании потока одного из реагентов.
- Показано, что за образование радикалов ответственны поверхностные метоксильные группы мостикового типа, а увеличение скорости образования при введении активного компонента протекает по механизму спилловера на границе платина\носитель.

### **Практическая ценность работы**

Предложена методика количественного разделения метоксильных и метилперекисных радикалов по спектрам ЭПР, основанная на их разной устойчивости к фотолизу полным светом ртутных ламп высокого давления. Полученные результаты могут быть использованы для моделирования процессов с учетом гомогенной составляющей реакции и при разработке катализаторов глубокого и частичного окисления метанола.

### **Апробация работы**

Результаты исследований докладывались на международной конференции по нестационарным процессам в катализе 3d Intern. Conf. on Unsteady-State Processes in Catalysis, "USPC-3", (St. Petersburg, 1998), на Международной конференции памяти К.И. Замараева International Memorial K.I.Zamaraev Conference (Novosibirsk, 1999).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано семь печатных работ, в том числе: 5 статей в реферируемых журналах и 2 тезисов докладов.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах, включая 29 рисунков и 6 таблиц. Список цитируемой литературы включает 190 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность выбранной тематики, формулируется цель проводимых исследований и описывается структура работы.

**В главе 1**, в первой ее части, проведен обзор по методам исследования гетерогенно-гомогенных реакций. Во второй части проанализированы литературные данные о возможных механизмах образования радикалов и активных центрах поверхности, ответственных за их образование. Третья часть посвящена обзору работ, по изучению гомогенной составляющей в реакции каталитического окисления спиртов и их представителя метанола. В

заключение литературного обзора выделены основные нерешенные проблемы, определены основная цель работы, и экспериментальные методы исследования.

**В главе 2** описана экспериментальная установка, изложены методики и условия проведения сравнительных экспериментов по регистрации радикалов и фотолизу, приведены данные о катализаторах, описана методика изучения превращений поверхностных интермедиатов и методики обработки экспериментальных данных.

**Глава 3** посвящена вопросу идентификации радикальных продуктов по результатам фотолиза матрицы и квантовохимического моделирования. На основании результатов предложена методика количественного разделения образующихся метоксильных и метилперекисных радикалов.

**В главе 4** приведены результаты кинетических исследований образования радикалов и динамики превращения поверхностных групп, определены роли носителя и активного компонента, предложен механизм образования газофазных радикалов.

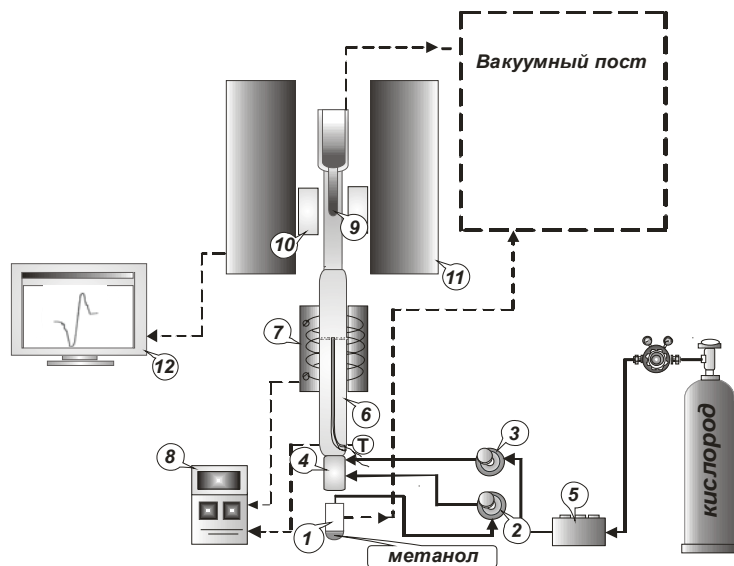
## Экспериментальная часть

**Катализаторы** В работе были использованы катализаторы, содержащие платину в качестве активного компонента на типичных носителях – силикагеле и  $\gamma$ -оксиде алюминия, с различным способом введения активного компонента Pt, а именно: промышленные пропиточные катализаторы, в дальнейшем обозначаемые как Pt/SiO<sub>2</sub> (InCatPt-1) и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (InCatPt-2), и приготовленные механическим смешением носителя с платиновой чернью, при сохранении весового содержания платины как пропиточных образцах: Pt+SiO<sub>2</sub> (3.1 вес.% Pt) и Pt+ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.6 вес.% Pt). Для сравнения кинетических закономерностей образования радикалов были проведены эксперименты на чистых носителях и чистом активном компоненте (металлическая пленка, осажденная на стенках реактора из H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>).

### *Методы и методики проведения экспериментов*

1) Образование радикалов изучали Методом Матричной Изоляции с регистрацией спектров ЭПР (далее ММИ). Схема установки представлена на рис.1. Пары абсолютированного метанола, трижды дегазируемого перед каждым экспериментом перекристаллизацией и откачкой до остаточного давления 0,1 Pa, подавались из испарителя (1) через смеситель (4) в кварцевый реактор (6), снабженный электропечью (7) с блоком задания и контроля температуры (8). Катализатор размещался на решетке реактора слоем в одно зерно. Потоки паров метанола и кислорода, который подавался из баллона после очистки от примесей и паров воды (5), регулировали вентилями точной регулировки (2, 3). Образующиеся радикалы вместе с продуктами реакции и непрореагировавшим метанолом вымораживались при T = 77 K на внутреннем отростке сосуда Дьюара (9), помещенного в резонатор ЭПР спектрометра (10) и соединенного с вакуумной системой, обеспечивающей проточные условия.

Время накопления 100-120 минут. Расчет концентрации вымороженных радикалов проводили сравнением интегральной интенсивности исследуемого сигнала с интегральной интенсивностью эталона –  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с  $N_{\text{эт}} = 3.3 \cdot 10^{17}$  частиц, отнесенного к амплитуде сигналов от бокового эталона –  $\text{Mn}^{+2}$  на  $\text{MgO}$ . Скорость образования радикалов определяли по изменению концентрации во времени.



**Рис.1. Схема экспериментальной установки.**

1-испаритель, 2,3-вентили точной регулировки, 4-смеситель, 5-блок очистки газов, 6-реактор, 7-электрическая печь, 8-блок задания и контроля температуры, 9-сосуд Дьюара, 10-резонатор ЭПР спектрометра, 11-магнит, 12-монитор ПК

микроскопии высокого разрешения (РЭМВР).

Установление природы радикалов проводили методом фотолиза матрицы полным светом лампы ДРШ-500, сфокусированным кварцевой линзой на конец пальца кварцевого сосуда Дьюара, расположенного в центре резонатора ЭПР-спектрометра, при постоянной регистрации спектров ЭПР. Время фотолиза 1 час.

Превращения поверхностных интермедиатов изучали методом ИК-Фурье спектроскопии in situ.

Морфологию поверхности образцов катализаторов до и после реакции контролировали методом Растровой электронной

## Основные результаты работы

### 1. Определение природы образующихся радикалов фотолизом матрицы продуктов

К концу 70-х годов прошлого столетия сложилось устойчивое мнение, что при температуре жидкого азота вымораживаются в основном пероксидные радикалы ( $\text{RO}_2$ , где R - углеводородный фрагмент или водород), которые, в силу своей малой химической активности, без значительного уменьшения концентрации транспортируются от места проведения реакции к узлу вымораживания конденсата, где и стабилизируются. В то время как алкильные радикалы, которые при температуре матрицы 77 К имеют подвижность, могут рекомбинировать в матрице продуктов, либо окисляются до перекисных. ЭПР спектры перекисных радикалов не дают информации относительно природы R-остатка ввиду малости изменения величины g-фактора  $\text{RO}_2$  радикалов для

различных R ( $5 \cdot 10^{-3}$ ). Для решения проблемы идентификации проводили фотолиз вымороженной матрицы УФ-светом. Как известно из литературы, основным маршрутом фотопревращения метилперекисного радикала  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  является формильный НСО радикал, образующийся по реакции  $\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{непарамагнитные продукты}$ . Причем концентрация образовавшихся НСО радикалов составляет  $\sim 1/3$  исходной концентрации  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ . Спектр ЭПР формильного радикала представляет собой характерный асимметричный дублет с  $g_{\text{av}} = 2.001$  и расщеплением 132 Гс, и легко идентифицируется даже при суперпозиции спектров нескольких радикалов.

Установлено, что фотолиз радикалов, образованных в реакции окисления метанола (рис. 2) приводит к появлению в спектре линии радикала НСО, при этом относительная интенсивность линии спектра вымороженных радикалов пропорционально уменьшается (рис. 3), оставаясь значительной и после часа свечения.

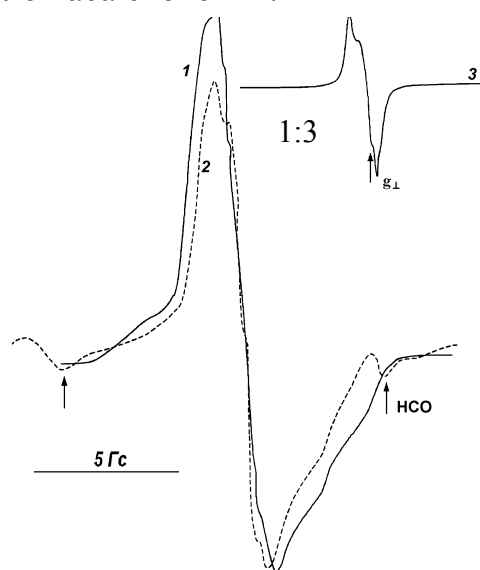


Рис. 2. Спектры ЭПР вымороженных радикалов, образующихся в реакции окисления метанола на смешанном катализаторе  $\text{SiO}_2 + \text{Pt}$  до (1) и после (2) фотолиза (3) – ЭПР спектр, смоделированный на основании экспериментальных параметров.  $T_{\text{реакции}} = 773 \text{ K}$ , соотношение реагентов 1:1.

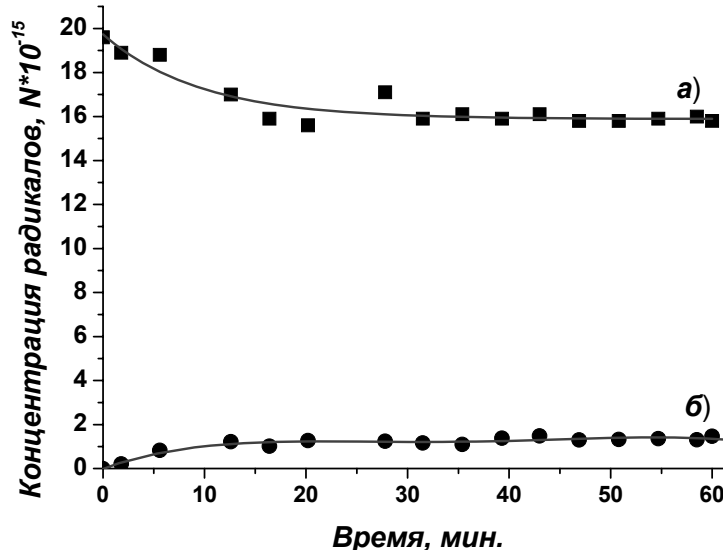


Рис. 3. Изменение концентрации радикалов за время фотолиза а) - общее поглощение, б) - образование формильного радикала НСО.

Это позволило предположить, что в условиях реакции происходит образование нескольких радикалов с близкими параметрами спектров ЭПР, а именно: спектр конденсата представляет собой суперпозицию спектров метоксильных и метилперекисных ( $\text{CH}_3\text{O}\cdot$  и  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ ) радикалов. Модельный спектр метоксильного радикала (спектр 3 рис. 2), построенный с использованием экспериментальных параметров  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  и  $A_{\perp}$ , показал удовлетворительное соответствие экспериментальному спектру. Поэтому был сделан вывод о том, что экспериментально наблюдаемый спектр обусловлен

образованием в ходе каталитической реакции метоксильных и метилперекисных радикалов. Под действием света метилперекисные радикалы превращаются в формильные – НСО радикалы, в то время как фотолиз метоксильных радикалов в условиях нашего эксперимента не происходит.

В опубликованной позже работе Аппельгейта с соавторами<sup>1</sup> наш вывод об устойчивости метоксильных радикалов к фотолизу был независимо подтвержден. В частности, методом лазерно-индуцированной флуоресценции было показано, что на всей области значений энергий фотонов метоксильный радикал под воздействием света переходит в возбужденное состояние и флуоресцирует без фотофрагментации.

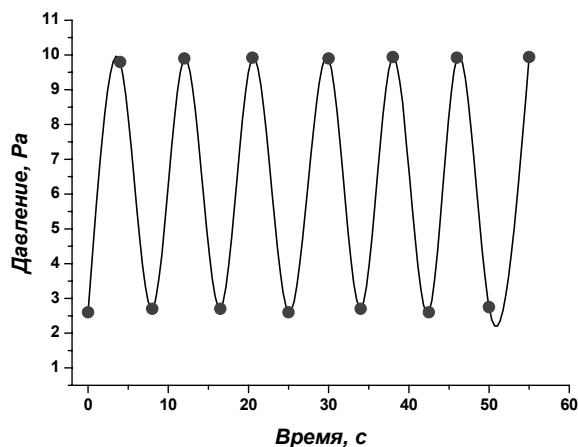
Для решения вопроса о возможной генерации гидроксиметильного радикала  $\text{CH}_2\text{OH}$ , образование которого термодинамически предпочтительно по сравнению с образованием  $\text{CH}_3\text{O}$  радикала, были проведены квантовохимические расчеты и построен его теоретический спектр ЭПР. Сравнение экспериментального и расчетного спектров показало, что они отличаются и по числу компонент, и по величинам расщепления. В то же время теоретически построенный спектр, для параметров ширины  $\Delta$  2-5 Гс, хорошо согласуется со спектром ЭПР гидроксиметильного радикала, зарегистрированным при прямом фотолизе метанольных стекол. Полученные результаты позволили заключить, что в условиях каталитической реакции катализатор может оказывать влияние на механизм активации молекулы метанола или приводить к изомеризации первично образовавшегося гидроксиметильного радикала в метоксильный, что и объясняет его отсутствие в экспериментальном спектре.

## ***2. Кинетические закономерности образования радикалов в реакции окисления метанола на катализаторах с различным способом введения активного компонента***

### ***2.1 Образование радикалов в ряду чистый носитель → активный компонент***

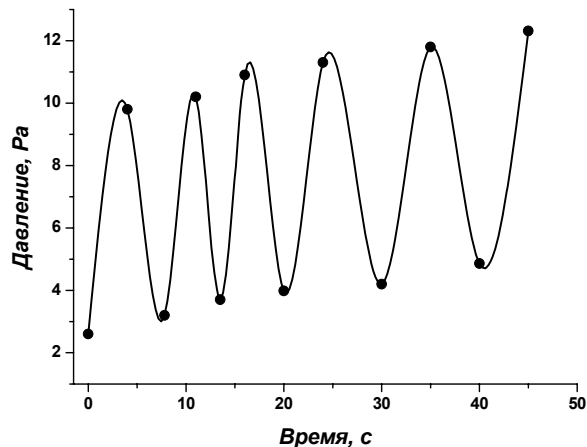
Сравнительные эксперименты проводились при соотношениях метанол/кислород от 0.1 до 10, в области температур 723-923 К.

В случае чистой платины (металлическая пленка, осажденная на стенках реактора из  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), и нанесенных образцов:  $\text{Pt/SiO}_2$  и  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  для всех исследуемых составов и температур радикалы не зарегистрированы (скорость образования  $\ll 10^8$  рад  $\times$  с<sup>-1</sup>). При этом для соотношения  $\text{MeOH} : \text{O}_2 = 1 : 1$  при температурах эксперимента 873, 893 К наблюдались периодические изменения давления в системе (рис. 4-6), связанные, вероятно, с окислением образующегося в условиях реакции оксида углерода на платине. Рост давления в случае  $\text{Pt/SiO}_2$  (рис. 5) объясняется влиянием носителя, который способен приводить к образованию СО и водорода в условиях реакции.



**Рис. 4.** Изменения давления в системе при окислении метанола кислородом на платине.

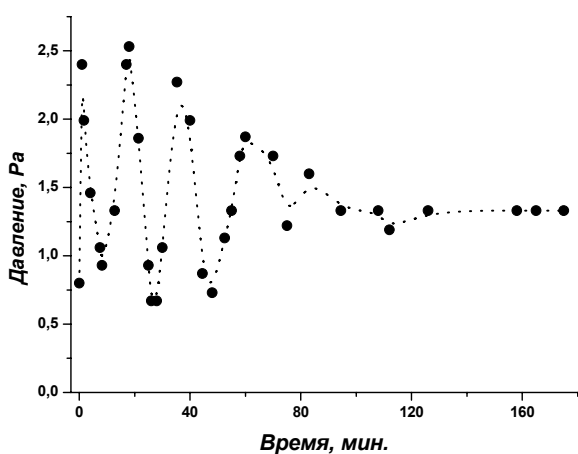
$T_{\text{реакции}} = 873 \text{ K}$ , соотношение потоков  $\text{MeOH}/\text{O}_2 = 1$ ,  $P_{\text{MeOH}} = 6.7 \text{ Па}$ .



**Рис. 5.** Изменение давления в системе при проведении реакции окисления метанола кислородом на нанесенном  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  катализаторе.

$T_{\text{реакции}} = 873 \text{ K}$ , соотношение  $\text{MeOH}/\text{O}_2 = 1$ ,  $P_{\text{MeOH}} = 7 \text{ Па}$ .

Отсутствие радикалов в реакции на  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  объясняется уменьшением концентрации поверхностных центров, ответственных за генерацию радикалов, при нанесении Pt, и доокислением радикалов до непарамагнитных конечных продуктов.



**Рис. 6.** Изменение давления в системе при проведении реакции окисления метанола на нанесенном  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторе.

$T_{\text{реакции}} = 873 \text{ K}$ , соотношение  $\text{MeOH}/\text{O}_2 = 0.9$ ,  $P_{\text{MeOH}} = 7 \text{ Па}$ .

На силикагеле и смешанном катализаторе на его основе ( $\text{Pt}+\text{SiO}_2$ ) в температурной области  $T = 723\text{-}923 \text{ K}$  зарегистрированы  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$  и  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  радикалы. Параметры полученных спектров:  $g_{\parallel} = 2.03$ ,  $g_{\perp} = 2.008$ ,  $A_{\perp} = 8.7 \text{ Гс}$ . Порядок реакции образования радикалов по кислороду, как в случае чистого носителя, так и для смешанного катализатора, меняется от нулевого, когда парциальные давления кислорода меньше парциальных значений метанола, до отрицательного - в смесях, где давление кислорода превышает давление спирта. Наблюдаемый порядок по метанолу в условиях нулевого порядка реакции по кислороду близок к первому.

Наблюдаемые энергии активации суммарного образования  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$  и  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  радикалов, определенные из температурных зависимостей их скоростей образования по уравнению Аррениуса, для силикагеля и его механической смеси с платиной составляют 161 и 29 кДж/моль соответственно.

Аналогичные спектры были зарегистрированы для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и его механической смеси при температурах реакции 723, 753, и 773 K и отнесены

нами к сумме  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$  и  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  радикалов. Порядок реакции образования радикалов по метанолу близок к единице, порядок по кислороду меняется от нулевого до отрицательного, как и в случае катализаторов на основе силикагеля. Наблюдаемая энергия активации образования радикалов, определенная для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , составила 113 кДж/моль. Для смешанного катализатора  $\text{Pt}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   $E_a \approx 32$  кДж/моль.

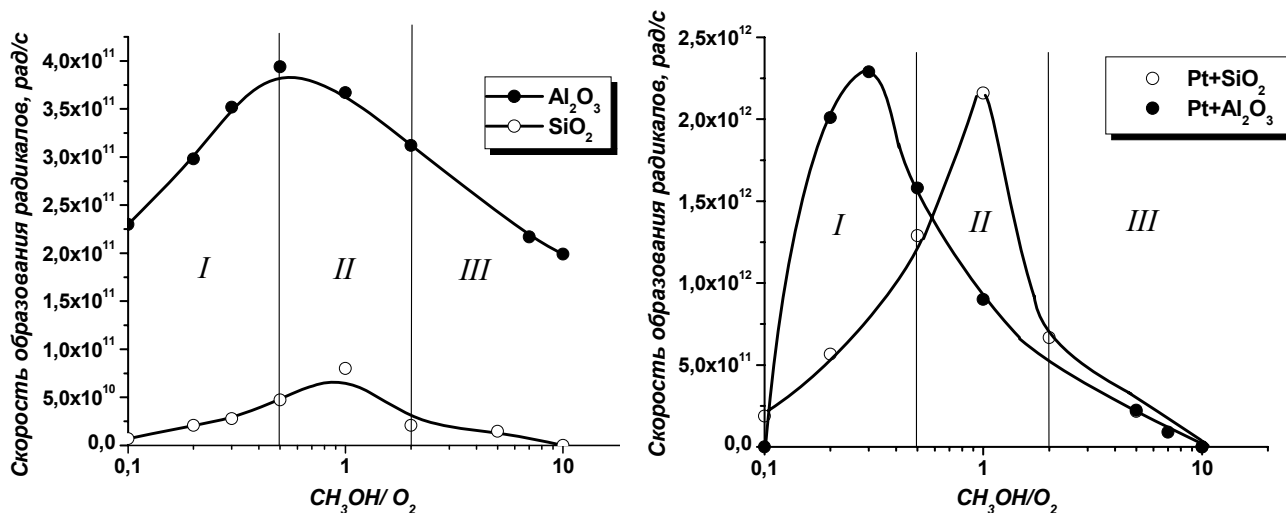


Рис. 7. Зависимости скоростей образования радикалов в реакции окисления метанола ( $\text{рад}\cdot\text{с}^{-1}$ ) от состава реакционной среды для чистых носителей и смешанных катализаторов  $T_{\text{экс.}} = 773$  К,  $T_{\text{тр.}} = 773$  К для катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $T_{\text{тр.}} = 943$  К для  $\text{SiO}_2$  и его механической смеси.

Зависимости скоростей образования радикалов от соотношения метанол/кислород для разных носителей и их механических смесей представлены на рис. 7. Скорости образования радикалов на чистом оксиде алюминия почти на порядок больше таковых для чистого силикагеля. Если в соответствии со стехиометрией реагентов условно разделить значения составов на три области: *I* – условия преимущественного протекания реакций глубокого окисления; *II* – парциального окисления; *III* – область окислительного дегидрирования – дегидрирования – пиролиза (рис. 7), то очевидно, что носители генерируют радикалы при протекании разных реакций. Так силикагель активно образует радикалы в области составов, соответствующих парциальному окислению метанола. В то время как максимум скорости образования радикалов для оксида алюминия наблюдается в условиях глубокого окисления метанола. Еще более явно это проявляется для смешанных катализаторов.

Максимальные скорости образования радикалов при введении платины возрастают для обоих носителей (в 6 и 25 раз соответственно). Согласно литературным данным, при окислении метанола на платиновой фольге образуются гидроксильные и метоксильные радикалы с  $E_a = 84$  кДж/моль<sup>2</sup>. Можно предположить, что прирост скорости образования радикалов связан с дополнительной их десорбцией с поверхности платины. В этом случае эффективная энергия активации образования радикалов в наших экспериментах должна быть равной  $E_{\text{эф}}$  для металлической платины. Однако энергии активации образования радикалов определенные нами для катализаторов  $\text{Pt} +$

$\text{SiO}_2$  и  $\text{Pt} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  почти втрое меньше литературной величины. Такое различие в энергиях активации можно объяснить, если принять, что лимитирующей стадией образования радикалов является их десорбция с поверхности катализатора. Учитывая, что катализаторы представляют собой механическую смесь носителя и платины, мы полагаем, что образование метоксильного радикала происходит в результате спилловера на границе раздела платина - носитель, где десорбция  $\text{CH}_3\text{O}$  энергетически облегчена.

Анализ состава образующихся радикалов показал, что природа радикалов, десорбирующихся с поверхности чистого носителя и его механической смеси с платиной одинакова, а состав зависит от соотношения спирт/кислород в исходной реакционной смеси и природы носителя.

## 2.2. Радикальный «стоп-эффект»

Интересный эффект впервые зарегистрирован методом матричной изоляции на катализаторе  $\text{Pt} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при соотношении метанол\кислород = 10 : 1. Установлено, что прерывание потока метанола при сохраняющемся потоке кислорода приводит к увеличению скорости десорбции радикалов на два порядка (рис. 8). Состав радикалов, установленный фотолизом матрицы продуктов, соответствует ~ 96 % метоксильных и ~ 4 % метилперекисных радикалов.

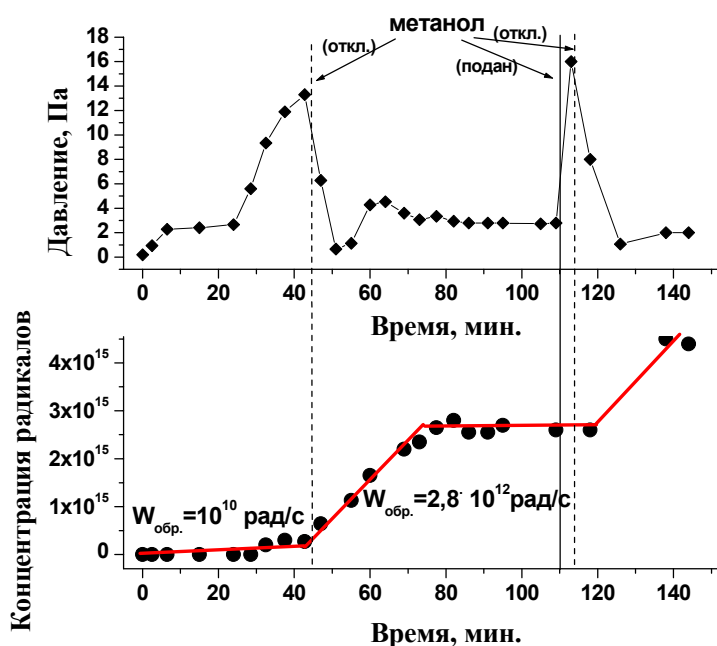


Рис. 8. Изменения давления (вверху) и кривая накопления радикалов (внизу) при прекращении подачи метанола в реактор - радикальный «стоп-эффект».  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 10 : 1$ ,  $T_{\text{реакции}} = 773 \text{ К}$ .

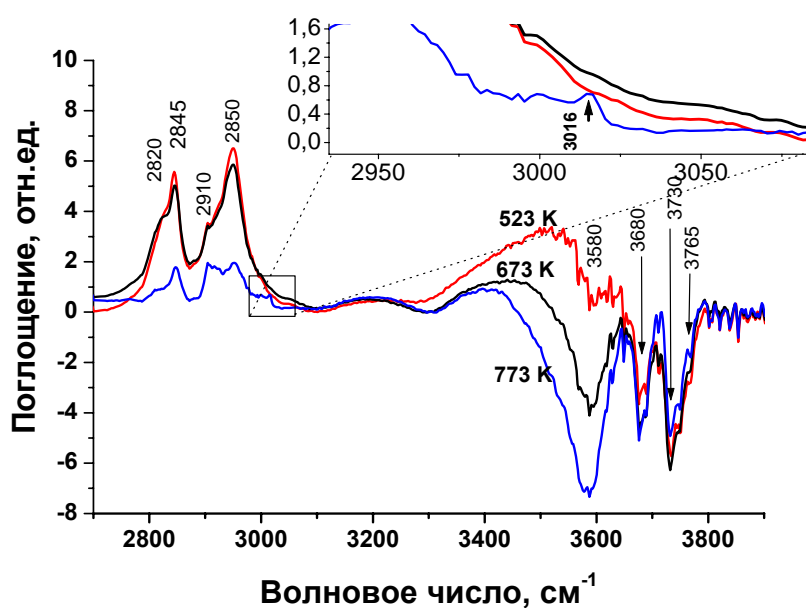
Хорошо известно, что при низких давлениях и высоких температурах дисперсная платина активно разлагает метанол до образования монооксида углерода и водорода. Монооксид углерода и водород не вымораживаются при температуре жидкого азота, что и вызывает рост давления в системе. При прерывании потока метанола, состав газовой фазы плавно изменяется (за счет постоянной скорости откачки диффузионного насоса) от соотношения метанол/кислород 10:1 до 1:10. То есть, мы фактически наблюдаем за образованием радикалов во всем диапазоне концентраций.

В литературе описан аналогичный, так называемый, «стоп-эффект» для гетерогенных реакций окисления спиртов<sup>3</sup> и аминов<sup>4</sup> на оксидах амфотерных металлов, когда прерывание потока одного из реагентов приводит к значительному изменению скорости образования конечных молекулярных продуктов. Одной из причин наблюдаемого эффекта, по предположению авторов, является протекание

газофазных реакций. Таким образом, наш эксперимент прямо доказывает радикальную природу “стоп-эффекта”. Полученный результат указывает на необходимость учитывать возможное развитие гомогенных реакций при описании реакций каталитического окисления, протекающих в условиях нестационарного состояния катализатора, особенно, когда нестационарность обусловлена принудительно создаваемым изменением концентраций реагентов над поверхностью катализатора.

### 2.3. Исследование поверхностных групп методом ИК-Фурье спектроскопии in situ.

Методом ИК-Фурье спектроскопии изучена природа поверхностных интермедиатов и их превращения в зависимости от температуры в присутствии и отсутствии кислорода в газовой фазе. Установлено, что основным поверхностным интермедиатом является метоксильная группа. Для катализаторов на основе оксида алюминия стабилизируются три формы метоксидов (I - терминальные метоксильные группы стабилизированные на октаэдрическом  $Al^{+3}$  ( $\nu^s_{(C-H)}$  2806  $cm^{-1}$ ), II – терминальные метоксильные группы стабилизированные на тетраэдрическом  $Al^{+3}$  ( $\nu^s_{(C-H)}$  2825  $cm^{-1}$ ), III – мостиковые метоксильные группы  $CH_3O<(Al)_2$  ( $\nu^s_{(C-H)}$  2845,  $\delta^{as}_{(C-H)}$  1460,  $\delta^s_{(C-H)}$  1440,  $r_{||}(CH_3)$  1185 и  $\nu_{(C-O)}$  1095  $cm^{-1}$ )), а для катализаторов на основе силикагеля стабилизируются изолированные метоксильные группы ( $\nu^{as}(C-H)$  2997,  $\nu^{as}(C-H)$



2959,  $\nu^s(C-H)$  2857 и  $\delta_{(CH_3)}$  1450  $cm^{-1}$ ) и водородно-связанные ( $\nu(O-H)$  3400-3550  $cm^{-1}$ ), образующиеся при хемосорбции на силиконовых мостиках.

Состав образца влияет на образование и превращения поверхностных групп в процессе термообработки. На поверхности оксида алюминия при 523 К (рис. 9) формируются только метоксильные группы, при обработке

Рис. 9. ИК спектры метилированного  $\gamma-Al_2O_3$ , при изменении температуры платиносодержащих катализаторов образуются формиатные, карбонатные и карбоксилатные поверхностные комплексы. Изменение интенсивностей п.п., отнесенных к трём типам метоксильных групп формиатам и метану в газовой фазе, во времени при температурах 523, 573, 673, и 773 К для различных образцов представлено на рис. 10-12.

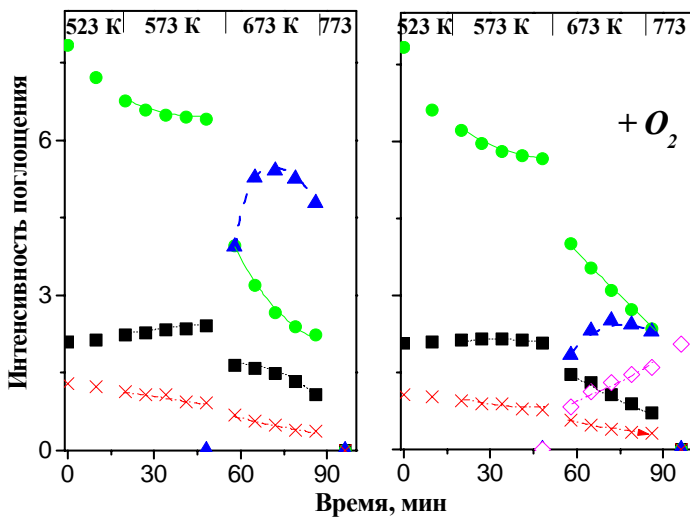


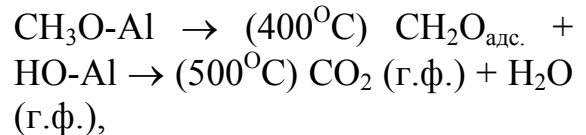
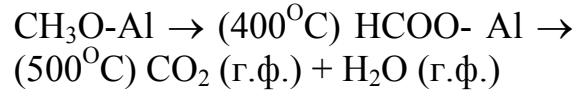
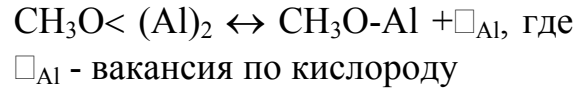
Рис. 10. Изменение интенсивностей п.п. поверхностных групп и газофазного метана при прогреве образца  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- - мостиковые  $\text{CH}_3\text{O} < (\text{Al})_2 \nu_{\text{C-H}}^s - 2845 \text{ см}^{-1}$ ;
- - терминальные на октаэдр.  $\text{Al}^{3+} \nu_{\text{C-H}}^s - 2805 \text{ см}^{-1}$ ;
- × - терминальные на тетра.  $\text{Al}^{3+} \nu_{\text{C-H}}^s - 2825 \text{ см}^{-1}$ ;
- ▲ - формиатные ( $\text{HCOO} -$ )  $\nu_{\text{C-O}}^s - 1390 \text{ см}^{-1}$ ;
- ◇ - метан в газовой фазе  $\nu_{\text{C-H}}^s - 3015 \text{ см}^{-1}$

Температура прогрева в соответствующем интервале времени указана сверху на рисунке.

Для смешанного катализатора (рис. 11) характерна более низкая температура формирования  $\text{HCOO}$ - и  $\text{RCOO}$ - структур, снижение температуры образования метана в газовой фазе и значительное изменение скорости разложения мостиковых метоксильных групп в присутствии кислорода. Наблюдаемые изменения, скорее всего, обусловлены образованием при окислительной тренировке образца хемосорбированного на Pt и активного в окислении метанола кислорода. Мы полагаем, что роль платины состоит в активации кислорода, который приводит к образованию газовых радикалов, например, по

Анализ превращений на поверхности оксида алюминия позволяет предположить протекание поверхностных реакций:



образование формиатов протекает с участием соседних решеточных атомов кислорода носителя, а в присутствии кислорода добавляется маршрут разложения формиат-метоксильных комплексов с образованием метана и  $\text{CO}$  в газовой фазе.

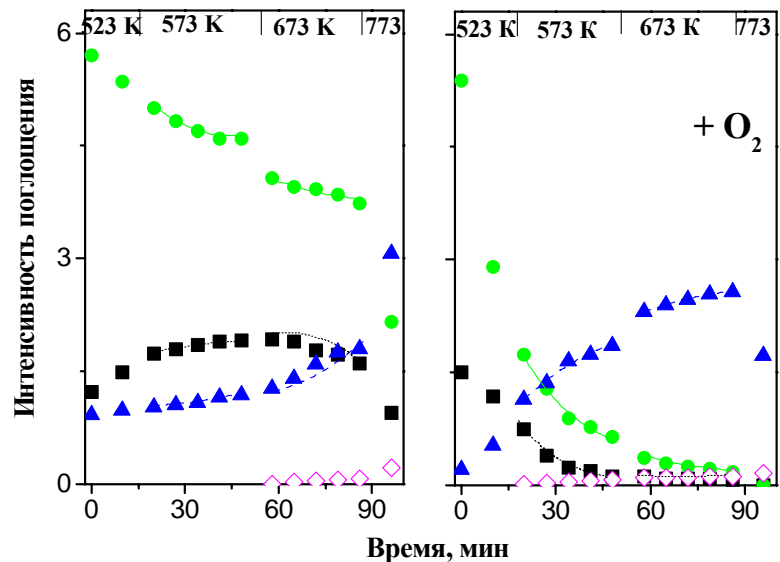
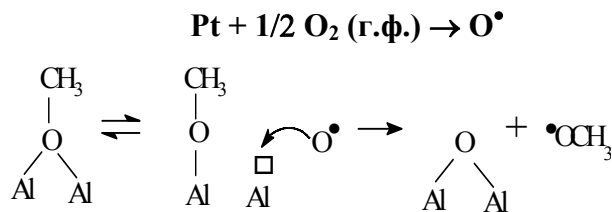


Рис. 11. Изменение интенсивностей п.п. поверхностных групп и газофазного метана при прогреве образца  $\text{Pt}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- -  $\nu_{\text{C-H}}^s (\text{CH}_3\text{O} < (\text{Al})_2) - 2845 \text{ см}^{-1}$ ; ■ -  $\nu_{\text{C-H}}^s (\text{CH}_3\text{O} - \text{Al}_0) - 2805 \text{ см}^{-1}$ ; ▲ -  $\nu_{\text{C-O}}^s (\text{HCOO} -) - 1390 \text{ см}^{-1}$ ; ◇ -  $\nu_{\text{C-H}}^s (\text{CH}_4) - 3015 \text{ см}^{-1}$

Температура прогрева в соответствующем интервале времени указана сверху на рисунке.

схеме:



Метилперекисные, и формильные радикалы образуются во вторичных реакциях взаимодействия поверхностных метоксильных групп с активированным кислородом:

- 1)  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2^* \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$
- 2)  $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet \rightarrow \text{HCO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$

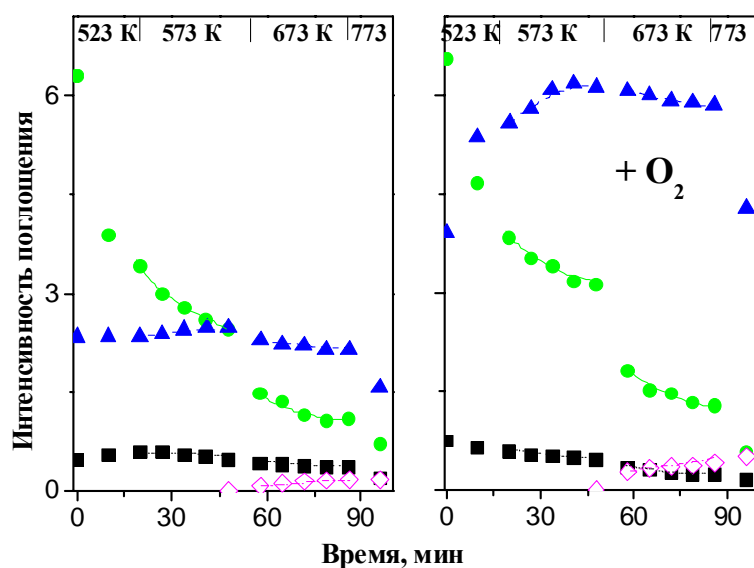


Рис. 12. Изменение интенсивностей п.п. поверхностных групп и газофазного метана при прогреве образца Pt $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$ .

● -  $\nu_{\text{C-H}} (\text{CH}_3\text{O} < (\text{Al})_2) - 2845 \text{ см}^{-1}$ ; ■ -  $\nu_{\text{C-H}} (\text{CH}_3\text{O} - \text{Al}_0) - 2805 \text{ см}^{-1}$ ; ▲ -  $\nu_{\text{C-O}} (\text{HCOO} -) - 1390 \text{ см}^{-1}$ ; ◆ -  $\nu_{\text{C-H}} (\text{CH}_4) - 3015 \text{ см}^{-1}$

Температура прогрева в соответствующем интервале времени указана сверху на рисунке.

силикагеля, обработка абсолютным метанолом при 523 К с последующей откачкой при той же температуре приводит к формированию поверхностных метоксильных групп с одновременным разложением метанола до СО и воды. В ИК - спектрах наблюдаются п. п.  $\nu^{\text{as}}(\text{C-H}) 2997 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu^{\text{as}}(\text{C-H}) 2959 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu^{\text{s}}(\text{C-H}) 2857 \text{ см}^{-1}$  и  $\delta_{(\text{CH}_3)} 1450 \text{ см}^{-1}$ , характеризующие изолированные метоксильные группы, образующиеся при взаимодействии метанола с изолированными гидроксильными группами силикагеля, и п. п.  $\nu(\text{O-H}) 3400-3550 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая водородно-связанные метоксильные группы, формирующиеся при хемосорбции метанола на силоксановых мостиках.

В случае пропиточного катализатора кроме метоксильных и формиатных структур наблюдается появление интенсивных п.п. 1790, 2025, 2060, 2080 и 2110  $\text{см}^{-1}$  (рис.13), характеризующих мостиковые и терминальные комплексы Pt-CO на металлических кластерах платины Pt $^\circ$  различных размеров и Pt $^{\delta+}$ .

В отсутствие кислорода метоксильные комплексы на поверхности нанесенных катализаторов разлагаются с выделением СО, а при добавлении кислорода включается механизм их быстрого окисления до формиатов и продуктов глубокого окисления (рис. 12).

Для образцов на основе

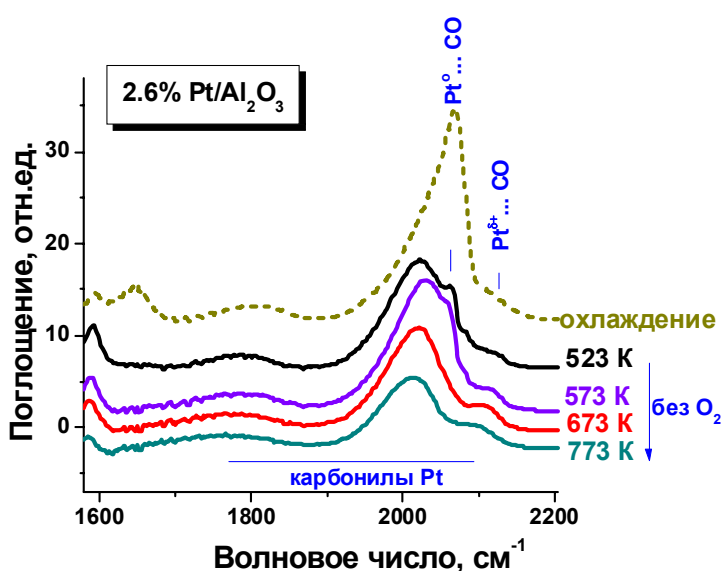


Рис. 13. Изменение ИК-спектра образца 2.6 вес.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от температуры прогрева. Область поглощения карбонилов.

температуре 973 K составляет  $\approx 1,5 \times 10^{-4}$  моль/грамм, причем соотношение концентраций ( $[\text{SiOH}]/[\text{SiOSi}] = 2:1$ ). В то же время концентрация активных мест поверхности для различных модификаций алюминия составляет  $\approx 10^{18}$  мест/м<sup>2</sup>, что в пересчете на поверхность используемого нами носителя дает величину  $\approx 3 \times 10^{-3}$  моль/грамм. Таким образом, вклад поверхностных метоксидов в образование газофазных радикалов должен быть, как минимум, на порядок большим для оксида алюминия, чем для силикагеля. Эти оценки хорошо согласуются с результатами по сравнению скоростей образования суммы  $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$  и  $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$  радикалов для чистых носителей (рис. 7.).

Хемосорбированная на оксиде алюминия молекула метанола представляет собой метоксианион, стабилизированный на катионе  $\text{Al}^{+3}$  и противоион – протон, взаимодействовавший с соседним основным  $\text{O}^{2-}$  и образовавший гидроксильную группу. Метоксильные группы на поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подвижны и реакционноспособны, что проявляется в перестройке частиц II и III типа в метоксильные группы I типа, и образовании формиатных структур при одновременной убыли метоксидов.

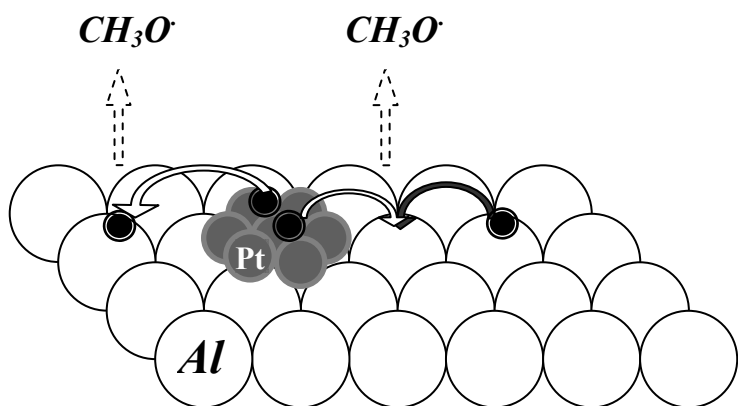
Введение платины изменяет структуру активных мест поверхности. Известно, что нанесенные катализаторы на основе оксида алюминия содержат на поверхности набор смешанных оксидов PtO<sub>n</sub> (где  $n \geq 1$ ) и металлические кластеры Pt<sup>0</sup> различных размеров. В нанесенных платиновых катализаторах образуются кластеры Pt<sup>0</sup> с размерами  $\sim 10$ -15 Å. После высокотемпературной кислородной тренировки количество окисленной платины в катализаторе увеличивается, при этом исчезают кластеры Pt<sup>0</sup> (размером до 15 Å), но сохраняется металлическое ядро кластеров больших размеров ( $> 60$  Å). Исчезающие кластеры превращаются в PtO<sub>2</sub> и, по-видимому, встраиваются в

Изолированные метоксильные группы обладают повышенной термостабильностью: не разлагаются и не окисляются в условиях эксперимента, а, следовательно, вклад в образование радикалов дают в основном водородно-связанные метоксильные группы, хемосорбированные на силиконовых мостиках.

По литературным данным число активных адсорбционных мест поверхности на силикагеле после тренировки при

дефекты решетки носителя. На основании полученных нами результатов можно полагать, что места и/или границы включений служат местами образования (стабилизации) форматных структур и, следовательно, областями, где происходит глубокое окисление метанола.

Для смешанных катализаторов после высокотемпературных обработок размеры частиц Pt практически сохраняются и по данным Растровой электронной микроскопии достигают нескольких микрон. Поверхность агрегатов в условиях реакции покрыта хемосорбированными атомами кислорода, образующими пограничный слой около агрегатов Pt°.



**Рис. 12.** Схематическое представление спилловера метоксильных групп на поверхности катализатора

Такой пограничный слой может, вероятно, обладать особыми свойствами. К границе «платина – носитель» диффундируют метоксильные группы, образованные на платине и стремящиеся по механизму спилловера к стабилизации на носителе. Со стороны носителя к границе диффундируют метоксильные группы, мигрирующие по механизму обратного спилловера с носителя к

активному компоненту. Когда поверхностные центры носителя вблизи границы заблокированы хемосорбированным метанолом, метоксичастицы, стремящиеся к ней с платины, могут дать дополнительный канал образования газофазных радикалов. В рамках такой схемы можно объяснить меньшие значения энергий активации образования газофазных радикалов для смешанных катализаторов, по сравнению с энергиями образования радикалов на чистых носителях. А близкие значения наблюдаемых энергий активации образования радикалов для смешанных катализаторов (29 кДж/моль для Pt+SiO<sub>2</sub> и 32 кДж/моль для Pt+γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) служат дополнительным указанием на общий механизм их образования.

В целях количественного сравнения результатов ММИ и ИК-Фурье экспериментов были проведены оценочные расчеты скорости исчезновения поверхностных метоксильных групп для катализаторов на основе оксида алюминия. Рассчитанные значения скоростей исчезновения мостиковых метоксидов по порядку величины совпадают со скоростями образования радикалов на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и его механической смеси в ММИ экспериментах. Так для

чистого носителя значения скоростей  $W_{разложения}^{ИКС} = 1,55 \cdot 10^{12}$  (частиц/Гс) и  $W_{образования}^{ММИ} = 3,82 \cdot 10^{11}$  (частиц/Гс), а для смешанного Pt+γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $W_{разложения}^{ИКС} = 1,92 \cdot 10^{12}$  (частиц/Гс) и  $W_{образования}^{ММИ} = 1,87 \cdot 10^{12}$  (частиц/Гс)

Полученные результаты дают основания полагать, что десорбция мостиковых метоксильных групп приводит к образованию метоксильных- радикалов в газовой фазе.

## Выводы

1. Проведено систематическое исследование образования радикалов в реакциях окислительных превращений метанола на платиносодержащих катализаторах для каталитических систем с различным способом введения активного компонента. Методом матричной изоляции установлено, что образование свободных радикалов происходит на каталитических системах, представляющих чистый носитель или его механическую смесь с активным компонентом, в то время как скорость образования радикалов для платины, представляющей металлическую пленку, осажденную из  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и катализаторов приготовленных пропиткой ниже уровня регистрации ( $\ll 10^8$  радикал/с) радикалов.
2. На основании фотолиза матрицы и квантово-химического моделирования определена природа и строение образующихся радикалов. Показано, что основными радикалами, образующимися в реакции окисления метанола, являются метоксильный  $\text{CH}_3\text{O}$ , метилперекисный  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и формильный  $\text{CHO}$  радикалы. Предложена методика количественного разделения метоксильных и метилперекисных радикалов, на основе их различной устойчивости к фотолизу полным светом ртутных ламп высокого давления.
3. Установлено, что активность в образовании радикалов определяется природой носителя, причем максимальные скорости образования радикалов для силикагеля и смешанных катализаторов на его основе приходятся на область протекания реакций парциального окисления метанола, в то время как для оксида алюминия максимальные скорости наблюдаются в условиях реакций глубокого окисления.
4. Впервые экспериментально зарегистрирован радикальный «стоп-эффект» - эффект увеличения скорости образования газофазных радикальных продуктов реакции при прерывании потока одного из реагентов.
5. Методом ИК-Фурье спектроскопии *in-situ* изучены образование и превращения поверхностных групп в реакции каталитического окисления метанола. Показано, что основными поверхностными интермедиатами является метоксильные группы, образующиеся при адсорбции метанола. Показано, что природа носителя определяет формы адсорбции при образовании поверхностных интермедиатов, а именно: три формы метоксидов (**I тип** – метоксильная группа стабилизированная на октаэдрическом катионе  $\text{Al}^{+3}$  -  $\text{CH}_3\text{O}-\text{Al}_\text{O}$ , **II тип** - метоксильная группа стабилизированная на тетраэдрическом катионе  $\text{Al}^{+3}$   $\text{CH}_3\text{O}-\text{Al}_\text{T}$ , **III тип** - мостиковая метоксильная группа  $\text{CH}_3\text{O} < (\text{Al})_2$ ) в случае катализаторов на основе оксида алюминия и две формы для силикагеля и его механической смеси: изолированные метоксильные группы и водородно-связанные.

6. Проведенные количественные оценки и сравнительный анализ результатов ММИ и ИК-Фурье экспериментов позволяет с большой вероятностью утверждать, что мостиковые метоксильные группы являются предшественниками газофазных радикалов. Десорбция мостиковых метоксильных групп с поверхности носителя приводит к образованию газофазных радикалов. Введение платины приводит к образованию дополнительного канала десорбции радикалов на границе раздела фаз по механизму спилловера для смешанных катализаторов и приводит доокислению метоксидов на поверхности до непарамагнитных продуктов в случае нанесенных образцов.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. **I.V. Malakhova, V.K. Ermolaev**, Identification of matrix-isolated methoxyl radicals by recording EPR spectra under photolysis, // *Mendeleev Commun.* – 1998- Vol 3, p.83-84.
2. **P.G. Tsyruльников, V.S. Salnikov, V.A. Drozdov, A.S. Noskov, N.A. Chumakova, V.K. Ermolaev, I.V. Malakhova**, Deep Oxidation of Methane on Alumina - Manganese Catalyst IC-12-40, //3d Intern. Conf. on Unsteady-State Processes in Catalysis, "USPC-3", St. Petersburg, Russia. Abstracts, 1998 - p.pp. 44-45.
3. **I.V. Malakhova, V.K. Ermolaev, E.A. Paukshtis**, The radicals generation in the methanol oxidation on a Pt-containing catalysts. Influence of support acidic properties, // International Memorial K.I. Zamaraev Conference, 28 June-2 July Novosibirsk, 1999, Abstracts PPII-27, p.172.
4. **I.V. Malakhova, V.K. Ermolaev, E.A. Paukshtis**, The radicals generation in the methanol oxidation on a Pt-containing catalysts. Influence of support acidic properties, // *J. Molecular Catal. A: Chem.* - 2000. - Vol. 158, № 2.- P. 439-442.
5. **P.G. Tsyruльников, V.S. Sal'nikov, V.A. Drozdov, A.S. Noskov, N.A. Chumakova, V.K. Ermolaev, I.V. Malakhova**, Deep Oxidation of Methane on Alumina-Manganese and Pt-contained Catalysts, // *J.Catalysis.* – 2001. – Vol. 198, № 1. – P. 164-171.
6. **И.В. Малахова, В.К. Ермолаев, И.Г. Данилова, Е.А. Паукштис, И.А. Золотарский** Кинетические закономерности образования свободных радикалов в реакции каталитического окисления метанола, // *Кинетика и катализ.*- 2003. - Т. 44, № 4. - С. 587-598.  
(**I.V. Malakhova, V.K. Ermolaev, I.G. Danilova, E.A. Paukshtis, I.A. Zolotarskii**, *Kinetics of Free Radical Generation in the Catalytic Oxidation of Methanol*//*Kinet. Catal.* - 2003. - Vol.44, № 4. - P. 536-546 (Translated version of Russian journal *Kinetika i Kataliz*))
7. **И.В. Малахова, А.А. Шубин**, О природе радикалов, образующихся в реакции каталитического окисления метанола, // *Кинетика и катализ.* – 2009. – Т. 50, № 4. – С. 605-607.

### Ссылки по тексту автореферата

- 
- <sup>1</sup> В. Е. Applegate, М. В. Pushkarsky, and Т. А. Miller, *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – Vol. 103, № 11. - P. 1538-1546.
  - <sup>2</sup> М. Р. Zum Mallen, L. D. Schmidt // *J. Catal.* - 1996. - Vol. 161. - № 1. - P. 230-246.
  - <sup>3</sup> Ph. Zaza, A. Torre, A. Renken, // *Chem.-Ing.-Techn.* - 1991. - Vol. 63. - № 6. – P. 640-642.
  - <sup>4</sup> J. Koubek, J. Pasek, & V. Ruzicka (1980b) *Catalyst deactivation*, Amsterdam: Elsevier. - P. 251-260.

---

*Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую признательность сотрудникам Института катализа СО РАН: безвременно ушедшему коллеге и учителю к.х.н. В.К. Ермолаеву, д.х.н. Е.А. Паукитису, И.А. Золотарскому, к.ф.-м.н. А.А. Шубину, к.х.н. И.Г. Даниловой, к.х.н. А.Н. Саланову за плодотворное и творческое сотрудничество при подготовке настоящей работы.*