

УДК 544.478

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2011 г. **К. Кумбилиева¹,
Л. Петров²**

¹ Институт катализа, Болгарская Академия наук, София, Болгария

² SABIC Chair in Catalysis, King Abdulaziz University,
Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia

Введение

Ключевое значение для многих промышленно важных процессов имеет снижение последствий дезактивации катализаторов. Преимущественно известны работы, посвященные эмпирическому изучению дезактивации, ее зависимости от длительности процесса, концентрации отравляющих агентов, количества отложенного кокса. Зачастую дезактивация катализатора неотъемлема от основной реакции, следовательно, ее регулирование требует знания механизмов сопровождающих процессов.

Дезактивация с точки зрения механизма, явления вызывающего изменение активности катализатора может быть результатом: термического спекания; отравления катализаторов примесями в реакционной смеси; изменения активности катализаторов в результате воздействия самой реакционной среды. Причины таких воздействий [1–6]:

- прочная адсорбция некоторых реагентов на части активных центров;
- взаимодействие с некоторыми участками поверхности с образованием химических соединений или изменением валентных состояний поверхностных атомов катализатора;
- проникновение в глубину поверхностного слоя или диффузия компонентов решетки к поверхности;
- блокировка активных центров из-за коксообраз-

разования, что является наиболее распространенной причиной потери каталитической активности.

Кинетические закономерности дезактивации катализаторов однородной поверхности обычно объясняются уменьшением числа активных участков для основной реакции. В отношении полифункциональных катализаторов, механизм которых включает участие активных мест, разных по природе, наноструктуре, доступности, направленности каталитического действия, необходимо учитывать взаимное влияние разных факторов в реакциях на неоднородных каталитических поверхностях. Активные центры с разной структурой, координационным окружением, адсорбционной способностью могут характеризоваться неодинаковой чувствительностью к действию дезактивирующих агентов. Сложности, связанные со свойствами разных активных мест, а также взаимозависимые эффекты влияют на прогнозирование поведения этих катализаторов.

Особое внимание заслуживают следующие проблемы.

1. Необходимость различать специфику структурно-нечувствительных и структурно-чувствительных реакций, проходящих с образованием интермедиатов, связанных с определенными наноструктурами поверхностных активных атомов (каталитическими кластерами).

2. Очень часто активная фаза нанесенных катализаторов размещается на носителе не гомогенно, а в виде островков, размером в несколько нанометров. Следует учитывать неоднородность адсорбционных и каталитических свойств, обусловленную координационными отличиями активных мест внутри ос-

Петров Л.А. – профессор, чл.-корр. БАН, член РАЕН, зав. кафедрой «SABIC Chair of Catalysis», Университет Короля Абдулазиза.
E-mail: lpetrov@kau.edu.sa.

Кумбилиева-Киперман К.Е. – докт. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа БАН. E-mail: kumbilieva@yahoo.com.

тровков и мест на периферийных участках активная фаза/носитель.

3. Механизм многих промышленно важных процессов включает несколько маршрутов, обусловленных природой активных центров (например координационно ненасыщенные или кислотные Бренстедовы). Корректность анализа требует принимать во внимание, что разные активные центры отличаются не только каталитическими свойствами, но и чувствительностью к дезактивирующим факторам.

Это связано с общими вопросами теории кинетики гетерогенных каталитических реакций на неоднородных поверхностях и затрагивает вопрос корректности приближения к идеальному адсорбционному слою. Представления об отклонениях от закономерностей идеального адсорбированного слоя были заложены еще И. Ленгмюром.

С.З. Рогинский позже подробно проанализировал возможные характерные случаи отравления неоднородных по адсорбционным свойствам гетерогенных катализаторов, обусловленные прочной или необратимой адсорбцией отравляющих агентов, не связанных с механизмом основного процесса.

Проведен анализ дезактивации, когда появление дезактивирующих агентов обусловлено механизмом химических превращений, и следует учитывать неразрывную связь между разными реакциями, идущими в разных направлениях.

Наиболее распространенной причиной потери активности катализаторов являются коксогены, которые образуются из исходных, промежуточных или конечных продуктов основного процесса. В случаях, когда возникновение дезактивирующих агентов — неотъемлемая часть целевой реакции, следует рассматривать всю схему маршрутов, как единую объединенную реакционную систему со своими внутренними связями. Применение кинетического подхода к таким системам создает дополнительные возможности уменьшения дезактивации.

Известно лишь несколько кинетических моделей [7–28], учитывающих участие более одного типа активных центров в каталитическом превращении. Существенным теоретическим препятствием для разработки таких моделей являются постулаты идеального адсорбированного слоя. Однако промышленное применение би- и полифункциональных катализаторов расширяется, что способствует развитию таких моделей.

В связи с этим авторы предлагают подход к описанию дезактивации реакций на неоднородных поверхностях катализаторов.

Модель дезактивации катализаторов в случае реакций с участием активных центров нескольких видов

Во избежание противоречий с постулатами идеального адсорбированного слоя принимается следующее приближение: если каталитическое действие осуществляется с участием n (≥ 2) типов активных центров, то можно допустить, что поверхность катализатора включает n идеальных адсорбированных слоев, каждый из которых характеризуется собственными параметрами. Тогда можно рассматривать функцию эффективной активности катализатора $a(t)$ как векторную сумму функций $a_j(t)$, отражающих активности центров отдельных типов:

$$a(\tau) = \sum_{j=1}^n a_j(\tau). \quad (1)$$

Согласно модели протекания реакций на однородной поверхности [29], функция активности катализатора связывается с вероятностью участия данного центра в каталитическом действии:

$$a(\tau) = g(\tau)H(\tau), \quad (2)$$

где $g(\tau)$ — вероятность того, что в момент τ данный центр не будет заблокирован коксом или ядом, а $H(\tau)$ — вероятность доступности центра к влиянию реакционной смеси. В рамках предлагаемого нами подхода, можно расширить эту модель и воспользоваться ею для анализа дезактивации полифункциональных катализаторов. Применяя зависимость (2) к индивидуальным функциям активности $a_j(\tau)$ разных типов центров, получаем эффективную активность катализатора

$$a(\tau) = \sum_{j=1}^n a_j(\tau) = \sum_{j=1}^n g_j(\tau)H_j(\tau). \quad (3)$$

Кинетический анализ процесса должен учитывать эффекты, обусловленные активными центрами разных типов, когда их вклады в каталитическое действие сопоставимы. Но нельзя исключать, что на некотором этапе процесса эффективная активность центров i -того типа (a_i) окажется намного выше активности центров других типов ($a_i \gg a_{j \neq i}$). Тогда наблюдаемое поведение реакционной системы может показаться идентичным поведению катализатора,

когда участвуют только центры i -того вида. Тем не менее, корректность анализа требует, чтобы кинетическая модель включала составляющие, описывающие скорости маршрутов с участием активных центров остальных типов, поскольку маскирующий эффект доминирующего маршрута не обязательно исключает их прохождение. При данных условиях такие скрытые реакции могут внести более заметный вклад в кинетику процесса и вызвать пороговые эффекты в поведении каталитической системы. Поскольку процессы, сопровождающиеся дезактивацией, идут в квазистационарном режиме, надо учитывать потенциально возможное накопление коксогенов, по-разному влияющих на активные центры разных типов.

Для упрощения анализа разумно ограничиться рассмотрением влияния активных центров двух или трех типов на данную каталитическую систему. Примем, что вероятность участия j -го типа активных центров в каталитическом процессе пропорциональна поверхностной концентрации (фракции) недеактивированных центров этого типа. Обозначив эту фракцию y_j , представим зависимость (3) в виде:

$$a(\tau) = \eta_1 \sigma_1(\tau) H_1(\tau) + \eta_2 \sigma_2(\tau) H_2(\tau) + \eta_3 \sigma_3(\tau) H_3(\tau) \quad (4)$$

Будем рассматривать множители η_i , физический смысл которых рассмотрим ниже, как коэффициенты, принимая $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 1$. Согласно (4), активные центры каждого типа формально характеризуются специфической доступностью. Поскольку применяемые катализаторы имеют моно- или бипористую структуру, целесообразно вместо (4) использовать зависимости:

$$a(\tau) = \{\sigma_1(\tau) + \sigma_2(\tau) + \sigma_3(\tau)\} H(\tau) \quad (5)$$

для равномерного распределения активных центров всех видов в порах монодисперсного катализатора;

$$a(\tau) = \sigma_1(\tau) H_1(\tau) + \{\sigma_2(\tau) + \sigma_3(\tau)\} H_2(\tau) \quad (6)$$

для бидисперсного катализатора, когда широкие и узкие поры содержат разные по свойствам активные центры; а также для монодисперсного катализатора, в котором разные активные центры расположены на разных расстояниях от устья пор.

Представим функцию дезактивации катализатора $\Phi(u)$ через изменение функции активности $a(u)$. Будем связывать физический смысл аргумента u функций активности и дезактивации не только с временем контакта, но и с другими факторами, влияющими на дезактивацию (например, со степенью превращения, с количеством отложенного кокса, с концентрацией отравляющего агента и др.):

$$\Phi(u) = \frac{\partial a}{\partial u} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial a_j}{\partial u} = \sum_{j=1}^n \varphi_j(u). \quad (7)$$

Функции φ_j характеризуют индивидуальную дезактивацию активных центров отдельных типов. Учитывая (4)–(6), для каталитической системы с активными центрами разных типов, получаем:

$$\begin{aligned} \Phi(u) = \varphi_1(u) + \varphi_2(u) + \varphi_3(u) = & \frac{\partial \sigma_1}{\partial u} H_1 + \sigma_1 \frac{\partial H_1}{\partial u} + \\ & + \frac{\partial \sigma_2}{\partial u} H_2 + \sigma_2 \frac{\partial H_2}{\partial u} + \frac{\partial \sigma_3}{\partial u} H_3 + \sigma_3 \frac{\partial H_3}{\partial u}. \end{aligned} \quad (8)$$

Если все активные места равнодоступны, то $H_1 = H_2 = H_3 = H$ и

$$\begin{aligned} \Phi(u) = \varphi_1(u) + \varphi_2(u) + \varphi_3(u) = \\ = \left\{ \frac{\partial \sigma_1}{\partial u} + \frac{\partial \sigma_2}{\partial u} + \frac{\partial \sigma_3}{\partial u} \right\} H(u) + \{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3\} \frac{\partial H}{\partial u}. \end{aligned} \quad (9)$$

Для случаев, когда активные центры разных свойств неодинаково доступны, получаем:

$$\begin{aligned} \Phi(u) = \frac{\partial a}{\partial u} = \frac{\partial \sigma_1}{\partial u} H_1(u) + \left\{ \frac{\partial \sigma_2}{\partial u} + \frac{\partial \sigma_3}{\partial u} \right\} H_2(u) + \\ + \sigma_1(u) \frac{\partial H_1}{\partial u} + \{\sigma_2(u) + \sigma_3(u)\} \frac{\partial H_2}{\partial u}. \end{aligned} \quad (10)$$

Анализ этих зависимостей показывает, что поведение каталитической системы зависит от относительных изменений поверхностных концентраций недеактивированных центров разного типа и доступности к ним. Один и тот же дезактивирующий фактор может влиять по-разному на активные центры с разными свойствами.

Немало каталитических систем с развитой пористой структурой, для которых составляющие dH_j/du приоритетны при дезактивации, особенно когда идет коксообразование. Если все активные центры характеризуются одинаковой доступностью, следует анализировать каждую из функций $\varphi_j(u) = \partial \sigma_j / \partial u H(u) + \sigma_j \partial H / \partial u$ (где $j = 1, 2, 3$), описывающих дезактивацию центров отдельных видов [см. (8)–(9)], чтобы выяснить, чем определяется потеря активности центров данного типа: их блокировкой, или затруднением доступа к ним. Подобный анализ еще более актуален в отношении систем, когда активные центры с разными свойствами и/или каталитическим действием, расположены неравномерно по радиусу

зерен катализатора или же в порах разных размеров (см. напр. [10]).

Для многих катализаторов можно допустить сохранение постоянным доступа к активным центрам. Тогда $dH/du = \delta H_1/du = dH_2/du = 0$ и зависимости (9) и (10) упрощаются:

$$\Phi(u) = \varphi_1(u) + \varphi_2(u) + \varphi_3(u) = \left\{ \frac{\partial \sigma_1}{\partial u} + \frac{\partial \sigma_2}{\partial u} + \frac{\partial \sigma_3}{\partial u} \right\} H(u). \quad (11)$$

$$\Phi(u) = \varphi_1(u) + \varphi_2(u) + \varphi_3(u) = \frac{\partial \sigma_1}{\partial u} H_1(u) + \left\{ \frac{\partial \sigma_2}{\partial u} + \frac{\partial \sigma_3}{\partial u} \right\} H_2(u). \quad (12)$$

Если активные места действующих типов вносят сопоставимый вклад в работу катализатора, то изменение каталитического действия будет зависеть преимущественно от центров m -го типа, чья уязвимость превышает уязвимость центров других видов, т.е. соблюдается условие:

$$d\sigma_m/du > d\sigma_{j \neq m}/du. \quad (13)$$

С учетом (13) нельзя исключить маскирующий эффект, вследствие которого наблюдаемое поведение каталитической системы будет зависеть только от дезактивации центров m -го типа.

Однако в результате более быстрой дезактивации центров данного типа каталитическая система может сохранять активность, пока относительная активность m -го типа окажется ниже активности других. В случае достижения условия $a_m \ll a_{\varphi \neq m}$ уменьшение доли маршрутов катализируемых центрами m -го типа может привести к пороговым эффектам.

Наноструктурные аспекты дезактивации, связанные с неоднородностью активных центров

Структурная неоднородность активных центров влияет как на селективность процессов, так и на дезактивацию катализатора. В ряде работ [7, 30–37] показано, что гидрирование и дегидрирование на нанесенных Pt- и Pd-катализаторах обычно идет с участием активных атомов одного вида, тогда как для часто сопутствующих им реакций гидрогенолиза, крекинга, полимеризации, коксообразования необходимы более сложные группировки поперечно активных атомов (каталитических кластеров)

размерами от одного до нескольких нанометров. Характер превращений определяется как поверхностной концентрацией каталитических кластеров [7, 37], так и блокировкой их действия. В связи с тем, что чаще всего блокировка активных центров вызвана отложениями кокса, особое внимание заслуживает то, что коксообразование является структурно чувствительной реакцией, поскольку коксовые прекурсоры обычно возникают в результате прочной многоцентровой адсорбции ненасыщенных углеводородов или радикалов.

В связи с неомогенным распределением активной фазы на носителе нанесенных катализаторов возникает вопрос, как зависит вклад активных центров данного типа от дисперсности активного компонента? Геометрические факторы могут привести к лигандным эффектам. Авторы работ [38, 39] связывают наблюдаемое ими каталитическое действие и селективность диспергированных на носителях Co- и Ni-катализаторов с размером нанесенных наноструктур активной фазы и с особенностями каталитических свойств границы раздела фаз. Авторы [40] приводят экспериментальные доказательства связи между размерами каталитических кластеров и характером влияния Sn-промотора на электронную плотность Pt. Авторы [41] в рамках предложенной ими модели рассчитали свободные энергии связей, характеризующие активные центры внутри островков, содержащих от 201 до 1289 поверхностных атомов моно- или биметаллической активной фазы на кристаллографических гранях {100} или {111}. Согласно этим расчетам, свободная энергия атомов внутри островка зависит от его размера, тогда как энергии, характеризующие атомы на ребрах и вершинах данной наноструктуры не зависят от ее размера.

В.Н. Пармон [42, 43] проанализировал изменения термодинамических свойств активного компонента катализатора и показал, что диспергирование активной фазы островков менее 10 нм может существенно повлиять как на адсорбционное равновесие, так и на скорость и селективность каталитических превращений. На основе этого анализа высказаны соображения о том, что если число содержащихся в отдельном островке атомов активной фазы превышает критическую величину (N_{Cr}), то можно достаточно корректно описать зависящие от химического потенциала свойства наноструктуры методами термодинамики сплошной среды. С учетом кинетики существенно, что

при соблюдении этого условия энергия активации данной каталитической реакции не должна зависеть от размера островка активной фазы.

Используя предложенный В.Н. Пармоном термодинамический подход, Д.Ю. Мурзин показал [44], что обусловленные размерами нанесенной активной фазы изменения химического потенциала могут привести и к изменению наблюдаемых порядков катализируемых реакций. Теоретические соображения о такой возможности и следующей из нее зависимости селективности процессов подкрепляются приведенными экспериментальными данными на примере реакций синтеза Фишера–Тропша на углеродных нанопфибрах с нанесенной активной Со-фазой, а также в случае реакции гидрирования кротональдегида на нанесенном Au/TiO₂ катализаторе [44]. При анализе [44–46] учтена разница в реакционной способности граней и ребер кристаллической решетки [47, 48], и связана с влиянием размеров наноструктур нанесенного металла на кинетику. Построенные с учетом этих выводов кинетические модели реакций гидрирования и гидрогенолиза пиррола, как и гидрирования этилена [46] хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Соотношение чисел внутренних и пограничных активных центров актуально в связи с возрастающим интересом к применению нанесенных Au катализаторов. Ряд авторов [49–57] связывает активность этих катализаторов с заряженными ионами Au²⁺ на интерфейсах активной фазы с носителем.

Таким образом, потенциальные эффекты, связанные с дезактивацией полифункциональных катализаторов, сложны и неоднозначны в силу неоднородности свойств и уязвимости активных центров. Совокупность зависимостей, адекватно описывающих возможные закономерности, так обширна и разнообразна, что на данном этапе наука о катализе не располагает единой теорией. Каждая реакционная система характеризуется специфическими особенностями и доминирующими закономерностями.

Одновременное действие активных центров с разными адсорбционными свойствами при катализе хорошо известно. Во многих случаях пренебрежение этим обстоятельством в кинетических моделях возможно, особенно при определенных компенсационных эффектах. Но для многих каталитических процессов следует учитывать эффекты, вызванные

одновременным действием активных мест разной адсорбционной силы.

В качестве примера, рассмотрим особенности изменения активности Pd-катализаторов для сжигания параксилола до CO₂ и H₂O. Сопутствующие реакции — образование карбидных фрагментов (являющихся потенциальной причиной потери активности катализатора) и деструкция карбидных образований. При анализе экспериментальных данных, полученных при окислении ксилола в избытке кислорода на образцах промышленного катализатора НИИОГАЗ-24 (0,2 и 1,0 мас.% Pd, нанесенного на проволоку из коррозионностойкой стали) в интервале 225–400 °С, можно выделить две температурно-зависимые области процесса: стабильного действия катализатора при 285–300 °С, в которой скорость реакции пропорциональна парциальным давлениям кислорода и ксилола, и область более низких температур, в которой скорость основной реакции падает в ходе процесса тем более ощутимо, чем ниже температура реакции. Энергия активации, характеризующая кинетику окисления в этой области почти втрое выше энергии активации в области стабильного действия катализатора, а скорость реакции описывается дробно-линейной функцией от парциальных давлений кислорода и ксилола [58–61]. Чем ниже температура, при которой проводился процесс, тем большее количество карбидной пленки оставалось на отработанных образцах катализатора.

Для выяснения причин этих и других особенностей поведения реакционной системы нами была предложена [61] модель реакционного механизма, включающая активные центры двух типов, разных по адсорбционным свойствам и направленности каталитического действия: центров с сильной (Z) и слабой (Y) адсорбционной способностью. Модель базируется на данных о неоднородности свойств нанесенных Pd-катализаторов, и учитывает заключения авторов ряда работ о том, что в ходе окисления на Pt- и Pd-катализаторах, участвуют адсорбированный кислород по крайней мере двух видов: прочно и слабо связанный (мобильный). В представленной схеме обозначены: [OZ] и [OY] — соответственно мобильная и прочно связанная формы адсорбированного кислорода; [ROZ], [ROOZ], [(RO)₂OZ] — углеводородные интермедиаты, связанные со слабыми активными центрами; [RY], [ROY], [(RO)₂Y] — поверхностные интермедиаты прочно связанные с активными центрами типа Y (см. таблицу).

Характеристика элементарных стадий

Элементарные стадии	Скорости стадий	Стехиометрические числа
На активных центрах Z:		
$O_2 + 2 [Z] \leftrightarrow 2 [OZ]$	$w_1 = k_1 P_{O_2} [Z][Z] - k_{-1} [OZ][OZ]$	1
$R + [OZ] \rightarrow [ROZ]$	$w_2 = k_2 P_x [OZ]$	1
$[ROZ] + [Z] + O_2 \rightarrow [ROOZ] + [OZ]$ (мед.)	$w_3 = k_3 P_{O_2} [Z][ROZ]$	1
$[ROOZ] + \nu O_2 \rightarrow \nu_1 CO_2 + \nu_2 H_2O + [Z]$	$w_4 = k_4 P_{O_2}^\nu [ROOZ]$	1
На активных центрах Y:		
$O_2 + 2 [Y] \rightarrow 2 [OY]$	$w_5 = k_5 P_{O_2} [Y][Y]$	1
$[OY] \leftrightarrow [OZ]$	$w_6 = k_6 [OY] - k_{-6} [OZ]$	1
$R + [Y] \rightarrow [RY]$	$w_7 = k_7 P_x [Y]$	2
$[RY] + [OY] \rightarrow [ROY] + [Y]$	$w_8 = k_8 [OY][RY]$	2
$[ROY] + [ROY] \rightarrow [Y] + [(RO)_2Y]$ (мед., перекурсор)	$w_9 = k_9 [ROY][ROY]$	1
Деструкция прекурсоров карбидной пленки:		
$[(RO)_2Y] + [OZ] \rightarrow [(RO)_2OZ] + [Y]$ (мед.)	$w_{10} = k_{10} [OZ][(RO)_2Y]$	1
$[(RO)_2OZ] + \nu_3 O_2 \rightarrow \nu_4 CO_2 + \nu_5 H_2O + [OZ]$	$w_{11} = k_{11} P_{O_2}^{\nu_3} [(RO)_2OZ]$	1

Схема реакций учитывает также заключения [58, 62–64]:

— об участии адсорбированных форм реагентов в медленных стадиях;

— об участии реагентов пероксидного типа в реакционном механизме;

— о наличии элементарных стадий с участием двух поверхностных промежуточных соединений (нелинейных стадий);

— о зависимости реакционной способности промежуточных соединений от силы их адсорбции на поверхности катализатора;

— наличии стадий ведущих к возникновению карбидной пленки.

В рамках предложенной нами модели сделаны следующие допущения. Мобильная и прочно связанная формы адсорбированного кислорода термодинамически уравновешены, и соотношение их поверхностных концентраций $K_{ZY} = ([OZ]/[OY])$ возрастает с повышением температуры. Вследствие более слабой адсорбционной связи возникающие на Z-центрах интермедиаты более реакционноспособны, что обуславливает более низкую энергию активации элементарных стадий с их участием. На сильных (Y-типа) адсорбционных центрах возникают более прочно связанные с поверхностью промежуточные

соединения, некоторые из которых являются потенциальными прекурсорами карбидной пленки.

В предложенной схеме рассматриваются два маршрута последующих превращений этих прекурсоров:

1) полимеризационные стадии, ведущие к возникновению дезактивирующей катализатор карбидной пленки; 2) взаимодействия с мобильными формами адсорбированного кислорода, вызывающие деструкцию прекурсоров. Повышение температуры процесса способствует увеличению доли мобильной формы адсорбированного кислорода и благоприятствует деструкции прекурсоров.

Эффективную скорость процесса можно рассматривать как сумму скоростей превращений на центрах Z и Y:

$$r_{ef} = r_Z + r_Y. \quad (14)$$

При доминирующем вкладе в работу катализатора активных центров того или иного типа наблюдаемая скорость процесса $r_{obs} \cong r_{ef}$ будет определяться кинетическими особенностями маршрута, реализуемого с участием центров преобладающего типа:

$$r_{abs} \approx r_Z \text{ при } r_Z > r_Y, \quad (14a)$$

$$r_{abs} \approx r_Y \text{ при } r_Y > r_Z, \quad (14б)$$

В соответствии с предполагаемым механизмом считаем, что доля σ_c активной поверхности покрытой карбидной пленки зависит от соотношения скоростей w_9 и w_{10} (см. таблицу), в результате которых образуются или деструктируют прекурсоры карбидных фрагментов. Если скорость возникновения прекурсоров заметно превышает скорость их исчезновения ($w_9 > w_{10}$), их поверхностная концентрация будет возрастать в ходе процесса, способствуя формированию карбидной пленки. И наоборот, катализатор не будет дезактивироваться, если скорость возникновения прекурсоров будет равна скорости их разложения ($w_9 = w_{10}$).

Согласно [58, 59], в области более низких температур реакция идет при больших степенях заполнения поверхности. В [65] высказаны соображения о том, что если медленные стадии включают диссоциативную адсорбцию на m частиц или взаимодействие m адсорбированных компонентов на неоднородной каталитической поверхности со степенью заполнения α , то возможна зависимость:

$$r = k(\prod P_j^{n_j})/(\sum k_j p_j^q)^{ma}, \quad (15)$$

где $q = 1$ или $q = 1/2$ для случаев, соответственно, недиссоциативной или диссоциативной адсорбции. В рассматриваемой реакционной схеме $\alpha \approx 1$, для $q = 1/2$ и $m = 2$, пара-ксилола $q = 1$ и $m = 1$. Введя их в уравнение (15), получаем для скорости окисления ксилола:

$$r = k_1 P_x P_{O_2} / (k_a P_x + \sqrt{P_{O_2}})^2. \quad (16)$$

Это выражение совпадает с кинетическим уравнением, полученным на основе экспериментальных данных при скорости процесса в области более низких температур в рассматриваемом интервале. Можно предположить, что в этой температурной области доминирует вклад активных Y-центров и, соответственно, прочно связанных промежуточных соединений, в силу чего выполняется условие (14 б). Высокая концентрация прочно адсорбированных интермедиатов и низкая концентрация мобильных форм адсорбированного кислорода — предпосылки образования карбидной пленки и дезактивации катализатора, что и наблюдается в этих условиях. В соответствии с рассматриваемой моделью, можно связать скорость формирования карбидной пленки со скоростями медленных стадий, лимитирующих возникновение и исчезновение ее прекурсоров:

$$\begin{aligned} d\sigma_c/dt &\propto (w_9 - w_{10}) = \\ &= k_9[ROY][ROY] - k_{10}[OZ][(RO)_2Y]. \end{aligned} \quad (17)$$

Тогда условие нарастания карбидной пленки ($d\sigma_c/dt > 0$):

$$k_9[ROY][ROY] > k_{10}[OZ][(RO)_2Y]. \quad (18)$$

С повышением температуры, уменьшается степень заполнения поверхности α . Поверхностная концентрация мобильной формы адсорбированного кислорода $[OZ]$ увеличивается, и можно ожидать нарастание скорости маршрута через активные Z-центры. Соответственно, в области более высоких температур возрастает вклад r_z в эффективную скорость процесса. Начиная с определенной температуры t' , возможна реализация условия $(r_Z)_{t \geq t'} > (r_Y)_{t \geq t'}$. В случаях, когда это условие перейдет в $(r_Z)_{t \geq t'} \gg (r_Y)_{t \geq t'}$, наблюдаемая скорость будет определяться скоростью маршрута с участием активных Z-мест и связанных с ними поверхностных образований [см. (14а)]. Как следствие, наблюдаемая скорость процесса в этой температурной области будет характеризоваться другими энергиями активации и определяться другими кинетическими зависимостями, что подтверждается экспериментальными данными [61]: при $t > 325^\circ\text{C}$ для образцов катализатора содержащих 0,2 мас.% Pd, и $t > 275^\circ\text{C}$ для образцов катализатора содержащих 1 мас.% Pd, скорость реакции подчиняется степенному кинетическому уравнению, а определенная на основе экспериментальных данных энергия активации намного ниже в области более низких температур.

Другое существенное последствие увеличения доли мобильной формы адсорбированного кислорода в области высоких температур связано с тем, что это способствует более высокой скорости стадий, ответственных за исчезновение прекурсоров карбидной пленки ($w_{10} = k_{10}[OZ][(RO)_2Y]$).

Подобный компенсационный эффект в отношении дезактивации катализатора должен возрастать с ростом температуры. Это заключение подтверждено экспериментальными данными, подробно изложенными в [61]. При достаточно большом увеличении скорости w_{10} , она может превысить скорость w_9 возникновения прекурсоров. По достижении этого условия не будет нарастать карбидный слой и катализатор не будет подвержен дезактивации, что является возможным объяснением отсутствия потери активности катализатора в процессе при $t > 300^\circ\text{C}$ [61].

Наноструктурные эффекты с учетом расположения активных центров

Конкретные дезактивирующие агенты могут по-разному влиять на периферийные и на внутренние активные центры.

Число активных центров, входящих в структуру данного островка активной фазы, может меняться от приблизительно 10 до 3000, в зависимости от дисперсности. Следовательно, числа периферийных и внутренних активных мест — величины близкого порядка, соотношение между которыми зависит от размеров островков.

Как отмечалось, расхождение в координационном окружении внутренних и периферийных мест может привести к разным адсорбционным свойствам этих мест и обусловить их разную реакционную способность в отношении данной реакции или данного маршрута.

В рамках нашего анализа аппроксимируем площадь данного островка активной фазы кругом с радиусом ρ . Обозначим Z одиночные активные центры внутри островка, Y — периферийные активные центры, и ξ — индивидуальный эффективный радиус поверхностного металлического атома активной фазы. Числа N_Z^0 одиночных внутренних активных центров и N_Y^0 периферийных активных центров свежего катализатора будут соответственно пропорциональны $\pi\rho^2/\pi\xi^2$ и $2\pi\rho/2\xi$.

Следует ожидать, что разные по свойствам активные центры могут активизировать разные реакционные маршруты. Скорость превращения исходных реагентов r будет зависеть от скоростей r_Z и r_Y реакций, на по-разному расположенных центрах. Характер конкретной зависимости связан с интегральным механизмом процесса. Для самого простого случая — параллельного хода реакций на центрах разного типа в рамках модели раздельной кинетики можно принять простую суммарную зависимость:

$$r = r_Z + r_Y = k_Z f_1(C_j, t) a_Z + k_Y f_2(C_j, t) a_Y, \quad (19)$$

где a_Z и a_Y — соответственно активность внутренних и интерфейсных мест (в первом приближении можно принять, что текущая активность центров разных типов пропорциональна величинам N_Z и N_Y действующих мест; $f_1(C_j, t)$ и $f_2(C_j, t)$ — кинетические зависимости от концентраций реагентов и температуры, соответствующие скоростям реакций по разным маршрутам. В результате получаем зависимости

начальной селективности процесса от дисперсности для реакций катализируемых:

— внутренними Z -центрами:

$$S_Z^0 = \frac{r_Z^0}{r_Z^0 + r_Y^0} = \frac{k_Z f_1(C_j, t) N_Z^0}{k_Z f_1(C_j, t) N_Z^0 + k_Y f_2(C_j, t) N_Y^0} = \frac{1}{1 + \frac{k_Y f_2(C_j, t) \left\{ \frac{N_Y^0}{N_Z^0} \right\}}{k_Z f_1(C_j, t) \left\{ \frac{N_Z^0}{N_Z^0} \right\}}} = \frac{1}{1 + k_s \xi \frac{f_2(C_j, t)}{f_1(C_j, t)} (\gamma)}, \quad (20)$$

— интерфейсными Y -центрами:

$$S_Y^0 = \frac{r_Y^0}{r_Z^0 + r_Y^0} = \frac{k_Y f_2(C_j, t) N_Y^0}{k_Z f_1(C_j, t) N_Z^0 + k_Y f_2(C_j, t) N_Y^0} = \frac{1}{1 + \frac{k_Z f_1(C_j, t) \left\{ \frac{N_Z^0}{N_Y^0} \right\}}{k_Y f_2(C_j, t) \left\{ \frac{N_Y^0}{N_Y^0} \right\}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_s \xi} \frac{f_1(C_j, t)}{f_2(C_j, t)} \left(\frac{1}{\gamma} \right)}, \quad (21)$$

где коэффициент $k_s \propto k_Y/k_Z \xi/\beta$.

Если принять, что N_Z и N_Y превышают определенное В.Н. Пармоном критическое число N_{cr} , то можно рассматривать кинетические зависимости f_1 и f_2 как функции, зависящие от концентраций и температуры, но не от дисперсности. При соблюдении этого условия, на основании (20) и (21) можно заключить, что в начальных стадиях процесса на свежем катализаторе высокая дисперсность нанесенной активной фазы способствует селективности к реакциям, которые катализируются интерфейсными активными центрами.

После преобразования (20) и (21), получаем соответствующие зависимости селективности процесса от эффективного радиуса ρ островков активной фазы:

$$1/S_Z = 1 + k_s \frac{f_2(C_j, t)}{f_1(C_j, t)} \left\{ \frac{\xi}{\rho} \right\}, \quad (22 a)$$

$$1/S_Y = 1 + \frac{1}{k_s} \frac{f_1(C_j, t)}{f_2(C_j, t)} \left\{ \frac{\rho}{\xi} \right\}, \quad (22 б)$$

где $k_s \propto (k_Y/k_Z)\beta$.

В принципе следует ожидать, что рассматриваемые типы активных центров будут обладать разной чувствительностью к действию данного дезактивирующего фактора. В тех случаях, когда дезактивация вызвана отложением кокса на каталитическую поверхность, уменьшение незаблокированной активной поверхности можно моделировать как уменьшение эффективного радиуса ρ островков активной фазы. В таком случае можно рассматривать в качестве управляющего дезактивацией фактора

сложившийся эффективный радиус островков: $u \equiv r$. Тогда получаем следующие зависимости изменения активности внутренних и интерфейсных центров:

$$da_z \propto dN_z = (2/\xi^2) \rho dr > 0, \quad (23 \text{ а})$$

$$da_Y \propto dN_Y = (\pi/\xi) dr > 0. \quad (23 \text{ б})$$

Как видно из этих выражений, изменения функций активности внутренних и периферийных центров будут следствием разных закономерностей при изменении эффективного размера островков активной фазы. Активность периферийных центров будет падать пропорционально уменьшению размеров островков ($-dr$), тогда как снижение активности внутренних активных центров будет зависеть еще и от самого размера островка. В обоих случаях интенсивность снижения активности будет обратно пропорциональна индивидуальному эффективно-му радиусу ξ поверхностных металлических атомов активной фазы.

С практической точки зрения, особый интерес представляет изменение селективности процессов в результате коксообразования. Учитывая выражения (22), получаем следующие зависимости для изменений селективности вследствие вызванного коксообразованием сжатия островков активной фазы:

$$dS_z = \frac{k_s[f_2(C_j, t)/f_1(C_j, t)]\xi}{\{[k_s f_2(C_j, t)/f_1(C_j, t)]\xi + \rho\}^2} dr > 0, \quad (24)$$

$$dS_Y = (-) \left\{ \frac{k_s[f_2(C_j, t)/f_1(C_j, t)]\xi}{\{[k_s f_2(C_j, t)/f_1(C_j, t)]\xi + \rho\}^2} \right\} dr < 0. \quad (25)$$

Как видно из этих выражений, при уменьшении эффективного размера островков, селективность в отношении реакций на внутренних центрах будет падать, тогда как селективность реакций с участием периферийных центров, будет расти. Комбинация этих эффектов со снижением общей скорости процесса, вызванной потерей активности, может привести либо к усилению неблагоприятных последствий от дезактивации, либо к определенному компенсационному эффекту в зависимости от практической ценности идущих по разным маршрутам процессов.

В результате отложения кокса на атомы активной фазы, на определенном этапе процесса число действующих активных центров N_Z или N_Y может стать ниже N_{cr} , определяющего границу независимости энергии активации данной каталитической реакции от размеров островка активной фазы. В соот-

ветствии с термодинамической моделью В.Н. Пармона [42], по достижении $N_Z < N_{cr}$ и/или $N_Y < N_{cr}$, в ходе коксообразования кажущаяся энергия активации будет расти при большой степени заполнения поверхности интермедиатами и уменьшаться при малой.

В целях прогнозирования зависимости селективности от дисперсности активной фазы и ее изменений по ходу коксообразования был бы полезен принципиальный подход в приведенном анализе с учетом конкретных закономерностей, характеризующих данную каталитическую систему.

Наноструктурные эффекты в ходе структурно-чувствительных реакций

Изложенные соображения касаются каталитических превращений с участием активных центров, которые идентичные по структуре, но разные по адсорбционным свойствам, координационному окружению и местоположению в островках активной фазы. Как было отмечено, во многих промышленно важных процессах — гидроочистке, крекинге, риформинге и др., некоторые превращения ускоряются одиночными поверхностными атомами активного металла, тогда как в других превращениях участвуют активные центры, состоящие из нескольких поверхностных атомов, расположенных в подходящей конфигурации (каталитические кластеры). Все большую актуальность приобретает ряд проблем, связанных с конкурентностью действия активных центров разной структуры, а также с их чувствительностью к воздействию ядов или коксагенов.

В связи с этим, расширим приведенный анализ и рассмотрим каталитическую систему, в действии которой участвуют активные центры трех типов: Z, Y, X. В качестве X-центров будем рассматривать каталитические кластеры — наноструктуры, включающие M поверхностных атомов активной фазы, расположенных в подходящей конфигурации. Учитывая, что число активных поверхностных атомов в пределах данного островка (чаще) от 10 до 1000, следует связать число находящихся в пределах островка каталитических кластеров с вероятностью того, что необходимые M для нужной конфигурации поверхностные атомы будут находиться достаточно близко один к другому и располагаться в нужном порядке.

Обозначим функцию, описывающую эту вероятность, $\mu_M(u)$. Ясно, что $\mu_1 = 1$, но когда $M \geq 2$, значения функции μ_M могут меняться: $0 \leq \mu_M(u) \leq 1$.

Представим модель островка активной фазы, в пределах которого действуют активные центры трех типов: одиночные поверхностные атомы активного металла, находящиеся внутри островка (Z); атомы активного металла на границах активной фазы с носителем (Y); и каталитические кластеры, состоящие из M простых активных центров.

Для определения числа N_X в островке каталитических кластеров, каждый из которых включает M одиночных атомов, примем пропорциональную зависимость N_X от числа N_Z одиночных центров в островке с вероятностью μ_M осуществления кластерной конфигурации. Соответственно можно связать поверхностную концентрацию σ_X каталитических кластеров с поверхностной концентрацией σ_Z . Если рассматривать в качестве ключевого фактора (u) количество поверхностных атомов активной фазы, которые в данный момент заблокированы или отравлены дезактивирующим агентом, то следует трактовать как функции от u не только σ_X и σ_Z , но и μ_M :

$$\sigma_X(u) = k_X \frac{1}{M} \mu_M(u) \sigma_Z(u). \quad (26)$$

Можно ожидать разных закономерностей изменения поверхностных концентраций σ_Z и σ_X в результате изменения ключевого фактора по ходу дезактивации.

Согласно (4), общая активность катализатора будет определяться зависимостью:

$$a(u) = \eta_Y \sigma_Y(u) H_Y(u) + \eta_Z \sigma_Z(u) H_Z(u) + \eta_X \sigma_X(u) H_X(u). \quad (27)$$

Вначале для упрощения анализа авторы не учитывали физический смысл введенных в (4) коэффициентов η_i ; было принято, что они близки к единице. Физический смысл коэффициента η_i можно связать с вероятностью существования центров i -го типа: в таком случае, $\eta_i = \mu_M$. Центры, рассматриваемые в этом анализе как Y и Z включают одиночные металлические атомы; и, поскольку $\mu_1 = 1$, то допущение $\eta_Y = \eta_Z = 1$ вполне корректно. Вместе с тем, для участия каталитических кластеров в целях корректности анализа допустим

$$\eta_X \equiv \mu_M(u). \quad (28)$$

Проанализируем возможные изменения функции $\mu_M(u)$ в процессах, сопровождающихся дезактивацией. Чтобы не затруднять анализ дополнительными сложностями, рассмотрим частный случай процессов в кинетической области при соблюдении

условия $H_Y = H_Z = H_X = 1$. Тогда получим следующие зависимости суммарной активности и ее изменения по ходу дезактивации:

$$a(u) = \sigma_Y(u) + \sigma_Z(u) + \sigma_X(u) = \sigma_Y(u) + \sigma_Z(u) + k_X / M \mu_M(u) \sigma_Z(u), \quad (29)$$

$$da(u) = d\sigma_Y(u) + d\sigma_Z(u) + (\eta_X) d\sigma_X(u) + (\sigma_X) d\mu_M. \quad (30)$$

Если каталитическая система подвержена дезактивации вследствие блокировки активных мест, то не следует ожидать линейной зависимости поверхностной концентрации одиночных центров от поверхностной концентрации каталитических кластеров:

$$\frac{\partial \sigma_X}{\partial u} = \frac{k_X}{M} \left\{ (\mu_M) \frac{\partial \sigma_Z}{\partial u} + (\sigma_Z) \frac{\partial \mu_M}{\partial u} \right\}. \quad (31)$$

Изменение общей активности катализатора:

$$\frac{\partial a}{\partial u} = \frac{\partial \sigma_Y}{\partial u} + \frac{\partial \sigma_Z}{\partial u} + \frac{k_X}{M} \left\{ (\mu_M) \frac{\partial \sigma_Z}{\partial u} + (\sigma_Z) \frac{\partial \mu_M}{\partial u} \right\}. \quad (32)$$

Эти зависимости отражают существенное обстоятельство. Изменение потенциальной активности каталитических кластеров может быть асимметрично изменению поверхностной концентрации одиночных центров. Вероятность наличия данного числа активных поверхностных атомов в определенной конфигурации и на подходящем расстоянии один от другого меняется по собственным законам в ходе дезактивации. В определенных случаях можно ожидать, что эта вероятность будет сохраняться в начальных фазах процесса, поскольку блокировка данного металлического атома из числа M составляющих кластера может быть скомпенсирована действием соседних поверхностных атомов (особенно если число M составляющих кластера атомов — не очень большая величина). Тем не менее, с увеличением доли заблокированных центров, изменение функции вероятности μ_M станет ощутимым, модуль слагаемого $\partial \mu_M / \partial u$ в (31) и (32) будет нарастать, и на данном этапе его вклад может стать сравнимым или даже превысить вклад от изменения поверхностной концентрации активных атомов.

При выполнении условия

$$\langle \partial \mu_M / \partial u \rangle \geq \langle \partial \sigma_Z / \partial u \rangle \quad (33)$$

вероятность того, что M активных атомов окажутся расположенными, чтобы действовать как каталитический кластер, будет более или менее резко снижаться с нарастанием доли заблокированных центров. Вполне возможно, что по достижении данной

критической концентрации активных поверхностных атомов σ_Z^* , вероятность конфигурации M -атомных каталитических кластеров будет стремиться к нулю. Это означает, что если поверхностная концентрация σ_Z одиночных активных центров упадет ниже критической плотности σ_Z^* , то осуществляющиеся с участием каталитических кластеров маршруты или реакция в целом (по сути — структурно-чувствительные реакции) фактически прекратятся. Тогда каталитическая система перейдет через порог нового состояния, характеризующегося нулевой селективностью в отношении структурно-чувствительных реакций. Далее процесс будет идти по маршрутам с участием простых внутренних и/или интерфейсных центров. Соответственно, следует ожидать скачкообразное изменение селективности по этим маршрутам.

В связи с этим отметим, что прекурсоры кокса возникают, как правило, на основе поверхностных интермедиатов, образующихся при участии каталитических кластеров (см., например [30–34]). Следовательно, при понижении плотности поверхностных активных атомов до пороговой величины σ_Z^* можно ожидать прекращения структурно-чувствительных реакций коксообразования.

Допущение об участии активных центров трех типов было нами использовано [66], чтобы предложить модель механизма реакции, удовлетворительно описывающую данные [67–72] в случае реакции дегидрогенизации изобутана на нанесенных непрототированных и прототированных Pt-катализаторах, с сопутствующими реакциями крекинга и коксообразования. Приведенные в [67–69] результаты анализа кинетических данных свидетельствуют, что дегидрогенизация и крекинг осуществляются по параллельному механизму на одних и тех же центрах в случае непрототированного катализатора, и на разных центрах по параллельно-последовательному механизму в присутствии промоторов.

Данные [70–72] свидетельствуют, что первоначально коксообразование происходило с постоянной скоростью, причем отложенный кокс не влиял заметно на работу катализатора. По достижении некоторого порогового количества C^* накопленного кокса скорость коксообразования резко падала, тогда как изменений в скорости основной реакции не наблюдалось. Квазистационарный ход процесса продолжался до второго порогового количества C^{**} отложенного кокса, после чего наблюдалось линейное падение скорости основной реакции. Отметим

влияние промоторов на длительность периода τ_q квазистационарного процесса и на критическое количество кокса C^{**} приводящего к дезактивации катализатора. Так, при 540 °C, значения этих величин оцениваются как $\tau_q^{Pt} = 7$ ч и $C_{Pt}^{**} = 18$ мг/г в случае непрототированного катализатора; $\tau_q^{Pt-In} = 15$ ч и $C_{Pt-In}^{**} = 23$ мг/г при добавлении In-промотора; $\tau_q^{Pt-Sn} = 20$ ч и $C_{Pt-Sn}^{**} = 68$ мг/г при добавлении Sn-промотора. Эти данные свидетельствуют, что промоторы увеличивают сопротивляемость катализатора к действию кокса, вероятно, в силу облегченной миграции прекурсоров кокса к границам активной фазы с носителем. Изменение селективности и замедление коксоотложения в присутствии Sn отмечено рядом авторов (например, [70, 73–77]), которые считают, что присутствие промотора ослабляет адсорбционные связи, при этом облегчается миграция прекурсоров кокса.

Разработанная нами модель реакционного механизма процесса [66] учитывает как эти, так и ряд других данных [77–79], включает более 30 элементарных стадий, которые можно условно разделить на следующие стадии: диссоциативная адсорбция на центрах разного типа; крекинг; дегидрирование и десорбция; возникновение коксовых прекурсоров; миграция прекурсоров; прерывание цепи коксообразования. Согласно предложенной реакционной схеме, участниками стадий крекинга и коксообразования являются интермедиаты, возникшие при многоцентровой адсорбции на каталитических кластерах (обозначенных как активные места типа X). В рамках модели действуют прекурсоры кокса двух типов: *Prec 1*, возникающие на активных центрах типа X внутри островков активной фазы; и *Prec 2*, возникающие в результате миграции *Prec 1* и связанные с активными Y-центрами).

Согласно предложенной схеме, скорость дегидрирования в квазистационарной области можно описать кинетическим уравнением:

$$r_{dh} = k_{dh} p_1 / (\alpha p_2 + \alpha_H \sqrt{p_H}) [\theta + C_{ZY} \lambda], \quad (34)$$

где p_1 и p_2 — парциальные давления соответственно алкана и алкенов; θ и λ — доли действующих активных центров Z- и Y-типа. Множитель $(\theta + C_{ZY} \lambda)$ зависит не от парциальных давлений, но от структуры катализатора, поэтому его можно формально объединить с константой скорости, и тогда уравнение (34) будет совпадать с определенным в [67, 68] на основе экспериментальных данных кинетическим

уравнением. Слагаемые θ и $C_{ZY}\lambda$ можно рассматривать как показатели степени участия в реакции активных центров Z и Y . Их соотношение зависит от природы, структуры и степени закоксования катализатора. Если доминирует вклад активных Z -центров, находящихся внутри островков активной фазы ($\theta \gg C_{ZY}\lambda$), то роль пограничных центров может оказаться замаскированной, и скорость дегидрирования будет определяться маршрутом реализуемом на внутренних центрах островков активной фазы.

Можно считать, что присутствие промоторов способствует увеличению числа пограничных центров вследствие большей дисперсности активной фазы [78, 79] или возможного возникновения пограничных центров на границах Pt/промотор [68]. Из (34) следует, что рост доли пограничных центров, характеризующихся слабой адсорбционной способностью, может изменить наблюдаемую кинетику. Возникающие на этих центрах олефиновые молекулы десорбируются легче и быстрее связанных с внутренними центрами, в результате чего можно ожидать, что скорость маршрута дегидрирования на пограничных центрах станет сравнима со скоростью маршрутов на внутренних центрах. Реакции крекинга осуществляются на каталитических кластерах, включающих атомы Pt внутри островков активной фазы. На основании этих представлений предложенной моделью можно объяснить экспериментально установленные доказательства изменения механизма и селективности в присутствии промоторов.

Уделим внимание анализу поведения реакционной системы, касающегося роли промоторов в росте критического количества кокса C^{**} , вызывающего дезактивацию катализатора. Учитывая роль олефинов в коксообразовании, можно считать, что прекурсоры кокса появляются в результате поверхностных взаимодействий адсорбированных продуктов с ненасыщенными промежуточными соединениями (C_4H_8X , C_3H_5X , C_2H_3X , $C_8H_{16}X$, $C_7H_{13}X$, $C_6H_{11}X$), возникшими на каталитических кластерах. Согласно нашей модели, часть образовавшихся ненасыщенных радикалов генерирует коксовые прекурсоры типа *Prec 1*; другая часть мигрирует к интерфейсным центрам, где переходит в прекурсоры типа *Prec 2*. Цепь превращения *Prec 1* в кокс может оборваться в результате взаимодействия этих прекурсоров с адсорбированным водородом; обрыв же цепи превращения прекурсоров *Prec 2* в кокс маловероятно, поскольку водород практически не ад-

сорбируется на интерфейсных центрах. Эта модель механизма объясняет экспериментальные данные о приоритетном участии интерфейсных мест в коксообразовании.

Условием квазистационарного хода основной реакции является постоянство производной функции (34), описывающей ее скорость:

$$\frac{\partial r_{dh}}{\partial \tau} = \frac{\kappa_6 p_1}{(\alpha p_2 + \alpha_H \sqrt{p_H})} \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + C_1 \frac{\partial \lambda}{\partial \tau} \right\} \approx 0. \quad (35)$$

В рамках указанных представлений в начальных фазах дезактивирующее воздействие коксообразования на активные центры Z -типа незначительно, и можно принять, что $(\partial \theta / \partial \tau)_{\tau \leq \tau^{**}} \approx 0$.

В таком случае эффект дезактивации будет зависеть от числа пограничных активных мест. Слабая адсорбционная способность пограничных центров облегчает спilloвер прекурсоров на носитель. В результате спilloвера периферийные центры остаются незаблокированными, и можно принять, что $(\partial \lambda / \partial \tau)_{\tau \leq \tau^*} \approx 0$. Этот эффект будет усиливаться в присутствии промоторов, которые ослабляют адсорбционную связь прекурсоров с катализатором и облегчают перенос. Однако, по ходу процесса коксообразования система достигнет поворотной точки, когда накопленный кокс станет тормозить спilloвер прекурсоров на носитель. Оставшиеся на активных местах прекурсоры и порождаемые ими коксовые фрагменты станут блокировать действие периферийных центров: скорость дегидрирования упадет, условие (35) перейдет в $(\partial r_{dh} / \partial \tau)_{\tau \leq \tau} \approx 0$.

Физический смысл времени τ^* можно определить как длительность квазистационарного хода дегидрирования τ_q . Так как стадии миграции прекурсоров быстрые, блокирование периферийных мест вызовет торможение равновесных стадий миграции прекурсорных форм *Prec 1*, в результате чего дезактивация распространится и на активные центры внутри островков активной фазы. В силу того, что в присутствии промоторов число пограничных активных центров заметно выше, то выше будет и порог критического количества кокса C_{Pt-Sn}^{**} , необходимого для блокировки их действия и прекращения нестационарной фазы процесса. Эти представления коррелируют с экспериментальными данными по поводу повышенной «толерантности» промотированных катализаторов с дезактивирующим действием кокса.

Предложенная модель качественно иллюстрирует экспериментально установленные заключения о

роли промоторов в повышении скорости реакции, изменении селективности, чувствительности к действию кокса, пороговых эффектов в поведении реакционной системы.

Заключение

Адекватное изучение полифункциональных катализаторов, механизм которых включает участие активных мест, разных по природе, нано-структуре, доступности, направленности каталитического действия, чувствительности к действию дезактивирующих агентов, требует создания моделей, учитывающих ряд вопросов взаимного влияния разных факторов в ходе реакций на неоднородных поверхностях. Предлагаемое описание кинетики таких реакций разделяет вклад активных центров разных типов в эффективную каталитическую активность. Анализ полученных зависимостей охватывает обусловленные наноструктурными эффектами тенденции в поведении каталитических систем:

- разная чувствительность пограничных и внутренних активных центров;
- связь между дисперсностью активной фазы и вкладом разных типов каталитических центров в активность катализатора;
- зависимость селективности к структурно-чувствительным реакциям от дисперсности активной фазы;
- изменение селективности вследствие коксообразования;
- влияние отлагающегося кокса на наличие каталитических кластеров, определяющих ход структурно-чувствительных реакций.

Как пример практического применения предложенного подхода к реакциям, идущим при участии активных центров разных адсорбционных свойств, рассмотрена модель полного окисления параксилола на Pd-катализаторах.

В качестве примера решения проблем, связанных с конкурентностью действия и дезактивации активных центров разных структур и расположения, рассмотрена модель реакции дегидрогенизации изобутана, сопровождающаяся крекингом и коксообразованием на нанесенных непротитированных и промотированных Pt-катализаторах. Допущение об участии активных центров трех типов — каталитических кластеров, простых внутренних и пограничных центров дает качественное

объяснение экспериментально установленным фактам присутствия промоторов, обуславливающих изменения в реакционном механизме, селективности катализатора и чувствительности его к действию кокса, а также пороговым эффектам в ходе процесса.

Литература

1. *Hughes R.* Deactivation of catalysts. New York: Academic Press, 1984.
2. *Krishna A.S.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1990. Vol. 32. P. 279.
3. *Oudar J., Wise H.* Deactivation and poisoning of catalysts. New York: Marcel Dekker, 1985.
4. *Butt J.B., Petersen E.E.* // Activation, deactivation and poisoning of catalysts. San Diego: Academic Press, 1988.
5. *Hegedus L.I., McCabe R.W.* Catalyst poisoning. New York: Marcel Dekker, 1984.
6. *Bartholomew C.H.* // Appl. Catal. A: General. 2001. Vol. 212. P. 17.
7. *Слинкин А.А.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 1. С. 71.
8. *Темкин М.И.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27, № 2. С. 533.
9. *Golodets G.I.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1982. Vol. 15. P.184.
10. *Dooling D.J., Rekoske J.E., Broadbelt I.J.* // Langmuir. 1999. Vol. 15. P. 5846.
11. *Dooling D.J., Broadbelt I.J.* // A.I.Ch.E. Journal. 2001. Vol. 47, № 10. P. 1193.
12. *Landau M.V., Kogan S.B., Herskowitz M.* // Appl. Catal. A: General. 1994. Vol. 130, № 1. P. 139.
13. *Barias F., Holmen A., Blekkan E.* // Catal. Today. 1995. Vol. 24. P. 361.
14. *Ribeiro F.H., Bonivardi A.L., Kim C., Somorjai G.A.* // J. Catal. 1994. Vol. 150, №1. P.186.
15. *Hadjiioizou G., Butt J.B., Dranoff J.* // J. Catal. 1991. Vol. 131, № 2. P.545.
16. *Macleod N., Fryer J.R., Stirling D., Well G.* // Catal. Today. 1998. Vol. 46. P. 37.
17. *Dong D., Jeong S., Massoth F.E.* // Catal. Today. 1997. Vol. 37. P. 267.
18. *Pawelec B., Damyanova S., Arishtirova K., Fierro J.L.G., Petrov L.* // Appl. Catal. A: General. 2007. Vol. 323, № 1. P. 188.
19. *Topsøe H.* // Appl. Catal. A: General. 2007. Vol. 320, № 1. P. 3.
20. *Caero G., Costa A.F., Cerqueria H., Magnoux P., Lopes J.M., Matias P., Ribeiro F.R.* // Appl. Catal. A: General. 2007. Vol. 320, № 1. P. 8.
21. *Nogelaar B.M., Steiner P., Zijden Th., Lanyeveld A.,*

- Eijsbouts S., Moulijn J.A.* // Appl. Catal. A: General. 2007. Vol. 323, № 1. P. 28.
22. *Smith J.* Chemical Engineering Kinetics (3rd ed.). NY: McGraw-Hill, Inc 1990.
23. *Ponec V.* // Appl. Catal. A: General. 1997. Vol. 149, № 1. P. 27.
24. *Consonni M., Touroude R., Murzin D.Y.* // Chem. Eng. Technol. 1998. Vol. 21. P. 605.
25. *Consonni M., Jokic D., Murzin D.Y., Touroude R.* // J.Catal. 1999. Vol. 188, № 1. P.165.
26. *Dandekar A., Vannice M.* // J. Catal. 1999. Vol. 183, № 1. P. 344.
27. *Margitfalvi J.L., Tompos A., Kolosova I., Valyon J.* // J.Catal.1998. Vol. 174, № 1. P. 246.
28. *Liberkova K., Touroude R., Murzin D.Yu.* // Chem. Eng. Sci. 2002. Vol. 57. P. 2519.
29. *Beeckman J.B., Froment G.F.* // Ind. Eng.Chem., Fundam. 1982. Vol. 21, № 1. P. 243.
30. *Broekhoven E.H.V., Schoonhoven J.W.F.M., Ponec V.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1985. Vol. 156. P. 899.
31. *Meitzner G., Via G.H., Lytle F.W., Fung S.C., Sinfelt J.H.* // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. P.2925.
32. *Cortright R.D., Dumesic J.A.* // J.Catal. 1994. Vol.148, № 2. P. 771.
33. *Ribeiro F.H., Bonivardi A.L., Kim C., Somorjai G.A.* // J. Catal. 1994. Vol. 150, № 1. P. 186.
34. *Corma A., Martinez A.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1993. Vol. 35. P. 483.
35. *Bendarova L., Lyman C.E., Rytter E., Holmen A.* // J.Catal. 2002. Vol. 211, № 1. P.335.
36. *Jablonski E.L., Castro A.A., Scelza O.A., Miguel S.R.* // Appl. Catal. A: General. 1999. Vol. 183, № 1. P. 189.
37. *Burch R.* // J. Catal. 1981. Vol. 71, № 1. P. 348.
38. *Ledford J.S., Houalla M., Proctor S., Hercules D.M.* // J. Catal. 1990. Vol.125, P. 554.
39. *Haddad G.J., Chen B., Goodwin J.G., Jr.* // J. Catal. 1996. Vol. 161. P. 274.
40. *Merlen E., Becca P., Bertollini G.C., Delichere P., Zanier N., Didilon B.* // J. Catal. 1996. Vol. 159, № 1. P. 178.
41. *Yang L., DePristo A.E.* // J. Catal. 1994. Vol.1 48, № 2. P. 575.
42. *Пармон В.Н.* // ДАН. 2007. Т. 413, № 1. С. 53.
43. *Parmon V.N.* Thermodynamics of Non-Equilibrium Processes with a Particular Application to Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2010.
44. *Murzin D.Yu.* // Chem. Eng. Sci. 2009. Vol. 64, № 1. P. 64.
45. *Murzin D.Yu.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. Vol. 315, № 1. P. 226.
46. *Murzin D.Yu.* // J. Catal. 2010. Vol. 276, № 1. P. 85.
47. *Hvolbæk B., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Falsig H., Christensen C.H., Nørskov J.K.* // Nanotoday. 2007. Vol. 2, № 1. P. 17
48. *Kolasinski K.W.* Surface Science. Fundamentals of Catalysis and Nanoscience. Chichester: Wiley, 2002.
49. *Haruta M., Tsubota S., Kobayashi T., Kageyama H., Genet M.J., Delmon B.* // J. Catal. 1993. Vol. 144, № 1. P. 175.
50. *Bond G.C., Tompson D.T.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1999. Vol. 41. P. 319.
51. *Cunningham D.A., Vogel W., Torres-Sanchez R.M., Tanaka K., Haruta M.* // J. Catal. 1999. Vol. 183, № 1. P. 24.
52. *Ruth K., Hayes M., Burch R., Tsubota S., Haruta M.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2000. Vol. 24, L133.
53. *Thompson D.T., Bond G.C.* // Gold Bulletin. 2000. Vol. 33. P. 41.
54. *Wolf A., Schuth F.* // Appl. Catal. A: General. 2002. Vol. 226, № 1. P. 1.
55. *Cortie M.B., Lingen E.* // Materials Forum. 2002. Vol. 26. P. 1.
56. *Guzman J., Gates B.C.* // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 7659.
57. *Davis R.* // Science. 2003. Vol. 301. P. 926.
58. *Теньяно Н.В., Сергеева Т.Ю., Гайдай Н.А., Б.Гудков Б.С., Дряхлов А.С., Киперман С.Л.* // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 395.
59. *Kiperman S.L., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Botavina M.A., Duisenbaev Sh.E.* // Chem.Eng.Sci. 1999. Vol. 54. P. 4305.
60. *Некрасов Н.В., Ботавина М.А., Сергеева Т.Ю., Дряхлов А.С., Киперман С.Л.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. С. 543.
61. *Kumbilieva K.E., Gaidai N.A., Dryahlov A.S., Nekrasov N.V., Petrov L.A., Lapidus A.L.* // Catal. Comm. 2009. Vol. 10, P. 1034.
62. *Савченко В.И.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 342.
63. *Кочубей А.Л., Старостина Т.С., Циркульников В.М., Замараев К.И.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 716.
64. *Киперман С.Л.* // Сб. «Механизм катализа». Ч. 1. Новосибирск: Наука. 1984.
65. *Kiperman S.L., Kumbilieva K., Petrov L.* // Ind.Eng.Chem. Research. 1988. Vol. 2. P. 62.
66. *Kumbilieva K. E., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Petrov L.A., Lapidus A.L.* // Chem. Eng. J. 2006. Vol. 120, № 1. P. 25.
67. *Лок Л.К., Гайдай Н.А., Киперман С.Л.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 112.
68. *Лок Л.К., Гайдай Н.А., Гудков Б.С., Киперман С.Л., Коган С.Б.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1365.
69. *Лок Л.К., Гайдай Н.А., Гудков Б.С., Костюковский М.М., Киперман С.Л., Подклетнова Н.М., Коган С.Б., Бурснян Н.Р.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1371.

70. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Подклетнова Н.М., Коган С.Б. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29, № 5. С. 1146.
71. Loc L.C., Gaidai N.A., Kiperman S.L. // Proc. 9th Intern. Congress on Catalysis, (Calgary, 1988)/ Eds. M.J. Phillips, M.Ternan. 1988. Vol. 3. P. 1261.
72. Kiperman S.L., Loc L.C., Gaidai N.A. // Stud. Surf. Sci. Catal.: Catalyst Deactivation 1994 / Eds. B.Delmon, G.F.Froment. Amsterdam: Elsevier Publ. House, 1994. Vol. 88. P. 543.
73. Bendarova L., Lyman C.E., Rytter E., Holmen A. // J. Catal. 2002. Vol. 211. P. 335.
74. Lin L., Zhang T., Zang J., Xu Z. // Appl.Catal. 1990. Vol. 67. P. 11.
75. Adkins S.R., Davis B.H. // J. Catal. 1984. Vol. 89. P. 371.
76. Liu J., Gao X., Zhang T., Lin L. // Thermochim.Acta. 1991. Vol. 9. P. 124.
77. Ohta M., Ikeda Y., Igarashi A. // Appl. Catal. A: General. 2004. Vol. 266. P. 229.
78. Коган С.Б., Подклетнова Н.М., Оранская О.М., Семеновская И.В., Бурсиян Н.Р. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 663.
79. Коган С.Б., Подклетнова Н.М., Илясова А.С., Бурсиян Н.Р. // Журн. прикл. Химии. 1983. С. 1832.

УДК 541.12:66.094.1

МНОГОФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ В ЖИДКОСТИ

© 2011 г. А.В. Артемов¹,
В.М. Кулыгин¹, А.В. Переславцев¹,
В.А. Жильцов¹, А.В. Тимофеев¹,
Ю.А. Крутяков¹, С.А. Вощинин¹,
А.А. Кудринский¹, В.А. Бульба²,
И.И. Острый²

¹ Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»

² ООО «КОРТЕЗ»

Развитие нанотехнологий и применение их в промышленности делает актуальными задачи получения в органических средах наночастиц металлов — катализаторов ряда процессов, нанокомпозитов на полимерной основе и активных компонентов смазок [1]. Получение коллоидов в органических средах с помощью электрического разряда (электроконденсационный метод) впервые осуществлено Сведбергом [2]. С помощью этого метода определе-

ны размеры и форма частиц металлов [2, 3]. В этих работах описан процесс получения наночастиц металлов из исходного порошка с размером частиц 30—100 мкм при помощи электрического разряда в жидкости на контакте электродов, куда подается напряжение (синусоидальное или импульсное) с частицами исходного порошка. При таком подходе выход наночастиц (по массе) от исходного порошка не превышает 3—5 %. Вместе с тем, анализ физичес-