

На правах рукописи



САРАЕВ Андрей Александрович

**ПРИРОДА АВТОКОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИЯХ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕГКИХ  
АЛКАНОВ (МЕТАН, ПРОПАН)  
НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук

Научный руководитель: *кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
Каичев Василий Васильевич*

Официальные оппоненты: *Михлин Юрий Леонидович  
доктор химических наук,  
профессор, главный научный сотрудник,  
ФГБУН «Институт химии и химической  
технологии Сибирского отделения Российской  
академии наук», г. Красноярск*

*Терещенко Олег Евгеньевич  
доктор физико-математических наук,  
доцент, старший научный сотрудник,  
ФГБУН «Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова Сибирского отделения  
Российской академии наук», г. Новосибирск*

Ведущая организация: *ФГБУН «Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН» (г. Москва)*

Защита состоится "15" июня 2016 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: пр-т. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте организации по адресу: <http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан

"22" апреля 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** На протяжении многих лет в научной литературе наблюдается повышенный интерес к критическим явлениям, в том числе к автоколебаниям скоростей реакций в различных каталитических процессах. В гомогенном катализе эти явления были открыты Белоусовым в 1951 году в растворах, которые периодически меняли окраску при каталитическом окислении лимонной кислоты броматом калия (реакция Белоусова-Жаботинского). В начале 70-х годов прошлого столетия были зарегистрированы автоколебания и в гетерогенных каталитических реакциях. В частности, были обнаружены автоколебания в реакциях окисления СО на платиновом катализаторе и водорода на никелевом катализаторе. В дальнейшем аналогичные явления были обнаружены в реакциях окисления аммиака, этилена, метанола, гидрирования СО, восстановления NO и т. д. На сегодняшний день известно порядка 40 гетерогенных реакций, протекающих при определенных условиях в режиме автоколебаний на катализаторах различной природы: массивных и нанесенных металлах, оксидных катализаторах, цеолитах и т. д.

Изучение автоколебаний в гетерогенных каталитических реакциях имеет как практический, так и фундаментальный интерес. Так, с одной стороны, протекание реакции в осциллирующем режиме представляет потенциальную опасность для химических предприятий: в некоторых случаях развитие автоколебаний может вызвать разрушение химических реакторов или ускорять дезактивацию катализаторов. С этой точки зрения, информация об условиях возникновения осциллирующих режимов позволяет избегать подобных нестандартных ситуаций. С другой стороны, несмотря на потенциальную опасность осциллирующих режимов, в некоторых случаях проведение реакции в нестационарных условиях может приводить к повышению эффективности процесса вследствие, например, увеличения конверсии реагентов или селективности по целевому продукту. С фундаментальной точки зрения изучение реакций в нестационарных условиях открывает широкие возможности для получения информации об их детальном механизме: о природе активного компонента, об элементарных стадиях и константах их скоростей, о природе короткоживущих интермедиатов и их роли в результирующем химическом превращении.

Практический интерес к каталитическим реакциям окисления легких алканов в первую очередь определяется необходимостью создания новых технологий глубокой переработки природных углеводородов. Как известно, добываемые горючие газы, состоящие в основном из метана, этана и пропана, в настоящее время чаще всего сжигаются с целью получения тепла и/или электроэнергии. В тоже время, используя катализаторы на основе переходных металлов, легкие алканы с высокой эффективностью можно преобразовывать путем парциального окисления в синтез-газ (смесь СО и Н<sub>2</sub>) – ценное сырье, необходимое для производства различных химикатов. В свою очередь, для создания эффективных катализаторов парциального окисления углеводо-

родов необходимы знания о детальном механизме реакции, описывающем как стационарный процесс протекания реакции парциального окисления, так и переход в осциллирующий режим, а также протекание реакции в осциллирующем режиме.

**Степень разработанности темы.** Вследствие большой практической важности в течение последних 30-ти лет прошлого столетия наибольшее внимание исследователей было приковано к автоколебаниям в реакции окисления СО. В результате многочисленных исследований были установлены условия возникновения автоколебаний скорости окисления СО и предложен ряд механизмов, удовлетворительно описывающих экспериментальные данные [1-3]. В настоящее время внимание исследователей постепенно переключается на более сложные системы, в том числе, на автоколебания в реакциях окисления легких углеводородов на поверхности металлов 8, 9 и 10 групп Периодической системы. Большинство исследователей сходятся во мнении, что автоколебания при окислении легких алканов обусловлены периодическим окислением-восстановлением поверхности катализатора. Данные предположения сделаны на результатах кинетических экспериментов и *ex situ* анализе катализатора. Однако для точного ответа на вопрос о состоянии катализатора во время автоколебаний необходимо проведение *in situ* исследований, которые дают прямую информацию о состоянии поверхности катализатора непосредственно в ходе протекания автоколебаний. Анализ литературы показал, что исследования автоколебаний при окислении легких углеводородов на никелевом катализаторе с использованием *in situ* методов ранее не осуществлялись. Таким образом, можно сформулировать цель данной работы.

**Целью данной работы** являлось проведение *in situ* исследований для выявления причин возникновения автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе (никелевой фольге).

Для достижения поставленной цели предполагалось решение следующих задач:

- 1) исследование индукционного периода, т. е. исследование процесса перехода системы из стационарного режима окисления метана и пропана на никелевом катализаторе в осциллирующий режим;
- 2) исследование кинетики реакций окисления метана и пропана на никелевом катализаторе, протекающих в осциллирующем режиме, при варьировании молярного соотношения реагентов;
- 3) *in situ* исследование фазового состава никелевого катализатора при протекании реакции окисления метана в осциллирующем режиме с помощью метода рентгеновской дифракции;
- 4) *in situ* исследование химического состояния никелевого катализатора при протекании реакции окисления пропана в осциллирующем режиме с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

**Научная новизна работы.** Научной новизной данной работы является применение современных физико-химических методов для исследования фазового состава и химического состояния никелевого катализатора в режиме *in situ*, т. е. непосредственно во время протекания каталитической реакции окисления метана и пропана, а также при переходе системы из состояния с низкой активностью в состояние с высокой активностью и обратно. В обоих случаях состав газовой фазы определялся с помощью метода масс-спектрометрии, что позволило быстро и с высокой точностью определять изменение концентрации продуктов и реагентов. Совместное применение метода рентгеновской дифракции или рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с методом масс-спектрометрии в режиме *in situ* дало возможность в рамках одного эксперимента определить взаимосвязь химического состояния катализатора с его каталитическими свойствами. Также в работе проведено систематическое исследование процесса возникновения автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе, приводящее в некоторых случаях к появлению индукционного периода.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Полученные данные позволили разработать феноменологические модели окисления метана и пропана на никелевом катализаторе, описывающие возникновение при определенных условиях самопроизвольных устойчивых осцилляций скорости реакций. В дальнейшем предложенные модели могут быть использованы при построении механизмов окисления легких алканов на катализаторах 8, 9 и 10 групп Периодической системы.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых технологий глубокой переработки природных углеводородов – для создания эффективных катализаторов парциального окисления углеводородов в синтез-газ. Также полученная информация об условиях и причинах возникновения осциллирующих режимов необходима при математическом моделировании каталитических реакций.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны никелевые катализаторы, представляющие собой никелевую фольгу чистотой 99.995%. В качестве методов экспериментального исследования физико-химических особенностей протекания реакции окисления метана на никелевом катализаторе в осциллирующем режиме использованы метод рентгеновской дифракции и масс-спектрометрии в режиме *in situ*. Для исследования физико-химических особенностей протекания реакции окисления пропана на никелевом катализаторе использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрии и газовой хроматографии в режиме *in situ*. Проверка правильности работы используемых методик проводилась на ранее изученных системах, принятых стандартными.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследований процесса перехода системы из стационарного режима окисления метана и пропана на никелевом катализаторе в осциллирующий режим;
- результаты исследований кинетики реакций окисления метана и пропана на никелевом катализаторе, протекающих в осциллирующем режиме, при варьировании молярного соотношения реагентов;
- результаты исследования фазового состава никелевого катализатора при протекании реакции окисления метана в осциллирующем режиме;
- исследование химического состояния никелевого катализатора при протекании реакции окисления пропана в осциллирующем режиме.

**Личный вклад автора.** А.А. Сараев участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы. Самостоятельно разработал и изготовил экспериментальную установку для изучения автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе, а также участвовал в сборке и установке газовой линии на станции «Прецизионная дифрактометрия» Сибирского центра синхротронного и терагерцевого излучения (ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия). А.А. Сараев самостоятельно подготавливал объекты исследования (никелевая фольга), проводил основные эксперименты по исследованию автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе, обрабатывал результаты, проведенных исследований, вместе с коллегами принимал участие в интерпретации полученных данных. Совместно с соавторами и научным руководителем А.А. Сараев осуществлял подготовку статей к публикации и представлял результаты на научных конференциях.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на 6 научно-практических конференциях: XXI Всероссийская школа-конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Новосибирск, 2013), «Современная химическая физика» (Туапсе, 2013), IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма» (Омск, 2014), XX Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения «СИ-2014» (Новосибирск, 2014), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014), XII Европейский конгресс по катализу Eurocat (Казань, 2015).

**Публикации.** Основные материалы диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах и в материалах российских и международных конференций. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах, из них 1 – в российском рецензируемом журнале, рекомендованном ВАК РФ, и 2 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитиро-

вания Web of Science. В материалах всероссийских и международных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы с использованием набора физико-химических методов, согласованности экспериментальных данных с литературными данными. Результаты диссертационной работы А.А. Сараева, ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Все результаты прошли научное рецензирование в процессе публикации в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Материалы работы докладывались и обсуждались со специалистами в области катализа, химии твердого тела, методов исследования твердого тела на 6-ти российских и международных конференциях.

#### **Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия.**

Диссертационная работа соответствует п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия. Соответствие содержания диссертационной работы специальности 02.00.04 – физическая химия, по которой она представляется к защите, подтверждается публикациями в соответствующих журналах и участием в конференциях по профилю выполнения исследования.

**Структура и объем работы.** Работа изложена на 132 страницах, иллюстрирована 38 рисунками и содержит 7 таблиц. Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 4 глав, включая литературный обзор, и выводов. Список литературы содержит 138 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационной работы, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации представляет собой обзор литературы и состоит из 5 разделов. В первом разделе описываются различные нестационарные явления в гетерогенном катализе. Во втором разделе рассматриваются феноменологические модели возникновения автоколебаний в реакции окисления СО на металлах платиновой группы. Третий раздел посвящен обзору исследований автоколебаний в реакциях окисления легких алканов на металлах 8, 9 и 10 групп Периодической системы, рассмотрены основные противоречия и нерешенные в этой области вопросы. Четвертый раздел содержит обзор работ по исследованию автоколебаний в гетерогенных каталитических системах с помощью современных *in situ* методов с использованием синхротронного излучения. Основные выводы из литературного обзора,

которые обосновывают постановку цели диссертационного исследования, представлены в пятом разделе.

**Во второй главе** диссертации описаны основные физико-химические методы исследования катализаторов, использованные в работе: рентгеновская дифракция и рентгенофазовый анализ (**РФА**), рентгеновская фотоэлектронная микроскопия (**РФЭС**), масс-спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия (**СЭМ**) и газовая хроматография. Подробно описаны методики и условия проведения *in situ* РФА и РФЭС экспериментов. *In situ* РФА-эксперименты проводились в Сибирском центре синхротронного и терагерцевого излучения на станции «Прецизионная дифрактометрия» (Институт ядерной физики, г. Новосибирск). *In situ* РФЭС-эксперименты проводились в Берлинском центре синхротронного излучения BESSY-II (г. Берлин, Германия) на станции ISISS.

**Третья глава** диссертации содержит результаты исследования реакции окисления метана на никелевом катализаторе, протекающей в осциллирующем режиме. Первый раздел посвящен исследованию возникновения индукционного периода, т. е. изучению процесса перехода системы из режима стационарного окисления метана в осциллирующий режим, а также исследованию изменения морфологии поверхности никелевой фольги вследствие протекания окисления метана в осциллирующем режиме.

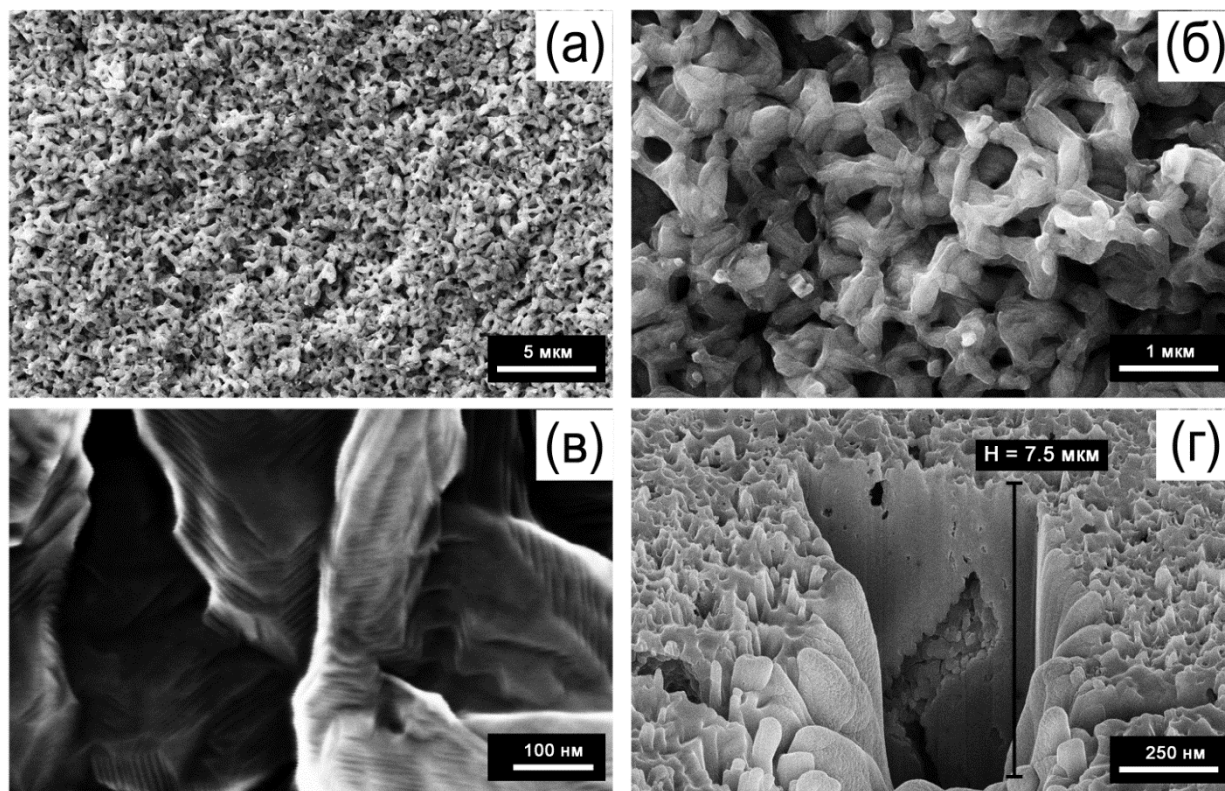
Для выявления причин возникновения индукционного периода свежая никелевая фольга помещалась в проточный реактор, в который поступала реакционная смесь  $\text{Ar}:\text{CH}_4:\text{O}_2 = 9:10:1$ , затем реактор постепенно нагревали до температуры  $\approx 720^\circ\text{C}$ , при этом температура катализатора составляла  $\approx 690^\circ\text{C}$ . При увеличении температуры катализатора до  $690^\circ\text{C}$  конверсия кислорода достигала 20%, конверсия метана находилась на уровне 2–3%. Наблюдаемое распределение продуктов окисления метана свидетельствует о том, что во время индукционного периода основной реакцией, протекающей на поверхности катализатора, является полное окисление метана. Длительность индукционного периода составила примерно 45 минут, после чего в течение примерно 20 минут наблюдались нерегулярные осцилляции различной амплитуды, после завершения индукционного периода в системе устанавливались стабильные, периодические осцилляции.

Можно предположить, что в течение индукционного периода происходят необратимые изменения поверхностной морфологии или химического и фазового состава катализатора. Методами РФА и РФЭС не были зафиксированы какие-либо изменения состава катализатора в ходе индукционного периода. В тоже время с помощью метода сканирующей электронной микроскопии установлено, что в процессе окисления метана в режиме автоколебаний происходит значительное изменение морфологии приповерхностного слоя катализатора – никелевой фольги. Так, поверхность никелевой фольги до обработки в реакционных условиях является гладкой; на поверхности видны многоатомные ступени, террасы и ряд протяженных дефектов,



обусловленных технологией изготовления фольги. После обработки фольги в реакционных условиях на ее поверхности формируется пористая структура с развитой поверхностью.

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения никелевой фольги, которая была использована в качестве катализатора окисления метана при молярном соотношении реагентов  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:1$  и температуре  $\approx 680^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. На снимках, полученных с малым увеличением (рис. 1а, б) видно, что поверхность катализатора становится шероховатой и пористой, с характерным размером пор порядка 0.3 мкм. На снимке с высоким увеличением (рис. 1в) видно, что пористая структура формируется поликристаллическими волокнами, которые состоят из множества кристаллитов размером около 0.1 мкм. Также хорошо различимы упорядоченные ступени и кубическая структура кристаллитов. Последнее характерно для металлического никеля, имеющего ГЦК решетку.

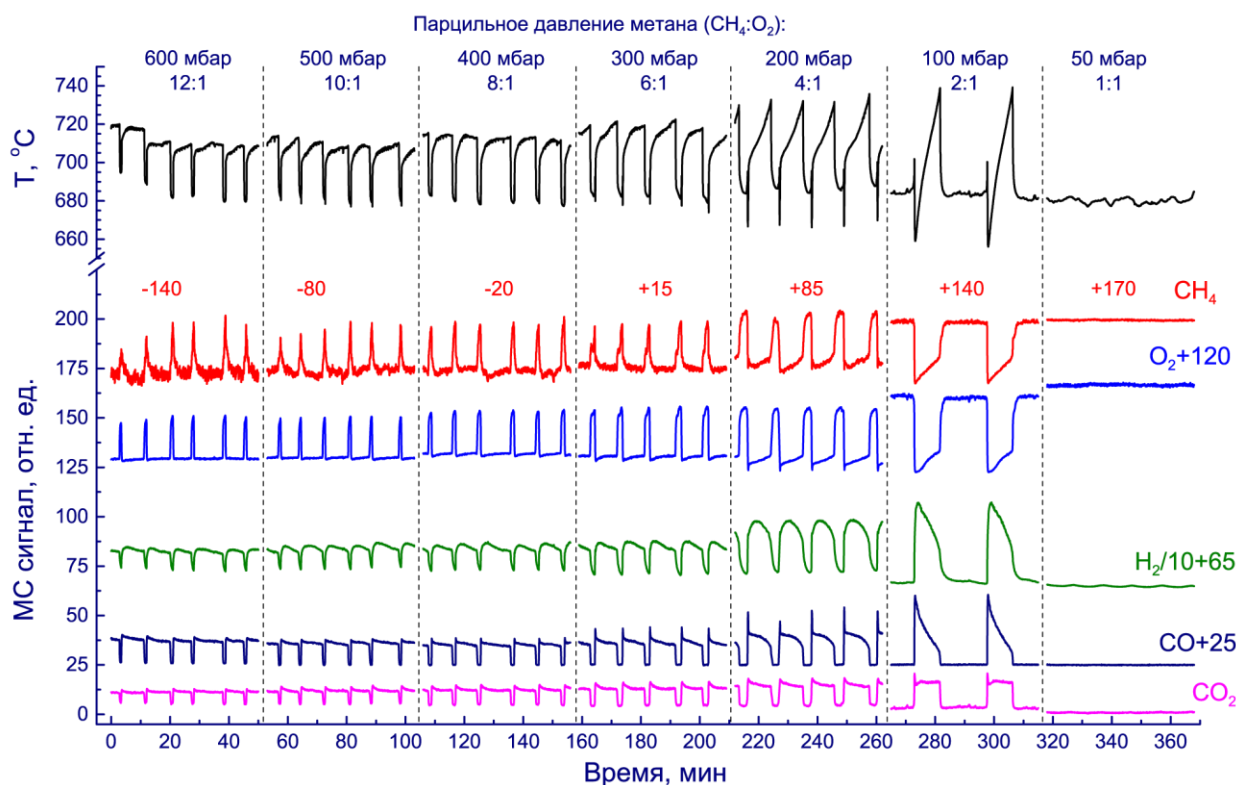


*Рис. 1.* Характерные СЭМ-изображения поверхности (а-в – планарный вид) и вертикального среза (г – образец наклонен на угол  $54^\circ$ ) образца никелевой фольги, демонстрирующие образование пористой структуры под воздействием реакционных условий при окислении метана на никелевом катализаторе

На рис. 1г представлено характерное СЭМ-изображение (образец наклонен на угол  $54^\circ$ ) вертикального среза образца никелевой фольги, полученного при вытравливании углубления пучком фокусированных ионов  $\text{Ga}^+$ . Данное изображение демонстрирует, что изменение морфологии катализатора происходит не только в приповерхностной области, но также затрагивает и объем катализатора. На снимке отчетливо видны каверны и поры на глубине 5–10 мкм, образовавшиеся в ходе функционирования катализатора.

ра. Подобный эффект хорошо известен в гетерогенном катализе и, как правило, сопровождается значительным увеличением удельной поверхности катализаторов. Вероятной причиной образования пористой структуры является периодическое окисление-восстановление приповерхностной области никелевого катализатора. Как известно, молярные объемы NiO и Ni существенно отличаются (11.2 и 6.6 см<sup>3</sup>/моль, соответственно).

Второй раздел данной главы посвящен изучению изменения формы, периода и амплитуды осцилляций при окислении метана на никелевом катализаторе в зависимости от молярного соотношения CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> в реакционной смеси. Эксперименты были проведены при постоянной температуре реактора (720°C), при этом температура газовой смеси составляла 680–690°C. Все кинетические данные были получены на катализаторе с развитой поверхностной морфологией, которая формируется после завершения индукционного периода. Обнаружено, что устойчивые автоколебания наблюдаются в диапазоне молярных соотношений CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> от 1.5:1 до 19:1.

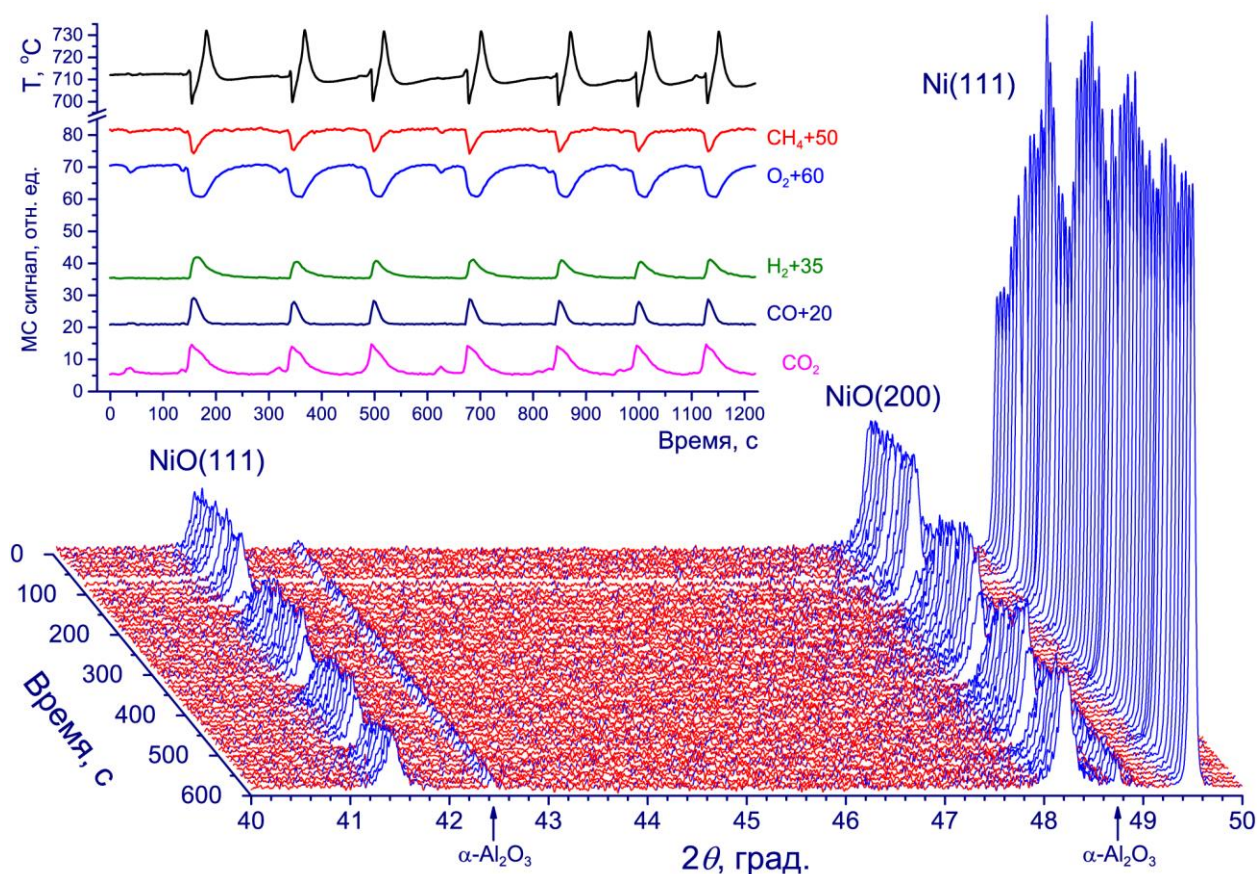


**Рис. 2.** Устойчивые осцилляции масс-спектрометрических сигналов продуктов и реагентов реакции, а также температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления метана на никелевом катализаторе при различном парциальном давлении метана (различном молярном соотношении CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>). Масс-спектрометрические сигналы реагентов и продуктов реакции вертикально сдвинуты на величины, обозначенные цифрами

На рис. 2 представлены типичные осцилляции масс-спектрометрических сигналов, соответствующих реагентам (CH<sub>4</sub> и O<sub>2</sub>) и продуктам (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и CO), а также температура катализатора, наблюдаемые в ходе окисления метана. Видно, что осцилляции имеют релаксационный вид, часть времени катализатор находится в состоянии с низкой активностью и периодически, самопроизвольно переходит в состояние с высокой активностью.

При этом в состоянии с высокой активностью конверсия кислорода составляет 70–95% и наблюдается образование продуктов как полного, так и частичного окисления метана (рис. 2).

Третий раздел посвящен *in situ* РФА-исследованию изменения фазового состава катализатора непосредственно в ходе протекания осциллирующей реакции окисления метана. При использовании активированного катализатора переход системы в осциллирующий режим происходит сразу же после нагрева до температуры 680–700°C. Реакционная смесь состоит из метана, кислорода и аргона, при этом скорость потока кислорода составляла 5 см<sup>3</sup>/мин, а суммарный поток газов – 100 см<sup>3</sup>/мин.



**Рис. 3.** Дифрактограммы поверхности катализатора в ходе протекания реакции окисления метана. На вставке представлены графики изменения температуры катализатора и масс-спектрометрических сигналов реагентов и продуктов реакции. Масс-спектрометрические сигналы реагентов и продуктов реакции вертикально сдвинуты на величины, обозначенные цифрами

На рис. 3 представлены дифрактограммы поверхности, полученные в различные моменты времени в ходе автоколебаний. Данные дифрактограммы были получены при молярном соотношении реагентов CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 4:1. На вставке также добавлены графики изменения температуры катализатора и масс-спектрометрических сигналов реагентов и продуктов реакции, полученные одновременно с записью дифрактограмм.

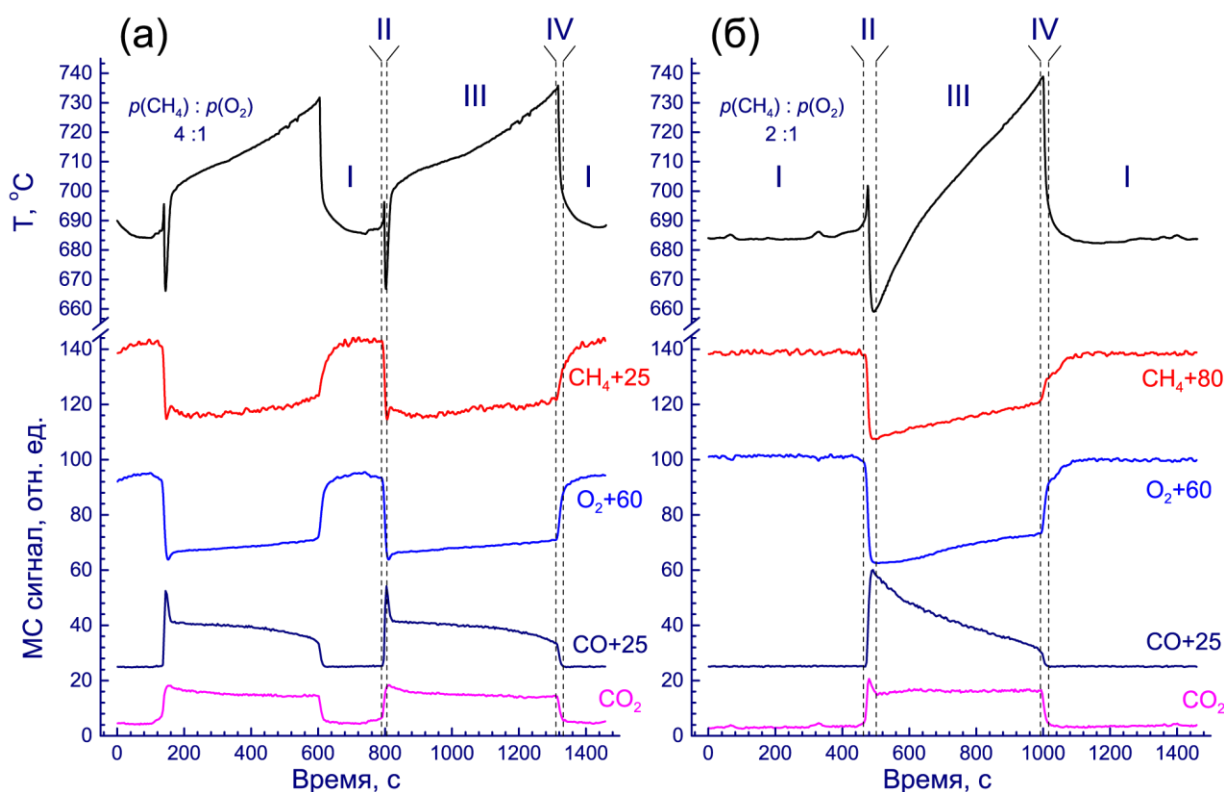
Из данных представленных на рис. 3 следует, что в ходе автоколебаний происходит периодическое изменение интенсивности дифракционных пиков, соответствующих металлическому никелю и оксиду никеля NiO. Интенсив-

ность дифракционных пиков, соответствующих оксиду никеля, периодически уменьшается до нуля, т. е. происходит полное восстановление оксида никеля до металлического состояния в момент перехода системы в состояние с высокой активностью. Через некоторое время наблюдается увеличение интенсивности дифракционных пиков NiO(111) и NiO(200), что указывает на формирование слоя оксида никеля на поверхности катализатора при переходе системы в состояние с низкой активностью. При этом интенсивность дифракционного пика Ni(111) изменяется в узком диапазоне, что, вероятно, связано с формированием тонкой пленки оксида никеля NiO. Действительно, продолжительное функционирование катализатора в осциллирующем режиме приводит к значительному изменению морфологии приповерхностного объема катализатора, что способствует формированию более толстой пленки оксида никеля. На дифрактограммах поверхности катализатора, функционировавшим продолжительное время в осциллирующем режиме ( $\approx 10$  часов), наблюдается значительное изменение интенсивности дифракционных пиков Ni(111) и Ni(200). Дифракционные пики, соответствующие металлическому никелю, практически полностью исчезают в период низкой активности системы.

Таким образом, *in situ* РФА данные ясно демонстрируют, что в течение периода низкой активности никелевая фольга покрыта пленкой оксида никеля NiO. Переход в состояние с высокой активностью сопровождается полным восстановлением оксида никеля до металлического состояния. Т. е., в процессе автоколебаний происходит периодическое окисление-восстановление верхних слоев никелевой фольги. При этом системе в состоянии с высокой активностью соответствует никель в металлическом состоянии, а состояние с низкой активностью характеризуется наличием пленки оксида никеля на поверхности фольги. Также важно отметить, что на дифрактограммах не было обнаружено каких-либо пиков, которые можно было бы отнести к **карбиду никеля**.

Полученные экспериментальные данные позволили сформулировать феноменологическую модель механизма возникновения автоколебаний в реакции окисления метана на никелевом катализаторе. Данная модель рассматривается в четвертом разделе третьей главы.

Как видно из рис. 4, профиль осцилляций температуры катализатора имеет сложную форму, что указывает на протекание как экзотермических, так и эндотермических процессов. На графике изменения температуры катализатора можно выделить, по меньшей мере, 4 участка, отмеченные как I-IV. Учитывая наблюдаемые продукты окисления метана, а также рассчитав тепловые эффекты реакций, протекание которых возможно в условиях эксперимента, можно определить природу осцилляций температуры катализатора.



**Рис. 4.** Осцилляции температуры катализатора и масс-спектрометрических сигналов реагентов и продуктов реакции, наблюдаемые в ходе окисления метана на никелевом катализаторе.

I-IV – участки графиков, соответствующие различным фазам осцилляций.

*Масс-спектрометрические сигналы реагентов и продуктов реакции вертикально сдвинуты на величины, обозначенные цифрами*

Участку I соответствует пиролизное разложение метана с образованием углеродных отложений на поверхности катализатора, а также протекание реакций парциального и полного окисления метана с низкими скоростями, сопровождающееся частичным восстановлением оксида никеля. Можно предположить, что в результате образуются кислородные вакансии в структуре оксида  $\text{NiO}_{1-\delta}$ , который можно описать как твердый раствор Ni-NiO [4]. При достижении некоторого критического значения концентрации дефектов в структуре NiO происходит резкое ускорение реакции окисления углеродных отложений с последующим быстрым восстановлением никеля и переходом катализатора в состояние с высокой активностью (участок II). Не исключено, что, наоборот, на участке I образуется дефектный оксид  $\text{NiO}_{1+\delta}$ , содержащий катионные вакансии [5]. В этом случае также происходит инициация реакции окисления углеродных отложений с последующим образованием металлического никеля, что приводит к резкому увеличению скорости окисления метана. Восстановление NiO приводит к переходу катализатора в состояние с высокой активностью. Как результат, на поверхности металлического никеля с высокой скоростью протекают экзотермические реакции полного и парциального окисления метана, приводя к заметному, монотонному увеличению температуры катализатора (участок III). Как можно заметить, на данной стадии наблюдается постепенное уменьшение конверсии метана и кислорода. Данный эффект может быть вызван двумя процессами:

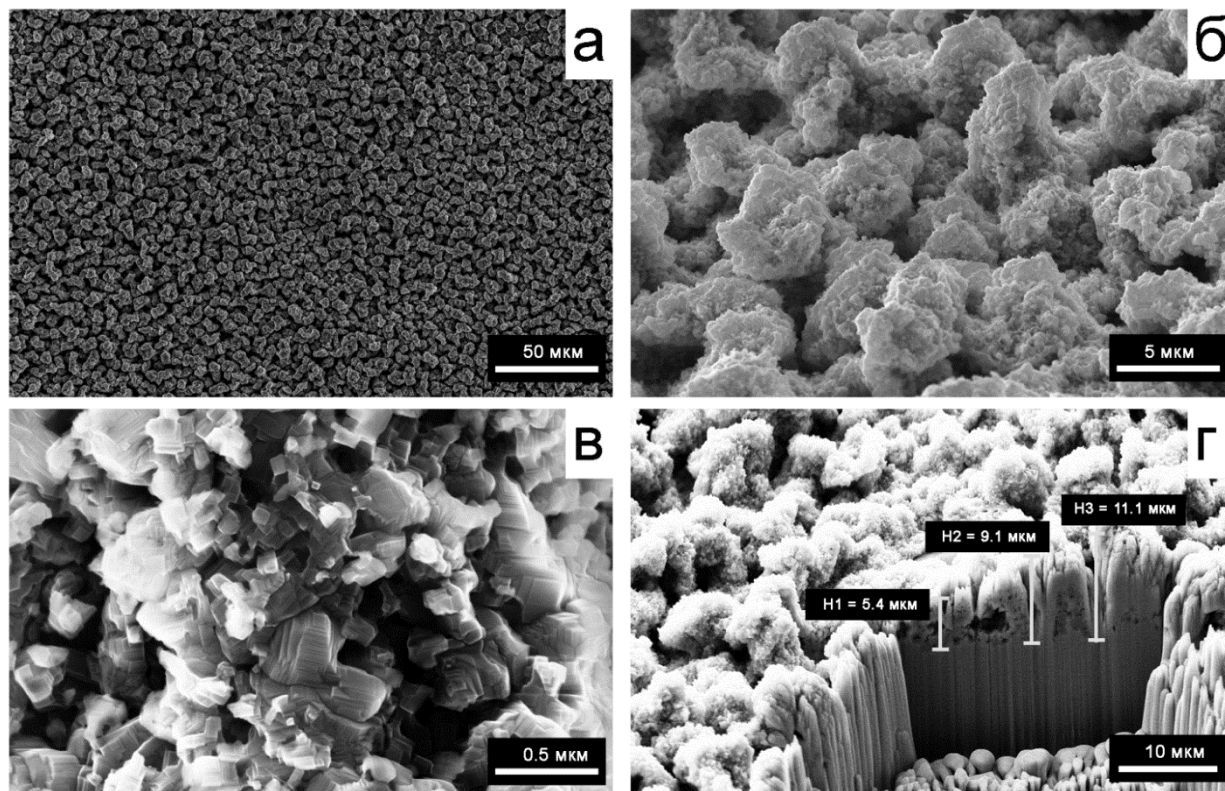
блокировкой активных центров углеродными отложениями и постепенным окислением никеля. При достижении некоторого критического момента вся поверхность никелевой фольги покрывается слоем NiO и катализатор переходит в состояние с низкой активностью. В результате на участке IV наблюдается экспоненциальное падение температуры катализатора, сопровождающееся увеличением парциального давления кислорода.

**Четвертая глава** диссертации содержит результаты исследования реакции окисления пропана на никелевом катализаторе, протекающей в осциллирующем режиме. Как и в случае исследования окисления метана на никелевом катализаторе первый раздел данной главы посвящен исследованию процесса перехода системы из стационарного режима в осциллирующий, а также исследованию изменения морфологии поверхности никелевой фольги вследствие протекания окисления пропана в осциллирующем режиме. Для исследования индукционного периода никелевая фольга, предварительно очищенная пучком ионов Ar, помещалась в ячейку высокого давления РФЭС спектрометра, в которую поступала реакционная смесь с молярным соотношением  $C_3H_8:O_2 = 9:1$  ( $P = 0.25$  мбар), затем катализатор постепенно нагревали примерно до температуры  $680^\circ C$ .

Согласно данным методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии нерегулярные малоинтенсивные пики выхода водорода наблюдались спустя 1.5 часа после нагрева катализатора в смеси реагентов, при этом первый интенсивный пик выхода водорода, а также значительное увеличение конверсии пропана и кислорода наблюдались через 5.5 часов после нагрева. Спустя 9 часов наблюдался переход системы в осциллирующий режим: наблюдались интенсивные пики выхода водорода и соответствующее этим пикам увеличение конверсии пропана и кислорода. Как отмечалось выше, при окислении **метана** длительность индукционного периода составила около 45 минут ( $P = 1000$  мбар,  $T = 680^\circ C$ ,  $CH_4:O_2 = 9:1$ ), однако при окислении **пропана** длительность индукционного периода значительно увеличилась и составляла около 9 часов ( $P = 0.25$  мбар,  $T = 680^\circ C$ ,  $C_3H_8:O_2 = 9:1$ ). Существенная разница в длительности индукционных периодов, вероятно, связана с тем, что при низких давлениях значительно увеличивается время, необходимое на изменение морфологии поверхности никелевой фольги.

Согласно данным газовой хроматографии конверсия пропана в течение индукционного периода изменяется в диапазоне 1–23%. Основными продуктами реакции являются пропилен ( $C_3H_6$ ), CO,  $CO_2$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ , что свидетельствует о том, что в системе протекает по крайней мере три каталитических реакции: парциальное и полное окисление пропана, а также дегидрирование пропана в пропилен. В состоянии с высокой активностью конверсия пропана составляет 18–23%, при этом селективность по CO достигает 96–98%, причем селективность по другим продуктам реакции,  $CO_2$  и  $C_3H_6$ , находится на уровне 1–3%. Селективность по  $H_2$  составляет 63–82%, что позволяет утверждать, что в состоянии с высокой активностью протекает преимуще-

ственно парциальное окисление пропана, при этом образовавшийся в ходе этой реакции водород частично окисляется до воды. Напротив, когда катализатор находится в состоянии с низкой активностью, конверсия пропана составляет 2–3%, селективность по CO снижается до уровня 60–75%, а селективность по CO<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> находится в диапазоне 8–14 и 16–30%, соответственно. Таким образом, в состоянии с низкой активностью на поверхности катализатора протекают все три реакции.



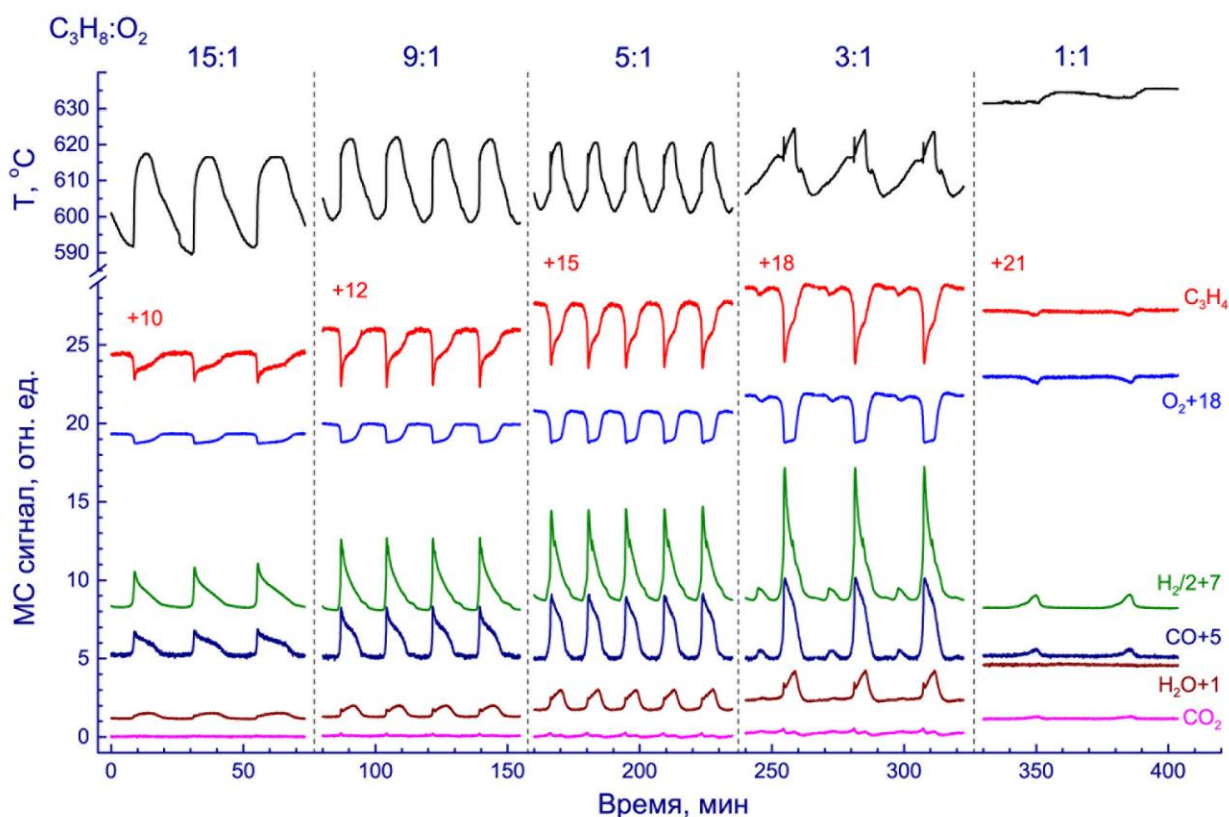
**Рис. 5.** Характерные СЭМ-изображения поверхности (а-в – планарный вид) и вертикального среза (г – образец наклонен на угол 54°) образца никелевой фольги, демонстрирующие образование шероховатой структуры под воздействием реакционных условий при окислении пропана на никелевом катализаторе

На рис. 5 приведены СЭМ-изображения поверхности никелевой фольги, которая была использована в качестве катализатора при окислении пропана ( $P = 5$  мбар,  $T = 740^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 9:1$ ) в осциллирующем режиме в течение 2 часов. На снимках, полученных с малым увеличением (рис. 5а, б) видно, что поверхность катализатора равномерно покрыта шероховатостями с характерным размером неровностей 5–10 мкм. На снимке с высоким увеличением (рис. 5в) видно, что неровности имеют поликристаллическую структуру, состоящую из множества кристаллитов размером 0.1–0.3 мкм.

На рис. 5г представлено характерное СЭМ-изображение (образец наклонен на угол 54°) вертикального среза образца никелевой фольги, полученного при вытравливании углубления пучком фокусированных ионов Ga<sup>+</sup>. Данное изображение ясно демонстрирует, что изменение морфологии катализатора происходит не только в приповерхностной области, но также затрагивает и объем катализатора. На снимке отчетливо видно, что в ходе функ-

ционирования катализатора глубина коррозии составляет 5–10 мкм. Как упоминалось выше, данный эффект – образование шероховатой поверхности, связан с периодическим окислением-восстановлением приповерхностного объема никелевой фольги.

Второй раздел данной главы посвящен изучению изменения формы, периода и амплитуды осцилляций при окислении пропана на никелевом катализаторе в зависимости от молярного соотношения  $C_3H_8:O_2$  в реакционной смеси. Эксперименты проводились непосредственно в камере РФЭС спектрометра при давлении 0.5 мбар и постоянной мощности лазера, используемого для нагрева никелевой фольги. В ходе экспериментов было установлено, что автоколебания возникают в избытке пропана в диапазоне молярных соотношений  $C_3H_8:O_2$  от 1:1 до 15:1.



**Рис. 6.** Устойчивые осцилляции масс-спектрометрических сигналов продуктов и реагентов реакции, и температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления пропана на никелевом катализаторе при различном молярном соотношении  $C_3H_8:O_2$ . Масс-спектрометрические сигналы реагентов и продуктов реакции вертикально сдвинуты на величины, обозначенные цифрами

На рис. 6 представлены типичные осцилляции масс-спектрометрических сигналов, соответствующих реагентам ( $C_3H_8$  и  $O_2$ ) и продуктам ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$ ), а также температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления пропана. Видно, что, как и в случае окисления метана, в рассматриваемой системе осцилляции также имеют релаксационный вид, часть времени катализатор находится в состоянии с низкой активностью и периодически, самопроизвольно переходит в состояние с высокой активностью. При молярном соотношении  $C_3H_8:O_2 = 9:1$  конверсия пропана,

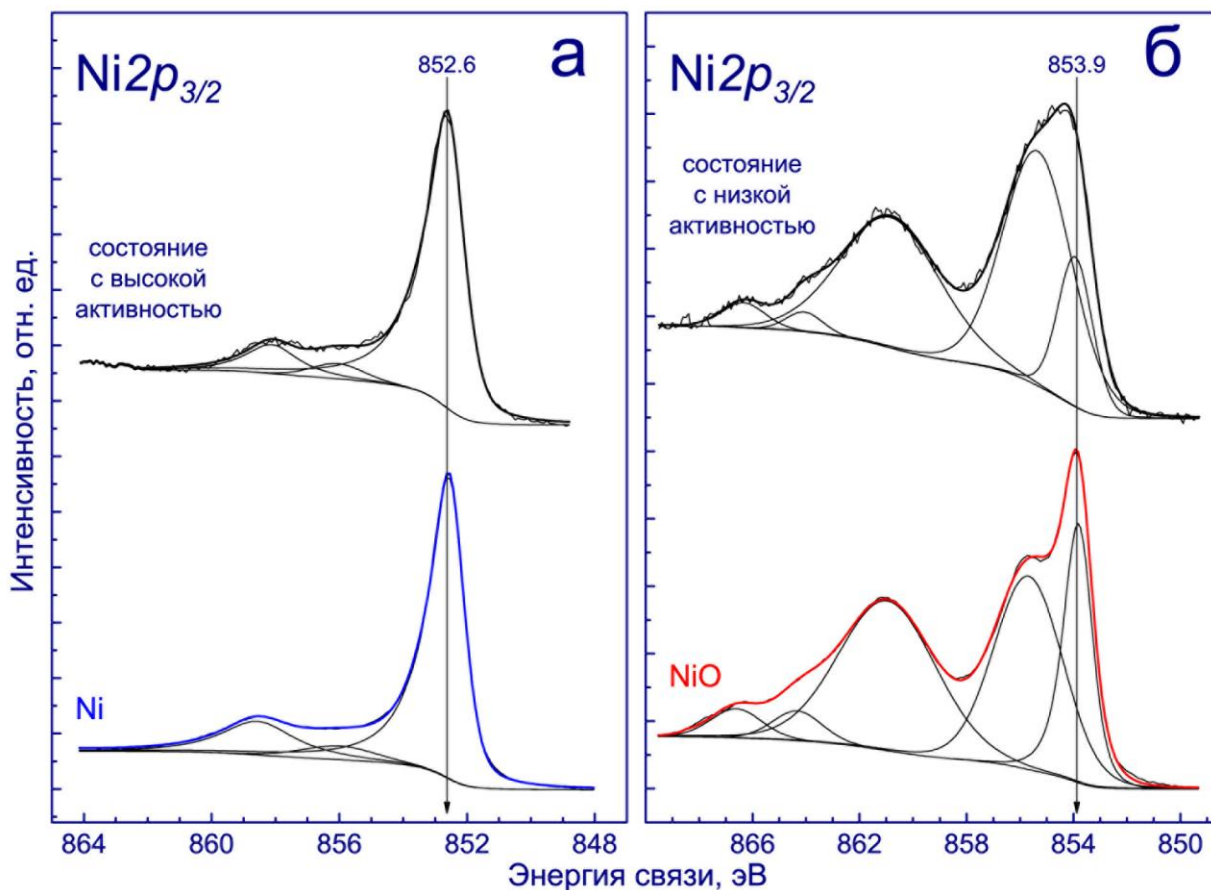


например, осциллирует в диапазоне от 5 до 20%, а конверсия кислорода – в диапазоне от 30 до 80%. Температура катализатора осциллирует с той же частотой, что и масс-спектрометрические сигналы от реагентов и продуктов реакции (рис. 6). На графике температурных осцилляций видно, что вслед за плавным ростом температуры, который происходит одновременно с расходом кислорода, наблюдается резкое увеличение температуры в момент начала

интенсивного образования всех продуктов реакции. При этом наблюдается максимальная скорость образования CO и H<sub>2</sub>, далее температура катализатора начинает медленно увеличиваться, при этом максимальное значение температуры соответствует максимальной скорости образования воды.

Третий раздел посвящен *in situ* РФЭС-исследованию изменения химического состава поверхности катализатора непосредственно в ходе протекания осциллирующей реакции окисления пропана. На рис. 7 представлены Ni2p<sub>3/2</sub> спектры, записанные в состояниях с высокой и низкой активностью. Данные спектры были получены при протекании реакции в осциллирующем режиме при следующих условиях:  $T = 680^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0.5$  мбар, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub> = 9:1. Также для сравнения приведены Ni2p<sub>3/2</sub> спектры поверхности очищенной никелевой фольги и массивного оксида никеля. Ni2p<sub>3/2</sub> спектры поверхности очищенной никелевой фольги и поверхности катализатора в состоянии с высокой активностью совпадают с хорошей точностью: на обоих спектрах присутствует острый пик с энергией связи в районе 852.6 эВ, соответствующий никелю в металлическом состоянии, и два пика плазмонных потерь. Следовательно, в период высокой активности на поверхности никелевой фольги никель находится в металлическом состоянии.

При анализе Ni2p<sub>3/2</sub> спектров поверхности катализатора, полученных в состоянии с низкой активностью и Ni2p<sub>3/2</sub> спектров оксида никеля NiO, можно утверждать, что состояние с низкой активностью характеризуется тем, что никель находится в окисленном состоянии Ni<sup>2+</sup> (рис. 7б). Тем не менее, более детальный анализ показывает, что хотя данные спектры характеризуются близким значением энергии связи в районе 853.9 эВ и идентичным набором пиков, существует различие в относительной интенсивности пиков в данных спектрах. Данные различия указывают на то, что в состоянии с низкой активностью никель находится в состоянии близком к NiO, но при этом не обладает дальним порядком. Вероятно, в состоянии с низкой активностью на поверхности катализатора формируется дефектный оксид никеля, процесс восстановления которого протекает быстрее, чем восстановление бездефектного оксида никеля. Ускорению процесса восстановления оксида никеля, а также значительному увеличению количества активных центров при окислении пропана способствует развитая морфология поверхности катализатора, обладающая большим количеством различных граней, ступеней и межзеренных границ.

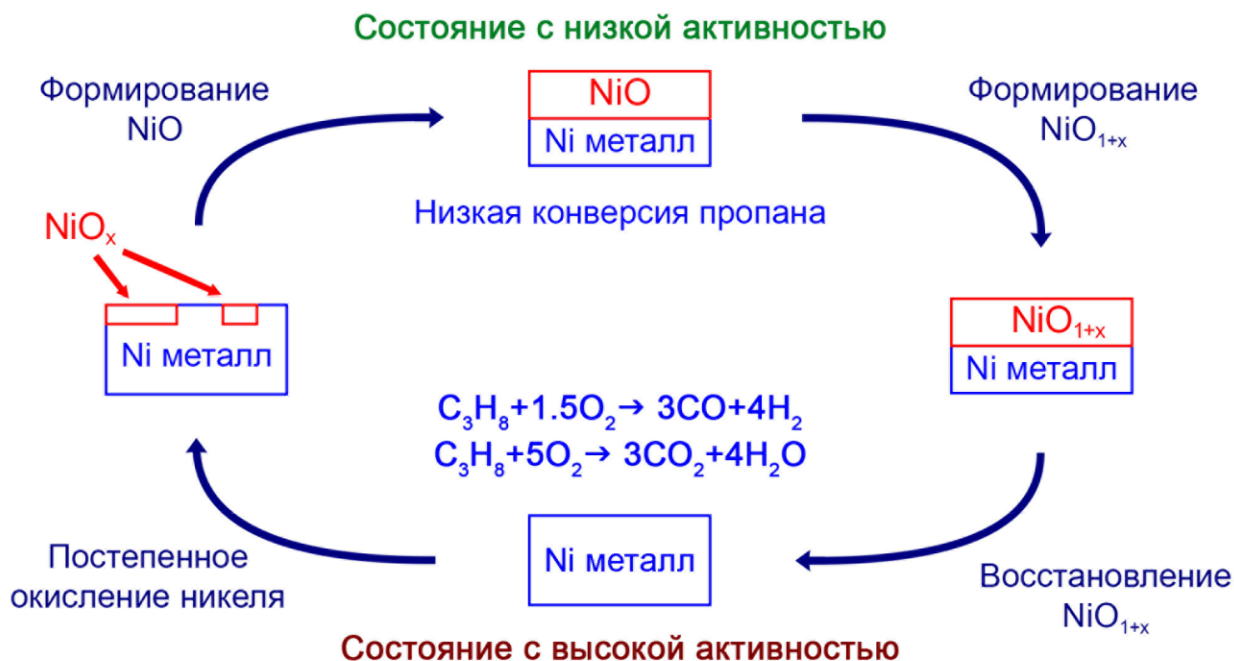


**Рис. 7.** Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> спектры поверхности никелевой фольги, записанные в состоянии с высокой (а) и низкой (б) активностью. Также представлены Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> спектры модельных соединений никеля: никель в металлическом состоянии (а) и NiO (б)

Таким образом, *in situ* РФЭС спектры ясно свидетельствуют о том, что в течение периода низкой активности никелевая фольга покрыта пленкой оксида никеля NiO. Не исключено наличие незначительного количества Ni(OH)<sub>2</sub>. Переход в состояние с высокой активностью сопровождается восстановлением оксида никеля до металлического состояния. Другими словами, это означает, что при автоколебаниях происходит периодическое окисление-восстановление верхних слоев никелевой фольги. При этом системе в высокоактивном состоянии соответствует никель в металлическом состоянии, а состояние с низкой активностью характеризуется наличием пленки оксида никеля на поверхности фольги. Также важно отметить, что в спектрах Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, относящихся к системе в состоянии с низкой активностью, не было обнаружено каких-либо пиков, отвечающих металлическому никелю или карбиду никеля.

Полученные экспериментальные данные, представленные в этой главе диссертации, позволили сформулировать феноменологическую модель механизма возникновения автоколебаний в реакции окисления пропана на никелевом катализаторе. Как и в случае окисления метана, предлагаемая модель возникновения автоколебаний при окислении пропана на никелевом катали-

заторе также состоит из четырех стадий, отвечающих различным состояниям системы.



*Рис. 8.* Предполагаемая модель возникновения автоколебаний при окислении пропана на никелевом катализаторе

Можно предположить, что автоколебания окисления пропана связаны с формированием некоторых промежуточных фаз: фаза  $NiO_x$ , представляющая собой частично окисленный никель и/или металлический никель с растворенным в объеме кислородом, и фазой высокодефектного оксида никеля  $NiO_{1+x}$ , содержащей большое количество вакансий по никелю. На рис. 8 представлена модель возникновения автоколебаний при окислении пропана на никелевой фольге.

В начале цикла катализатор находится в состоянии с низкой активностью, что соответствует низкой конверсии пропана, при этом никелевая фольга покрыта пленкой оксида никеля  $NiO$ . Тем не менее, в этот период происходит адсорбция и диффузия кислорода в объеме оксида, что приводит к медленному увеличению толщины пленки. Скорость диффузии обратно пропорциональна толщине пленки, и соответственно, рост окисной пленки замедляется. В результате происходит формирование фазы  $NiO_{1+x}$ , которую, например, можно описать как твердый раствор кислорода в  $NiO$ . Вероятно, при данных температурах эта фаза является термодинамически неустойчивой (как например, оксид никеля  $Ni_2O_3$ , который разлагается при температурах порядка  $600^\circ C$ ). По этой причине время жизни этой фазы составляет около 30 секунд, что не позволяет записать фотоэлектронный спектр поверхности при наличии этой фазы. Распад фазы  $NiO_{1+x}$  сопровождается образованием металлического никеля, что в свою очередь вызывает автокаталитическое ускорение всех реакций, включая восстановление оксида никеля. На поверх-

ности катализатора в этот период протекает как парциальное, так и полное окисление пропана, а также окисление образовавшегося водорода до воды. Эти реакции протекают с высокой скоростью, что приводит к резкому повышению температуры катализатора. Данное состояние также является короткоживущим ( $\approx 25$  секунд), т. к. начинается процесс диффузии кислорода в объем металла, и, как следствие, активность катализатора постепенно уменьшается. Происходит формирование фазы  $\text{NiO}_x$ , скорость реакций постепенно уменьшается, тем не менее, наблюдается плавный рост температуры катализатора до максимального значения. Помимо этого происходит дальнейшая диффузия кислорода в объем, т. к. фаза  $\text{NiO}_x$  является метастабильной фазой, которая при некотором критическом содержании в ней кислорода формирует поверхностный слой оксида никеля  $\text{NiO}$ . В период формирования  $\text{NiO}$  происходит быстрое замедление всех поверхностных реакций, что вызывает уменьшение температуры катализатора. Далее система переходит в состояние с низкой активностью, таким образом, завершается цикл автоколебаний.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1) Впервые проведено систематическое исследование автоколебаний в реакции каталитического окисления пропана на никелевой фольге. Показано, что регулярные автоколебания релаксационного типа наблюдаются при давлении реакционной смеси 0.5 мбар и температуре  $\approx 600\text{--}630^\circ\text{C}$  при недостатке кислорода при молярных соотношениях  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2$  в диапазоне от 1:1 до 15:1. Осцилляции парциального давления продуктов и реагентов в газовой фазе сопровождаются осцилляциями температуры катализатора, амплитуда которых достигает  $25^\circ\text{C}$ .
- 2) Методом сканирующей электронной микроскопии впервые показано, что перед возникновением устойчивых автоколебаний происходит необратимая модификация поверхности катализатора, в результате которой на поверхности образуется пористый слой толщиной  $\approx 5\text{--}10$  мкм. Формирование пористого слоя в приповерхностной области приводит к увеличению эффективной поверхности катализатора в  $\approx 80$  раз.
- 3) С помощью метода РФЭС в режиме *in situ* впервые показано, что осцилляции скорости окисления пропана определяются периодическим переходом никеля из окисленного в металлическое состояние и обратно. Высокую активность проявляет никель в металлическом состоянии, в то время как переход в состояние с низкой активностью сопровождается образованием на поверхности катализатора слоя оксида  $\text{NiO}$  толщиной не менее 3 нм. Основным маршрутом реакции на металлической поверхности является парциальное окисление пропана в  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Предложена феноменологическая модель возникновения автоколебаний в реакции окисления пропана на никелевом катализаторе.

4) В результате систематического исследования окисления метана на никелевой фольге при атмосферном давлении было показано, что регулярные автоколебания релаксационного типа наблюдаются при температуре  $\approx 680\text{--}690^\circ\text{C}$  при недостатке кислорода в диапазоне молярных соотношений  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  от 1.5:1 до 19:1. Осцилляции парциального давления продуктов и реагентов в газовой фазе сопровождаются осцилляциями температуры катализатора, амплитуда которых может достигать  $80^\circ\text{C}$ .

5) Как и в случае окисления пропана, перед возникновением устойчивых автоколебаний в реакции окисления метана происходит необратимая модификация поверхности катализатора, в результате которой на поверхности образуется пористый слой толщиной  $\approx 5\text{--}10$  мкм.

6) Впервые методом рентгеновской дифракции в режиме *in situ* показано, что автоколебания при окислении метана на никелевом катализаторе определяются периодическим переходом никеля из окисленного в металлическое состояние и обратно. Состоянию с высокой активностью соответствует никель в металлическом состоянии, переход в состояние с низкой активностью сопровождается образованием оксида NiO. Предложена феноменологическая модель возникновения автоколебаний в реакции окисления метана на никелевом катализаторе.

7) С помощью *in situ* методов удалось подтвердить предлагаемый ранее механизм возникновения автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе, в основе которого лежит периодическое окисление-восстановление поверхности катализатора.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах**

#### *Статьи в научных журналах:*

1. Kaichev V.V., Gladky A.Y., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I. In situ XPS study of self-sustained oscillations in catalytic oxidation of propane over nickel // *Surface Science*. – 2013. – V. 609. – P. 113-118.
2. Сараев А.А., Косолюбов С.С., Каичев В.В., Бухтияров В.И. Природа осцилляций температуры никелевого катализатора, возникающих при окислении метана // *Кинетика и катализ*. – 2015. – Т. 56, № 5. – С. 606-613.
3. Kaichev V.V., Teschner D., Saraev A.A., Kosolobov S.S., Gladky A.Yu., Prosvirin I.P., Rudina N.A., Ayupov A.B., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Latyshev A.V., Bukhtiyarov V.I. Evolution of self-sustained kinetic oscillations in the catalytic oxidation of propane over a nickel foil // *Journal of Catalysis*. – 2016. – V. 334. – P. 23-33.

#### *Статьи в сборниках трудов конференций:*

1. Каичев В.В., Сараев А.А., Гладкий А.Ю., Просвирина И.П., Бухтияров В.И. Механизм возникновения автоколебаний в реакции каталитического окисления пропана на никеле // Тез. докл. конференции «Современная химическая физика» 20 сентября-1 октября 2013 г., Туапсе, Россия. С. 198.

2. Сараев А.А., Каичев В.В., Винокуров З.С., Шмаков А.Н., Бухтияров В.И. Изучение автоколебаний в реакциях окисления легких углеводородов на никеле с применением методов РФЭС и РФА в режиме *in situ* // Тез. докл. XXI Всероссийской школы-конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» 7-11 октября 2013 г., Новосибирск, Россия. С. 68.
3. Сараев А.А., Винокуров З.С., Иванова С.П., Шмаков А.Н., Бухтияров В.И., Каичев В.В. *In situ* исследование автоколебаний в реакции окисления метана на никеле методом рентгеновской дифракции // Тез. докл. IV всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «СИГМА»: исследования, инновации, технологии» 12-18 мая 2014 г., Омск, Россия. С.192-194.
4. Сараев А.А., Винокуров З.С., Иванова С.П., Шмаков А.Н., Бухтияров В.И., Каичев В.В. *In situ* исследование автоколебаний в реакции окисления метана на никеле методом РФА с использованием синхротронного излучения // Тез. докл. XX Национальной конференции по использованию Синхротронного Излучения «СИ-2014» 7-10 июля 2014 г., Новосибирск, Россия. С.28-29.
5. Сараев А.А., Каичев В.В., Винокуров З.С., Шмаков А.Н., Бухтияров В.И. Изучение автоколебаний в реакциях окисления легких углеводородов на никеле методами *in situ* РФЭС и РФА // Сбор. тез. II Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ» 2-5 октября 2014 г., Самара, Россия. Том 1, С. 53.
6. Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Shmakov A.N., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. *In situ* XRD Study of Oscillations during the Methane Oxidation over Palladium and Nickel Foils // XII European Congress on Catalysis «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources» 30 August - 4 September 2015, Kazan, Russia. P. 620-621.

#### **Список использованной литературы:**

- [1] Schüth F., Henry B.E., Schmidt L.D. Oscillatory Reactions in Heterogeneous Catalysis // *Adv. Catal.* – 1993 – V. 39 – P. 51-127.
- [2] Slinko M.M., Jaeger N.I. in *Oscillating heterogeneous catalytic systems*, V. 86 (Eds.: B. Delmon and J. T. Yates), Elsevier, 1994, P. 1-387.
- [3] Imbihl R., Ertl G. Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis // *Chem. Rev.* – 1995 – V. 95 – P. 697-733.
- [4] McKay J.M., Henrich V.E. Surface electronic structure of NiO: Defect states, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O interactions // *Phys. Rev. B* – 1985 – V. 32 – P. 6764-6772.
- [5] Dietz R.E., Parisot G.I., Meixner A.E. Infrared Absorption and Raman Scattering by Two-Magnon Processes in NiO // *Phys. Rev. B* – 1971 – V. 4 – P. 2302-2310.

**Благодарности:** Автор выражает благодарность сотрудникам ИК СО РАН научному руководителю к.ф.-м.н. В.В. Каичеву, чл.-к. РАН, профессору В.И. Бухтиярову, к.х.н. И.П. Просвирину, к.ф.-м.н. А.Ю. Гладкому, д.ф.-м.н. А.Н. Шмакову, З.С. Винокурову, сотрудникам ИФП СО РАН к.ф.-м.н. С.С. Косолобову, чл.-к. РАН, профессору А.В. Латышеву, сотрудникам Института Фрица-Хабера (г. Берлин) доктору А. Кноп-Герике, доктору Д. Течнеру, доктору А. Ключину, доктору М. Хавекеру за помощь в проведении экспериментов и ценные обсуждения результатов данной работы.

**САРАЕВ Андрей Александрович**

**ПРИРОДА АВТОКОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ  
ЛЕГКИХ АЛКАНОВ (МЕТАН, ПРОПАН) НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук.

Подписано в печать 05.04.2016. Заказ № 19.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 110 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>