

Российский университет дружбы народов



На правах рукописи

Галимова Наталья Андреевна

**Влияние плазмохимических обработок поверхности
платиновых, медно-платиновых и медных катализаторов
на их каталитические и адсорбционные свойства**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва 2011

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии
факультета физико-математических и естественных наук
Российского университета дружбы народов

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор Ягодковский Виктор Дмитриевич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Кустов Леонид Модестович

Доктор химических наук, профессор Третьяков Валентин Филиппович

Ведущая организация: Московский государственный университет им. М.В.
Ломоносова, Химический факультет

Защита состоится «07» февраля 2011 года в 15 часов 30 минут в зале
№ 2 на заседании Диссертационного Совета Д 212.203.14 при Российском
университете дружбы народов по адресу: г. Москва, ул. Орджоникидзе, д.3.

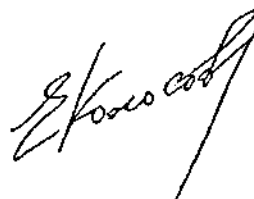
С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Российском
университете дружбы народов (117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6).

Автореферат разослан 20 декабря 2011г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент

Колосов Евгений Николаевич



20124
1306

1



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Увеличение активности катализаторов за счет промотирующих добавок и других модифицирующих приёмов было и остается важной научной и технической задачей. В последние годы в качестве одного из таких приёмов воздействия на состояние поверхности катализаторов используется их предварительная плазмохимическая обработка. Указанные обработки металлических и оксидных катализаторов влияют на их активность и селективность, а также регенерируют активность катализаторов, дезактивированных в процессе протекания реакции. Однако роль различных видов плазмы в изменении каталитических и адсорбционных свойств металлических катализаторов изучена в недостаточной степени. В частности, это относится к определению влияния плазмохимических обработок на состав поверхности металла и структурные характеристики частиц металла. В связи со сказанным, изучение в данной работе каталитического дегидрирования циклогексана на платиновых и медно-платиновых катализаторах дегидрирования изопропанола на медном катализаторе, подвергнутых предварительным плазмохимическим обработкам, а также изучение изменений состава поверхности и структурных характеристик частиц металла после указанных обработок представляется целесообразным.

Цель работы – оценить изменение состава поверхности и структурных характеристик частиц металла, а также зависящих от них каталитических и адсорбционных свойств нанесенных на силикагель платиновых, медно-платиновых и медных катализаторов, подвергавшихся плазмохимическим обработкам. Определить роль плазмохимических обработок в изменении параметров адсорбции изопропанола на медном катализаторе.

Научная новизна работы. Впервые установлено, что рост каталитической активности после предварительных обработок плазмой тлеющего разряда в аргоне и высокочастотной плазмой в водороде платиновых и медно-платиновых катализаторов происходит за счет увеличения числа активных центров и сопровождается изменением среднего размера частиц металла.

Установлено, что в зависимости от видов плазмы формируются активные центры, локализованные на нейтральных частицах металла Pt_m^0 и положительно заряженных Pt_n^{+6} в различных отношениях; оба типа центров содержат углерод; медь в составе катализатора стимулирует образование активного углерода и уменьшение диаметра частиц платины. Показано, что плазма тлеющего разряда в Ar и в O_2 увеличивает активность медного катализатора вследствие роста числа активных центров, при этом изменяется

состав поверхности, происходит рост среднего диаметра частиц меди, аргоновая плазма увеличивает микронапряжение в частицах металла. На основании экспериментальных данных и квантово-химического расчёта показано, что в состав активного центра медного катализатора входит атом водорода. Обнаружено увеличение значений изостерических теплот адсорбции и энтропий адсорбции изопропанола на медном катализаторе $\text{Cu}20\%\text{мас.}/\text{SiO}_2$ после обработок катализатора в плазме тлеющего разряда в Ar , O_2 и H_2 .

Практическая ценность работы. Установлено увеличение активности катализаторов $\text{Pt } 0.64\%\text{мас.}/\text{SiO}_2$, $\text{Pt } 1.0\%\text{мас.}/\text{SiO}_2$ и $(\text{Pt } 1.0\%\text{мас.}-\text{Cu } 0.15\%\text{мас.})/\text{SiO}_2$ в реакции дегидрирования циклогексана до бензола после их обработки высокочастотной плазмой в водороде. Обнаружено также увеличение активности медного катализатора $\text{Cu}5\%\text{мас.}/\text{SiO}_2$ в реакции дегидрирования изопропанола до ацетона после предварительной обработки в плазме тлеющего разряда в кислороде и аргоне.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на четырёх всероссийских научных конференциях: XLIV-XLVI Всероссийских научных конференциях по проблемам математики, информатики, физики, химии (Москва, РУДН, 2008-2010 гг.), Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной Международному году химии "Успехи синтеза и комплексобразования" (Москва, РУДН, 2011г.), а также на IV Всероссийском симпозиуме "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности" (Москва-Клязьма, 2010г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 12 работ, из них 5 публикаций в центральной печати и 7 тезисов конференций.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 160 страницах, состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 116 наименований и приложения; содержит 42 рисунок и 26 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность, сформулирована цель работы.

В литературном обзоре рассмотрено влияние плазмохимических обработок и модифицирующих добавок на свойства катализаторов и адсорбентов; приведены примеры реакций каталитического превращения углеводородов на платиновых катализаторах и изопропанола на металлических катализаторах. Обзор содержит также данные о применении метода РФЭС для исследования состава поверхности катализаторов и теоретическое обоснование квантово-химических расчетов, выполненных в данной работе.

Экспериментальная часть. В работе использовались катализаторы состава: I. - 0.64%мас.Pt /SiO₂, II. - 1.0%мас/Pt SiO₂, III. - [0.64%мас.Pt - 0.096%мас.Cu]/SiO₂, IV.- [1.0%мас.Pt -0.15%мас.Cu]/SiO₂, V. - Cu 5%мас./SiO₂, VI. - Cu20%мас./SiO₂. *Платиновые катализаторы* готовили пропиткой силюхрома С – 80 ($S_{уд.} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$) раствором платинохлороводородной кислоты (H₂PtCl₆), высушивали при 50 °С и подвергали ступенчатому восстановлению в токе водорода при постепенном росте температуры от 373 К до 663 К.

Медноплатиновые катализаторы получали аналогичным образом, но дополнительно пропитывали раствором хлорида меди. *Медные катализаторы* получали пропиткой силюхрома С-80 раствором хлорида меди, а также ацетата меди. Температурный режим восстановления аналогичен указанному для платиновых катализаторов. Обработку катализаторов в *плазме тлеющего разряда* в кислороде, водороде и аргоне проводили в проточной электроразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц. Предварительную откачку образца проводили до 10⁻⁴ мм рт. ст., ток разряда 200 мА, напряжение 1.8 кВ, давление газа 0.5-1 мм рт. ст., время разряда 15 мин. при 433 К. После опыта образец охлаждали до комнатной температуры* Обработку образцов *безэлектродной высокочастотной плазмой в водороде* (ВЧ-Н₂) проводили в вакуумной установке. Параметры разряда: частота 40.68 МГц, мощность на выходе из генератора 50Вт, давление водорода 0.1 мм рт. ст., время горения - 20 минут.

Средние размеры частиц катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Использовали автоматический дифрактометр ДРОН-7 (Cu K_{α1} – излучение, длина волны $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Анализируемый интервал 2θ 5 – 150° с шагом 0,02° и экспозицией 2 с. на точку. Дифракционные спектры анализировали с помощью СММ данных УСПДС**.

Спектры РФЭС регистрировали при комнатной температуре на спектрометре XSAM-800 фирмы Kratos (Великобритания), в качестве источника возбуждения применяли магниевый анод с энергией характеристического излучения $Mg\text{K}\alpha = 1253,6$ эВ. Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не превышала 90 Вт. Измерения проводили при давлении $\sim 5 \times 10^{-8}$ Па***.

Каталитическое дегидрирование C_6H_{12} и $(CH_3)_2CHOH$ проводили в проточной установке с хроматографическим анализом реакционной смеси. Кинетику данных реакций изучали в статических условиях в вакуумной установке. Относительная ошибка определения скорости реакции 5-7%. При определении экспериментальной энергии активации коэффициент корреляции лежал в пределах $R^2=0.90-0.99$. Адсорбцию изопропанола на медном катализаторе изучали методом натекания через капилляр в вакуумной установке; в той же установке исследовали кинетику десорбции водорода с поверхности платиновых и медно-платиновых катализаторов. Относительная ошибка определения количества адсорбированного вещества 4-5%.

Квантово-химические расчеты *ab initio* в приближении метода V3LYP/Lanl2MB использовали при анализе реакции дегидрирования изопропанола на медном катализаторе. Использовался программный комплекс Gamess+.

*Катализаторы обработаны в плазме тлеющего разряда в аргоне, водороде и кислороде на химическом факультете МГУ, старшим научным сотрудником Т.В. Ягодовской, которой автор приносит благодарность.

**Данный анализ выполнили в лаборатории рентгенографии РУДН под руководством доцента Н.Н. Лобанова, которому автор приносит благодарность.

* Автор выражает благодарность проф. А.А. Грановскому и проф. К.В. Боженко за предоставленный пакет программ и консультации.

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

Дегидрирование циклогексана на платиновых и медно-платиновых катализаторах.

Дегидрирование циклогексана на платиновых катализаторах.

Реакцию дегидрирования циклогексана изучали на катализаторах состава 0,64мас.%Pt/SiO₂ и 1,0мас.%Pt/SiO₂.

Результаты опытов в проточной системе с использованием хроматографического анализа

Селективность по бензолу во всём температурном интервале протекания реакции (400-600К) составляла 97-99%, наблюдалось незначительное образование пропана. С ростом температуры глубина превращения увеличивалась до 98 %. В таблице 1 приведены значения конверсии циклогексана для исходных образцов катализатора и образцов, обработанных плазмой тлеющего разряда в аргоне и кислороде.

Таблица 1. Температурная зависимость глубины превращения циклогексана при подъеме температуры на исходных образцах катализаторов 0,64 мас.% Pt/SiO₂, 1,0 мас.% Pt/SiO₂ и образцах, обработанных плазмой тлеющего разряда в аргоне и кислороде.

Pt(0.64%)/SiO ₂ - исх.		Pt(0.64%)/SiO ₂ - Ar		Pt(0.64%)/SiO ₂ - O ₂		Pt(1.0%)/SiO ₂ - исх.		Pt(1.0%)/SiO ₂ - Ar		Pt(1.0%)/SiO ₂ - O ₂	
T, K	Y, %	T, K	Y, %	T, K	Y, %	T, K	Y, %	T, K	Y, %	T, K	Y, %
403	46	476	57	488	35	413	85	476	75	398	64
423	49	489	59	512	49	433	86	490	82	434	61
440	54	499	66	531	59	468	87	503	85	470	76
458	54	510	66	544	69	483	90	514	88	493	85
473	60	532	77	555	78	498	92	525	89	520	91
493	72	553	85	564	84	513	96	540	91	536	92
513	81	568	88	574	85	528	96			552	93
533	88	580	89	588	89	548	97			565	94
553	92	590	93	597	89	573	98			597	95
573	94	593	93	609	93						

Глубина превращения C₆H₁₂ после обработки катализатора Pt(1.0%)мас./SiO₂ плазмой ВЧ-Н₂ в диапазоне 400-620К изменялась от 70 до 95%.

На катализаторе состава 0,64 мас.% Pt/SiO₂ после обработки в аргонной плазме выход бензола уменьшился, а после обработок в O₂-плазме практически не изменился. Зависимости выхода бензола от температуры на катализаторе Pt(1.0%)мас./SiO₂ показаны на рис.1(а-г). Видно, что после обработок в Ar-плазме активность изменилась незначительно, после обработок в O₂-плазме несколько увеличивается, а после обработок в ВЧ-Н₂-плазме выход C₆H₆ значительно возрастает. При снижении температуры наблюдался гистерезис "против часовой стрелки", то есть сохранялась величина выхода бензола при более низких температурах (рис.1).

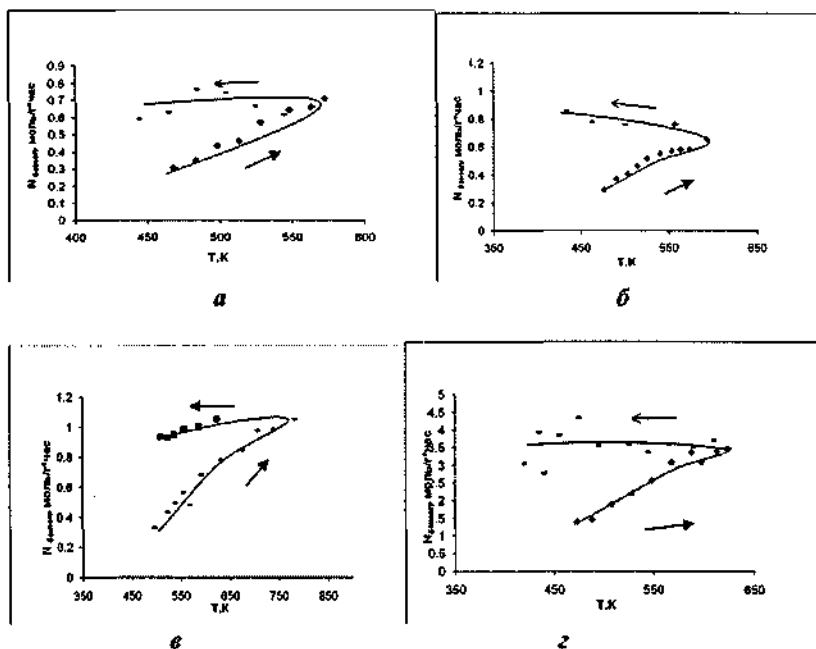


Рисунок 1. Зависимость выхода бензола от температуры на катализаторе *а* -1.0 мас.% Pt/SiO₂– исходный образец; *б*- плазма Ar; *в*- плазма O₂; *г*- ВЧ(H₂)-плазма.

Для количественной оценки гистерезиса было проведено сравнение выхода бензола на восходящей (ветвь нагревания –h1) и нисходящей (ветвь охлаждения-h2) кривых при T=550K для всех образцов. Полученные значения h1, h2, а также отношение h2/h1 представлены в табл.2.

При 550 K наблюдается среднее увеличение выхода бензола за счет гистерезиса приблизительно на 60%. Явление температурного гистерезиса объясняется формированием новых активных центров, содержащих активный углерод, и увеличением их числа.

Таблица 2. Выход бензола на восходящей (нагревание) и нисходящей (охлаждение) ветвях температурной зависимости (моль/г×час) при 550K.

Катализатор	h1(550K)	h2(550K)	h2/h1
Pt(0.64%)/SiO ₂ -исх.	2.4	3.6	1.50
Pt(0.64%)/SiO ₂ -пл. Ag	1.05	1.6	1.52
Pt(0.64%)/SiO ₂ -пл. O ₂	2.1	3.8	1.81
Pt(1.0%)/SiO ₂ -исх.	0.63	0.72	1.14
Pt(1.0%)/SiO ₂ -пл. Ag	0.56	0.96	1.71
Pt(1.0%)/SiO ₂ -пл. O ₂	0.5	1	2.00
Pt(1.0%)/SiO ₂ -пл. ВЧ(H ₂)	3.4	4.8	1.41

Кинетика дегидрирования циклогексана в статических условиях на катализаторе 0.64 мас.% Pt/SiO₂

Начальную скорость реакции W_0 определяли в интервале температур 403-550 К при различных исходных давлениях циклогексана P^0 от 2.5×10^{-2} до 6.2×10^{-2} мм рт. ст. W_0 определяли по зависимости P_{H_2} от времени реакции t (рис.2а), которая описывалась эмпирическим уравнением $P = a \times t^n$. На рис.2б в качестве примера эта зависимость представлена в логарифмических координатах. Скорость реакции $W_0 = dP/dt = an t^{n-1}$; для $t=1$ мин начальная скорость реакции равна $W_0 = a \times n$.

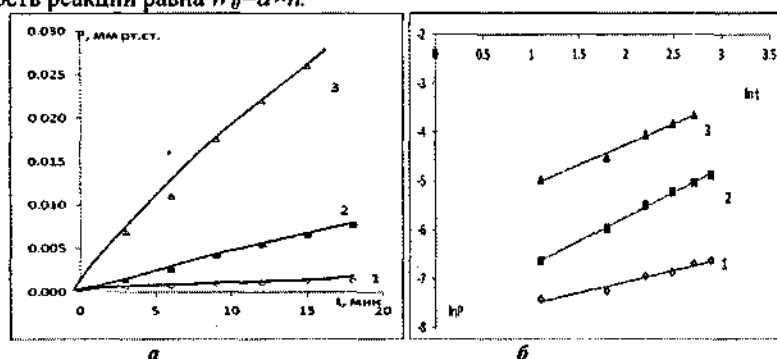


Рисунок 2. а-Зависимости давления водорода от времени в координатах $P(H_2) - t$ для образца 0.64 мас.% Pt/SiO₂ ($P^0(C_6H_{12}) = 2.5 \times 10^{-2}$ мм рт. ст., 1 – T=343К, 2 – 363К, 3 – 383К); б-Те же зависимости в логарифмических координатах.

Зависимость начальной скорости реакции от начального давления циклогексана представляли в виде степенной зависимости $W_0 = k p_0^m$. На рис.3 эта зависимость представлена в логарифмических координатах, из наклона прямых определяли m – порядок реакции по циклогексану. На рис.4 показаны зависимости начальной скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса $\ln W_0 - 1/T$ ($P^0(C_6H_{12}) = 2.4 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.). Из данных зависимостей находили экспериментальные значения энергии активации E_a .

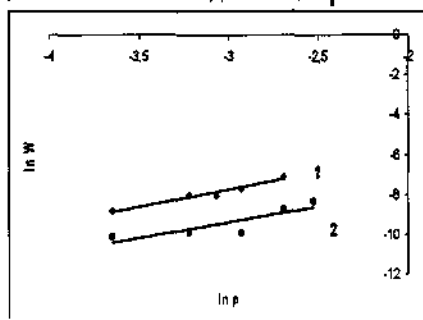


Рисунок 3. Зависимости начальной скорости реакции от начального давления циклогексана в логарифмических координатах: 1- для исходного образца 0.64 мас.% Pt/SiO₂; 2- для образца, обработанного высокочастотной плазмой в водороде (T = 373К).

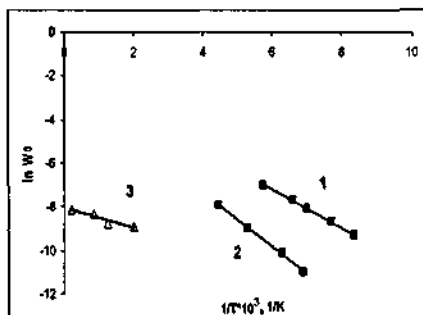


Рисунок 4. Зависимости начальной скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса: 1- для исходного образца $0.64 \text{ мас.}\% \text{ Pt/SiO}_2$; 2- для образца, обработанного высокочастотной плазмой в водороде, 3 – для образца, обработанного плазмой тлеющего разряда в аргоне ($p^0(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 4.0 \times 10^{-2} \text{ мм рт.ст.}$).

В таблице 4 приведены кинетические характеристики реакции.

Таблица 4. Кинетические характеристики реакции дегидрирования циклогексана в бензол на нанесённых платиновых катализаторах.

	Катализатор	m	$k(500\text{K}), \text{мин}^{-1}$	$k_0, \text{мин}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
1	Pt(0,64%)/SiO ₂ -исх.	1.78	23.57	4.85×10^8	70.0
2	Pt(0,64%)/SiO ₂ -ВЧ(H ₂)	1.68	1.08×10^5	1.17×10^{17}	138.2
3	Pt(0,64%)/SiO ₂ -O ₂	1.72	7.2	5.36×10^8	75.40
4	Pt(0,64%)/SiO ₂ -Ar	1.33	4.34×10^{-7}	8.15	33.8

Из таблицы 4 видно, что обработка образца $0.64 \text{ мас.}\% \text{ Pt/SiO}_2$ аргоновой плазмой приводит к снижению предэкспоненты в уравнении Аррениуса k_0 на 8 порядков, в то время как обработка плазмой ВЧ-H₂ увеличивает k_0 реакции на 9 порядков. При этом за счет изменений энергии активации скорость реакции в случае обработки аргоновой плазмой уменьшилась, а в случае ВЧ(H₂)-плазмы, резко возросла. Обработка плазмой тлеющего разряда в кислороде слабо изменяет кинетические характеристики реакции. Найденные значения порядка реакции m лежат в интервале $1 < m < 2$, среднее значение $m = 1.6$.

Анализ состояния поверхности платиновых катализаторов методом РФЭС.

Обзорные спектры были зафиксированы для четырех образцов катализаторов: $1.0 \text{ мас.}\% \text{ Pt/SiO}_2$ -исходный, $0.64 \text{ мас.}\% \text{ Pt/SiO}_2\text{-Ar}$, $0.64 \text{ мас.}\% \text{ Pt/SiO}_2\text{-ВЧ(H}_2\text{)}$ и $0.64 \text{ мас.}\% \text{ Pt/SiO}_2\text{-ВЧ(H}_2\text{)+катализ}$ – образец, обработанный ВЧ(H₂)-плазмой и прошедший каталитические опыты. В поверхностном слое всех образцов обнаружены элементы Pt, Si, O, C. В таблице 5 приведены относительные содержания этих элементов для исследованных катализаторов в атомных % и отношение C/Pt.

Обработка катализатора ВЧ-H₂-плазмой увеличивала долю углерода в поверхностном слое, а обработка аргоновой плазмой, наоборот, несколько уменьшала долю C в сравнении с ВЧ-H₂-плазмой. Снижение доли Pt возможно связано с диффузией атомов металла в объем образца под влиянием плазменной обработки.

Таблица 5. Содержание Pt, Si, O, C на поверхности катализаторов (ат.%)

Образец	Элемент	Pt	C	O	Si	C/Pt
1.0% Pt/SiO ₂ -исх.		4.6	12.6	53.0	29.7	2.7
0.64% Pt/SiO ₂ -Ag пл.		0.4	10.6	56.1	32.9	26.5
0.64% Pt/SiO ₂ -ВЧ-Н ₂ пл.		0.3	19.3	51.0	29.4	64.3
0.64%Pt/SiO ₂ -ВЧ-Н ₂ пл.+катализ		0.3	16.7	51.8	31.2	55.6

Для всех образцов пик Pt 4f разделялся на две компоненты, с энергией связи 72,4 и 75,6 эВ, первая принадлежала нейтральной (нульвалентной) платине Pt⁰_m, а вторая – положительно заряженной платине Pt^{+δ}_n (окисленной). Из табл. 6 видно, что под действием Ag плазмы доля Pt⁰_m растет, а после обработки ВЧ(Н₂)-плазмой уменьшается. После обработки катализатора в ВЧ(Н₂)-плазме и проведения каталитического опыта доля нейтральной формы составляет 66%.

Таблица 6. Доля нейтральной формы платины на катализаторе 0.64% мас. Pt/SiO₂

Pt ⁰ /Pt _γ , мас.%	исходный	ВЧ(Н ₂)	Ag
	63	59	73

Таким образом, на исходном образце присутствуют два типа частиц Pt – нейтральные и положительно заряженные, которые содержат различные по строению и активности центры катализа. Число этих центров пропорционально доле α и (1 – α) каждого типа частиц, поэтому экспериментальное значение энергии активации можно представить в виде усредненного значения

$$E_{\text{эксп}} = \alpha E_{\text{Pt}^0} + (1 - \alpha) \cdot E_{\text{Pt}^{+\delta}} \quad (1)$$

Из табл. 5,6 следует, что $E_{\text{эксп}} = 70.0$ кДж/моль, а доля частиц Pt⁰_m равна α = 0.63. После обработки катализатора ВЧ(Н₂) плазмой энергия активации возрастает до 138.2 кДж/моль и число активных центров также резко увеличивается одновременно с ростом доли частиц Pt^{+δ}_n, поэтому можно считать, что реакция протекает преимущественно на малоактивных центрах, локализованных на частицах указанного типа. При подстановке в формулу (1) $E_{\text{Pt}^{+\delta}} = 138.2$ кДж/моль получаем значение энергии активации реакции, протекающей на нейтральных частицах Pt⁰_m: $E_{\text{Pt}^0} \approx 30$ кДж/моль, что соответствует экспериментальной энергии активации $E_{\text{эксп}} = 33.8$ кДж/моль после обработки катализатора в аргоновой плазме. Происходящее при этом резкое снижение активности (табл. 4) и уменьшение доли углерода (табл. 5) свидетельствуют о том, что оставшийся углерод блокирует активные центры.

Таким образом, обработка ВЧ-Н₂-плазмой обеспечивает протекание реакции на положительно заряженных частицах платины, в состав активных центров входит углерод; плазма тлеющего разряда в Ag блокирует активные центры, реакция протекает на центрах, локализованных на нейтральных частицах платины.

Определение средних размеров частиц платины методом РФА.

Методом рентгенофазового анализа были определены средние размеры частиц следующих образцов катализатора Pt 0.64%мас./SiO₂: исходного, обработанного ВЧ(H₂)-плазмой, обработанного ВЧ(H₂)-плазмой и прошедшего каталитические опыты, а также обработанного плазмой тлеющего разряда в кислороде.

Таблица 7. Зависимость среднего диаметра (D, Å) частиц Pt от плазмохимических обработок.

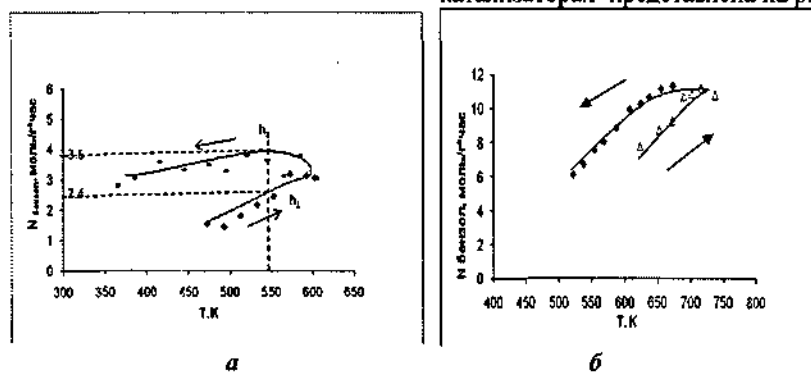
Pt	Исх.	ВЧ(H ₂)-пл.	ВЧ(H ₂)-пл. +катализ	O ₂ -пл.
(111)	100	102	97	85
(200)	96	82	97	84

Из данных табл. 7 следует, что обработка катализатора ВЧ-H₂ плазмой сопровождается перестройкой структуры, а после последующих каталитических опытов строение частицы восстанавливается. Средний диаметр частицы 97 Å. Наблюдаемая асимметрия профилей дифракционных отражений указывала на изменение формы частиц и на более неоднородное распределение частиц Pt по размерам. Плазма тлеющего разряда в кислороде уменьшает диаметр частиц Pt ~ на 15%, что вызывает увеличение общей площади частиц. Поскольку и в проточных, и в статических условиях активность катализатора после обработки кислородной плазмой меняется незначительно, то увеличение общей площади частиц не влияет на активность, а её изменение обусловлено изменением структуры активного центра.

Дегидрирование циклогексана на медно-платиновых катализаторах.

Опыты в проточной системе.

Зависимость выхода бензола от температуры на медно-платиновых катализаторах представлена на рис. 5.



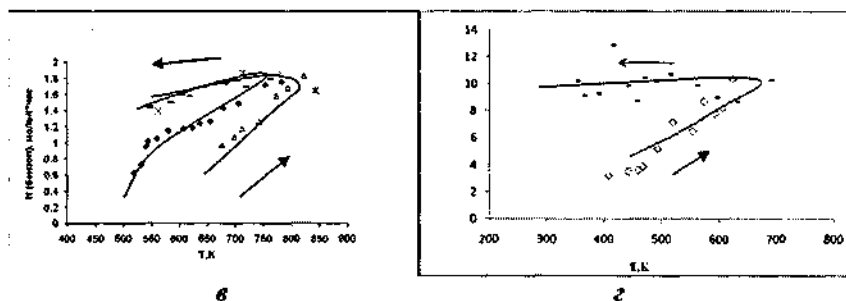


Рисунок 5. Зависимость выхода бензола от температуры на катализаторе а- $Pt(0.64\%)/SiO_2$ –исходный б- $Pt(0.64\%)-Cu(0.096\%)/SiO_2$ –исходный; в- $[Pt(1.0\%)-Cu(0.15\%)]/SiO_2$ –исходный; г- $[Pt(1.0\%)-Cu(0.15\%)]/SiO_2$ – ВЧ(H_2)-плазма.

Сравнивая активность катализаторов, содержащих только платину с активностью платиново-медных образцов, следует отметить, что добавление меди к исходным образцам увеличивает их активность. Обработка медно-платиновых катализаторов плазмой тлеющего разряда в Ar и O_2 снижает их активность, а ВЧ- H_2 -плазмой – резко увеличивает активность.

Кинетика дегидрирования циклогексана в статических условиях на катализаторе $[1.0 \text{ мас.}\% Pt-0.15 \text{ мас.}\% Cu]/SiO_2$

Катализатор $[1.0 \text{ мас.}\% Pt-0.15 \text{ мас.}\% Cu]/SiO_2$ подвергался предварительной обработке плазмой тлеющего разряда в O_2 , Ar и высокочастотной плазмой ВЧ- H_2 .

Опыты в статических условиях проводили в интервале температур от 420 до 650 К и при начальных давлениях $p_{C_6H_{12}}^0$ в интервале от 2×10^{-2} до $6,2 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.

В таблице 8 представлены кинетические характеристики для исходного образца катализатора $(1.0 \text{ мас.}\% Pt-0.15 \text{ мас.}\% Cu)/SiO_2$ и для образцов, обработанных плазмой, а также для исходного образца катализатора $Pt(1.0\%)/SiO_2$.

Таблица 8. Кинетические характеристики реакции дегидрирования циклогексана в бензол на платиновом катализаторе $Pt(1.0\%)/SiO_2$ –исходный образец и на нанесённых медно-платиновых катализаторах.

Катализатор	m	$k(510K), \text{ мин.}^{-1}$	$k_0, \text{ мин.}^{-1}$	$E, \text{ кДж/моль}$
1 $Pt(1.0\%)/SiO_2$ -исх.	1.09	3.13×10^{-5}	2.28×10^{16}	199.6
2 $[Pt(1.0\%)-Cu(0.15\%)]/SiO_2$ -исх.	1.79	1.5×10^{-2}	6.33×10^{12}	142.7
3 $Pt(1.0\%)-Cu(0.15\%)/SiO_2$ -ВЧ(H_2)	1.25	5.8×10^{-4}	2.16×10^8	110.7
4 $Pt(1.0\%)-Cu(0.15\%)/SiO_2$ - O_2	1.57	0.8	4.74×10^{11}	99.2
5 $[Pt(1.0\%)-Cu(0.15\%)]/SiO_2$ - Ar	1.70	6.2×10^{-2}	1.32×10^{12}	122.0

Из таблицы 8 видно, что обработка катализатора в кислородной плазме приводит к некоторому увеличению активности за счёт снижения E_a ; рост активности после обработки катализатора аргоновой плазмой связан с образованием очень большого числа малоактивных центров (двукратное увеличение энергии активации и рост предэкспоненты на 13 порядков). Снижение активности после обработки катализатора плазмой ВЧ(H_2), происходит за счёт уменьшения числа активных центров (~ на 4 порядка), энергия активации которых – 110,7 кДж/моль близка к значению 99,2 кДж/моль – E_a на образце, обработанном плазмой O_2 .

Сравнение результатов опытов в проточных и статических условиях показало следующее: а) введение меди повышает активность катализаторов по сравнению с исходным платиновым; б) действие плазмы тлеющего разряда в O_2 и Ag в проточных условиях снижает активность катализатора, а в статических – увеличивает; в) ВЧ(H_2) –плазма в проточных условиях увеличивает активность катализатора, а в статических уменьшает. Это объясняется увеличением доли углерода в поверхностном слое медно-платиновых катализаторов (Табл.9), влияние которого на начальную скорость реакции W_0 в меньшей степени проявляется при протекании реакции в вакуумных условиях, и в большей степени – в проточных условиях.

В отсутствие меди (табл.8) на поверхности реализуется первый порядок реакции, а в присутствии меди порядок реакции близок к 2; в последнем случае можно утверждать, что лимитирующая стадия – это бимолекулярный акт на поверхности катализатора. Значения порядков реакции после обработки катализатора всеми типами плазмы лежит в интервале от 1 до 2, что также указывает на бимолекулярность лимитирующей стадии.

Анализ состояния поверхности медно-платиновых катализаторов методом РФЭС.

Обзорные спектры РФЭС зарегистрированы для следующих образцов катализатора (1.0 мас.% Pt-0.15мас.%Cu)/SiO₂: исходного, обработанного плазмой O_2 , обработанного плазмой Ag и обработанного ВЧ(H_2)-плазмой. В табл.9 приведено сравнение относительного содержания элементов на поверхности платинового и медно-платинового катализаторов в атомных процентах.

Таблица 9. Содержание элементов в ат.% и доля нейтральной платины.

катализатор	Pt	C	O	Si	Pt_m^0/Pt_T
1.0% _{мас} Pt/SiO ₂	4.6	12.6	53.6	29.7	0.63
(1.0% _{мас} Pt-0.15% _{мас} Cu)/SiO ₂	0.68	19.9	53.0	27.7	0.49

Из таблицы 9 видно, что в присутствии меди доля Pt_m^0 увеличивается, общее снижение доли Pt обусловлено увеличением доли углерода. Присутствие меди влияет на содержание активного углерода, входящего в состав активных центров, а также того углерода, который блокируют эти центры. В присутствии Cu доля положительно поляризованных частиц увеличивается с 0,37 до 0,51 по сравнению с катализатором (Pt 1% мас./SiO₂) и не изменяется после обработки

в плазме всех типов. Влияние плазмохимических обработок на активность медно-платиновых катализаторов объяснено изменением доли активного углерода в активных центрах и углерода, блокирующего эти центры.

Анализ состояния частиц медноплатинового катализатора методом РФА.

В таблице 10 представлены значения структурных характеристик частиц Pt: диаметра – D , микронапряжения в частицах ε , а также площади поверхности образцов, рассчитанные по формуле $S=6m/\rho_{мет} \cdot D$.

Таблица 10. Структурные характеристики медно – платиновых катализаторов.

Параметры	Pt1% /SiO ₂	Pt(1%-Cu0.15%)/SiO ₂			
		Плазма			
		Исх.	Ar	O ₂	ВЧ(H ₂)
$D, \text{Å}$	86,5	64,5	123,1	131,2	126,4
$\varepsilon \cdot 10^4$	6,44	9,72	8,01	19,9	24,8
$S, \text{см}^2 \times 10^{-4}$	9.9	13.1	4.9	5.2	4.8

Обработка медно-платинового катализатора всеми видами плазмы сопровождается двукратным увеличением среднего диаметра частиц. Микронапряжение ε увеличивается в ряду: Ar-плазма → O₂-плазма → ВЧ(H₂)-плазма.

Таким образом, при введении меди на поверхности катализатора образуются каталитически активные центры, преимущественно содержащие адатомы меди $\text{Cu}^{+5}/\text{Pt}_m^0$, в состав которых входит активная форма углерода; образование дополнительных дефектов при плазмохимических обработках отражается в виде роста микронапряжения в частицах Pt.

Десорбция водорода с поверхности платиновых и медно-платиновых катализаторов.

Определение энергии связи H-Pt

В качестве объектов исследования использовали катализаторы состава Pt(1%)мас/SiO₂ и [Pt(1%)мас.-Cu(0.15%)мас.]/SiO₂.

В табл.11 приведены значения среднего диаметра частиц (D), микронапряжения (ε) и параметры решетки Pt, полученные для обоих образцов катализатора.

Уменьшение диаметра частиц и постоянной решетки можно объяснить частичным внедрением атомов меди в объем решетки платины, которое сопровождается ростом микронапряжения.

Таблица 11. Средние значения диаметра частиц Pt (D), постоянной решетки (a) и микронапряжение в частицах (ε) платинового и медноплатинового катализаторов.

Параметры	$D, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$\varepsilon \times 10^4$
Pt(1%)мас/SiO ₂	86,5	3,921	6,4
[Pt(1%)мас.-Cu(0.15%)мас.]/SiO ₂	64,5	3,904	9,7

Увеличение ε способствует образованию дополнительных структурных дефектов. Уменьшение D приводит к увеличению общей поверхности металлических частиц.

Кинетические параметры десорбции определяли до и после обработок образцов данного катализатора плазмой тлеющего разряда в кислороде, аргоне и безэлектродной плазмой в водороде.

В табл.12 приведены значения энергий активации десорбции $E_{дес.}$, предэкспонент k_0 , отнесенных к единице массы образца, а также навески образцов.

Таблица 12. Параметры кинетики десорбции H_2 с поверхности медного и медно-платиновых катализаторов $E_{дес.}$, k_0 , m в зависимости от типа плазмохимической обработки.

	Pt(1.0%) /SiO ₂	Pt(1.0%)- Cu(0.15%) /SiO ₂	Pt(1.0%)- Cu(0.15%) /SiO ₂ -Ar	Pt(1.0%) - Cu(0.15%) /SiO ₂ -O ₂	Pt(1.0%) - Cu(0.15%) /SiO ₂ -BЧ(H ₂)
$E_{дес.}$, кДж/моль	23.0	89.4	23.0	-27,2	-56,0
m , г	0,305	0,303	0,220	0,244	0,245
k_0/m , г·мин ⁻¹	$4,19 \times 10^{11}$	$2,57 \times 10^{25}$	$2,94 \times 10^{17}$	$6,56 \times 10^{14}$	$7,27 \times 10^{11}$

Значения $E_{дес.}$ позволяют оценить энергии связи атома Н с поверхностными атомами платины (Pt₂-Н) (Табл.12) по формуле:

$E_{Pt-H} = 1/2(E_{дес.} + E_{Н-Н})$, где $E_{Н-Н} = 436$ кДж/моль – энергия разрыва связи в молекуле H_2 [1].

Из данных таблиц 11,12 следует, что введение меди увеличивает прочность связи атома водорода с поверхностью металла, а действие плазмохимических обработок ослабляет эту связь. Все виды плазмы уменьшают число адсорбционных центров, так как значение предэкспоненты k_0 после обработок снижается. Добавление меди к платиновому катализатору увеличивает число центров адсорбции.

Таблица 13. Значения энергии связи атома водорода с металлом E_{Pt-H} .

	Pt(1.0%)/ SiO ₂	Pt(1.0%)- Cu(0.15%)/ SiO ₂	Pt(1.0%)- Cu(0.15%)/ SiO ₂ -Ar	Pt(1.0%) - Cu(0.15%)/ SiO ₂ -O ₂	Pt(1.0%) - Cu(0.15%)/ SiO ₂ -BЧ(H ₂)
E_{Pt-H} , кДж/моль	229.5	262.5	229.5	204.4	190.2

Рост энергии связи Pt-H в присутствии меди объясняется тем, что при контакте атома Cu с частицей платины, за счет различия потенциалов ионизации атом меди приобретает положительный заряд, и в окрестностях атома Cu⁺ на поверхности платины увеличивается поверхностная электронная плотность, что, в свою очередь, приводит к росту адсорбционного потенциала[2].

Дегидрирование изопропанола на катализаторе Cu 5% мас. /SiO₂

Опыты в проточной системе

Опыты в проточной установке проводили в интервале от 400 до 670 К до и после обработки в плазме тлеющего разряда в Ar. Во всех случаях в состав реакционной смеси входили изопропанол, ацетон, водород и небольшое количество продуктов крекинга при температуре выше 600К.

При температуре ниже 600К обработка катализатора плазмой тлеющего разряда в аргоне увеличивала выход ацетона, а в интервале 600-670К активность выход ацетона уменьшался.

Кинетика дегидрирования изопропанола на катализаторе Cu 5%мас./SiO₂

Опыты проводили в интервале температур от 370 до 600 К и при начальных давлениях P⁰_(C₃H₇OH) в интервале от 2 × 10⁻² до 6,2 × 10⁻² мм рт. ст.

Таблица 14. Влияние плазмохимических обработок катализатора Cu5% масс./SiO₂ на средние диаметры частиц *D*, величины микронапряжения ϵ и кинетические параметры реакции дегидрирования изопропанола

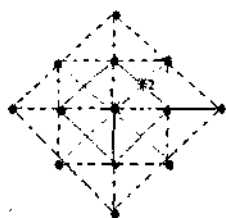
Состояние	Исходное	Плазма в O ₂	Плазма в Ar
<i>D</i> , нм	22	39	31
ϵ 10 ⁴	82	73	162
<i>E</i> , кДж/моль	32,7	79,8	71,0
<i>k</i> ₀ , мин ⁻¹	66,7	9,8 × 10 ⁷	9,6 × 10 ⁶
<i>k</i> ₅₀₀ , мин ⁻¹	0,025	0,42	0,40
<i>m</i>	0,82	0,84	1,48

Обработка катализатора обоими типами плазмы (Табл.14) приводит к росту каталитической активности. Во всех случаях *E_a* увеличивается при одновременном росте предэкспоненты, что указывает на возрастание числа активных центров на поверхности при снижении их средней активности. Рост ϵ после обработки в аргонной плазме указывает на увеличение числа дефектов на поверхности металла. Наблюдаемое изменение порядка реакции *m* под влиянием обработки в Ar-плазме указывает на изменения стадийной схемы реакции

Можно предположить, что после плазмохимических обработок в состав активных центров медного катализатора входит активный углерод.

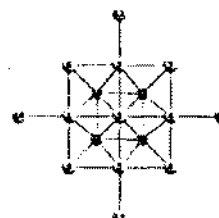
Результаты квантово-химических расчётов

Ранее из экспериментальных данных предполагалось, что в состав активного центра входит атом водорода. Можно было также предположить, что увеличение числа активных центров после обработок в плазме Ar и O₂ (Табл.14) связано с образованием дефектов поверхности. Для проверки этих предположений были проведены квантово – химические расчеты, выполненные в приближении B3LYP/LANL2MB. Поверхность меди (грань 001) моделировалась кластером Cu₁₃ (рис.6), содержащим 13 атомов меди, лежащих в одной плоскости



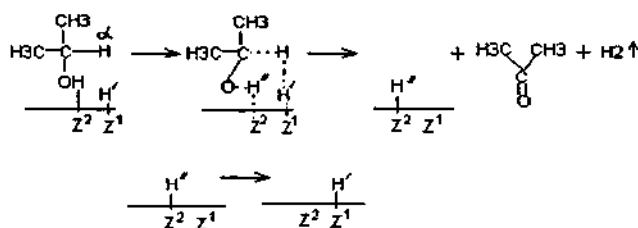
← Рисунок 6. Кластер Cu_{13}
(грань001).

Рисунок 7. → Кластер Cu_{17}
(грань001).



Анализ возможности участия данного комплекса в реакции образования ацетона и молекулярного водорода предполагает следующую схему с участием атома водорода на поверхности меди: менее прочно связанный атом Н в гидроксильной группе взаимодействует с позицией 2, отрывается от молекулы и локализуется на этом центре H'' . Атом Н у третичного углеродного атома взаимодействует с атомом H' , который менее прочно связан с центром 1, при этом образуется молекула H_2 и молекула ацетона, удаляющиеся в газовую фазу. Результирующий тепловой эффект экзотермический $Q \approx 16.3$ ккал/моль. Переход атома водорода из положения 2 положение 1 в процессе поверхностной диффузии $\text{H}'' \rightarrow \text{H}'$ приводит к регенерации активного центра (Рис.10). В отсутствие атома H' расчет дает эндотермический тепловой эффект, что менее вероятно.

Рисунок 8. Схема реакции дегидрирования изопропанола на медном катализаторе.



Для оценки роли структурных дефектов определили энергию связи атома Н в различных положениях с медным кластером, содержащим дополнительные атомы Си на поверхности и вакансии. Расчеты на кластере Cu_{17} (Рис.7) показали, что реализуется 15 различных состояний, отличающихся по энергии связи $E_{\text{Me-H}}$. Их можно разделить на 3 группы: 1.-адсорбция атома Н на бездефектной поверхности, среднее значение $\hat{E}_{\text{Me-H}} = 70$ ккал/моль, 2.-поверхность с одним атомом меди на плоскости $\hat{E}_{\text{Me-H}} = 44$ ккал/моль, 3.-поверхность, содержащая вакансии $\hat{E}_{\text{Me-H}} = 47$ ккал/моль. При сравнении с данными эксперимента можно заключить, что на реальной поверхности находились дефекты, относящиеся ко второй и третьей группе, поскольку разность рассчитанных значений энергии связи $E_{\text{Me-H}}$ при различных локализациях атома Н относительно дефекта составляла 13-54 кДж/моль; это согласуется с разностью значений энергии активации реакции 38 и 47 кДж/моль (см. табл.14).

Адсорбция изопропанола на катализаторе Cu 20%мас./SiO₂

Изотермы адсорбции измеряли в интервале 273-303К.

Навески всех образцов =0.2 г. Оценка общей площади поверхности частиц металла по формуле $S=6n/\rho_{мет} \cdot D$, где $\rho_{мет}$ – плотность металла, даёт значения $S=(3+6) \times 10^4 \text{ см}^2$.

Определение изотерм методом натекания через капилляр показало, что первое и последующее натекание изопропанола не совпадают. По расхождению изотерм полученных в первом и втором натекании оценивали долю индуцированной или прочной адсорбции по формуле:

$$\beta = \frac{N_2 - N_1}{N_1}, \quad (2)$$

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

Таблица 15. Значения коэффициента β для всех образцов при разных температурах.

Образцы	Cu20% /SiO ₂	Cu20%/SiO ₂ -Ar пл.	Cu20%/SiO ₂ -H ₂ пл.	Cu20%/SiO ₂ -O ₂ пл.
273 К	6,34	-31,2	-16,6	13,27
283 К	32,3	-7,37	-72,77	16,37
293 К	-36,39	-28,4	6	15,5
303 К	79,9	-12,4	18,2	15,3

На образце, обработанном в кислородной плазме тлеющего разряда, наблюдается индуцированная адсорбция [2] (Табл.15), а на образце, обработанном аргоновой плазмой тлеющего разряда, проявляется только прочная адсорбция. На всех остальных образцах в зависимости от температуры проявлялась как прочная, так и индуцированная адсорбция. Из изотерм адсорбции определена степень покрытия меди молекулами изопропанола: $\theta = 0.001-0.005$.

Оценка термодинамических характеристик адсорбции.

На рис.9 в качестве примера приведены изостеры адсорбции для исходного образца при различных значениях адсорбции.

Из наклонов прямых определяли изостерическую теплоту адсорбции (q_s).

Для всех образцов при различных значениях $N_{адс}$ были построены зависимости $\ln P - \ln T$, из наклона которых была найдена разность между энтропией газа и избыточной энтропией адсорбционного слоя, $\Delta S^0 = \hat{S}_g - \hat{S}_s^0$, которая характеризует уменьшение числа степеней свободы движения молекул при адсорбции.

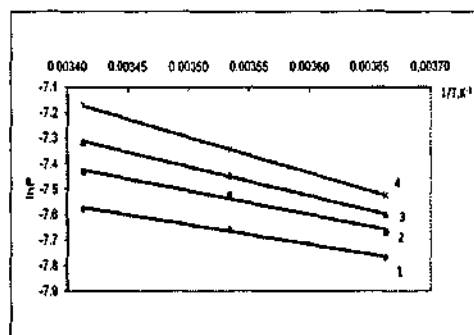


Рисунок 9. Изотермы для образца $\text{Cu}20\%_{\text{мас}}/\text{SiO}_2$ при различных $N_{\text{адс}}$: 1 - 6×10^{16} молекул, 2 - $6,5 \times 10^{16}$ молекул, 3 - 7×10^{16} молекул, 4 - $7,5 \times 10^{16}$ молекул.

Наблюдалось увеличение $q_{\text{ад}}$ и $\Delta \hat{S}$ с ростом количества адсорбированного вещества. Из сравнения усредненных значений изостерических теплот адсорбции видно, что наименьшая теплота адсорбции изопропанола обнаружена для исходного образца. В четыре раза увеличивается изостерическая теплота адсорбции после обработки образца в аргоновой плазме тлеющего разряда. В 2.5 раза возрастает $q_{\text{ад}}$ после обработки плазмой тлеющего разряда в водороде и в 3.3 после обработки в кислородной плазме.

Таблица 16. Значение термодинамических адсорбционных характеристик для всех образцов катализаторов.

Образцы	$\text{Cu}20\%/\text{SiO}_2$	$\text{Cu}20\%/\text{SiO}_2 - \text{Ar}$ пл.	$\text{Cu}20\%/\text{SiO}_2 - \text{H}_2$ пл.	$\text{Cu}20\%/\text{SiO}_2 - \text{O}_2$ пл.
$q_{\text{ад}}$ среднее, Ккал/моль	2.1	8.0	5.4	7.3
$\Delta S^0 \text{ max}$, э.е	9.9	31.3	22.2	31.2

Из сопоставления величин ΔS^0 можно сделать вывод о том, что обработка образцов в плазме резко уменьшает поверхностную подвижность адсорбированного изопропанола. Для исходного образца ($\text{Cu}20\%_{\text{мас}}/\text{SiO}_2$) судя по значениям ΔS^0 характерна делокализованная адсорбция. Можно предположить, что увеличение изостерической теплоты адсорбции после плазмохимических обработок может быть причиной увеличения константы скорости реакции.

Модельное уравнение изотермы адсорбции.

В работе [2] предложено уравнение изотермы индуцированной адсорбции для малых степеней заполнения поверхности ($\theta < 0.1-0.15$), которое было выведено с учетом изменения поверхностной электронной плотности металла с ростом θ : $\text{Ln}N = A' - D_2 \theta / \text{rр}$ (3)

На всех образцах $\text{Cu}20\%_{\text{мас}}/\text{SiO}_2$, при всех температурах наблюдалось спрямление изотерм в координатах $\ln(N/P)$ -P. До значения 2×10^{-4} мм рт. ст. наклон этой зависимости - положительный, а при более высоких значениях равновесного давления - отрицательный. Из наклона этих прямых определяли параметр D по формуле:

$$D = B_{12} \times (B_0/B_{11}) \times (C/RT) \quad (4), \text{ где}$$

C, B_0 - константы, B_{11} - вириальный коэффициент взаимодействия электронов на поверхности металла друг с другом, B_{12} - вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие «частица адсорбата (атом или молекула) - электрон».

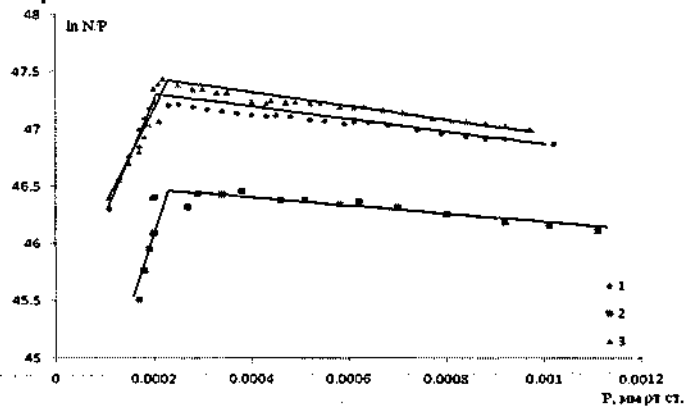


Рисунок 10. Адсорбция изопропанола на образцах в координатах $\ln(N/P)$ -P при температуре 283K.

1- $\text{Cu}20\%_{\text{мас}}/\text{SiO}_2$ -пл. Ar, 2- $\text{Cu}20\%_{\text{мас}}/\text{SiO}_2$ -пл. H_2 , 3- $\text{Cu}20\%_{\text{мас}}/\text{SiO}_2$ -пл. O_2

Таблица 18. Значение коэффициента D (мм рт.ст.)⁻¹ для различных образцов при температуре 283K

Образцы	$\text{Cu}20\%_{\text{мас}}/\text{SiO}_2$	$\text{Cu}20\%_{\text{мас}}/\text{SiO}_2$ -Ar пл.	$\text{Cu}20\%_{\text{мас}}/\text{SiO}_2$ - H_2 пл.	$\text{Cu}20\%_{\text{мас}}/\text{SiO}_2$ - O_2 пл.
$D > 0$, (мм рт.ст.) ⁻¹	6500	9375	26364	13636
$D < 0$, (мм рт.ст.) ⁻¹	-319	-481	-333	-658

При самых низких значениях давления $D > 0$, это означает, что адсорбированные молекулы приобретают нейтральный или положительный заряд. При давлении выше 2×10^{-4} мм рт. ст. $D < 0$, и заряд адсорбированной частицы отрицательный.

Таким образом, можно считать, что обратимая адсорбция происходит на двух типах центров, различающихся по характеру поляризации адсорбированных молекул изопропанола.

Выводы

1. Изучена реакция дегидрирования циклогексана на платиновых катализаторах Pt 0.64%мас./SiO₂ и Pt 1.0%мас./SiO₂. Установлено, что предварительная обработка катализаторов высокочастотной плазмой в водороде (ВЧ-Н₂) многократно увеличивает активность катализаторов за счет увеличения числа активных центров. Обработка катализаторов плазмой тлеющего разряда в O₂ и Ag снижала активность.
2. Обнаружено, что диаметр частиц платины (~10нм) не изменяется после обработки платинового катализатора ВЧ-Н₂-плазмой и в реакции преобладает участие центров, в состав которых входят частицы Pt_n^{+δ}, а после обработки в кислородной плазме средний размер частиц снижается до 8.5 нм. После обработки катализатора аргоновой плазмой преобладают центры, содержащие Pt_m⁰. В состав обоих типов центров входит активный углерод.
3. Установлено, что активность медно-платинового катализатора (Pt1%-Cu 0.15%)мас./SiO₂ в реакции дегидрирования C₆H₁₂ существенно увеличилась после добавления меди в сравнении с исходным 1%-ным образцом. Плазма тлеющего разряда в Ag увеличивала активность катализатора за счёт роста числа активных центров, а обработка плазмой O₂ и ВЧ-Н₂ снижали активность.
4. Установлено, что диаметр частиц металла в медно-платиновом катализаторе уменьшается на 34 % при добавлении меди к платине, а после обработок в плазмах O₂, Ag и ВЧ-Н₂ увеличивается ~ в 2 раза. Микронапряжение в частицах металла в присутствии меди увеличивалось в полтора раза, а после обработок O₂-плазмой и ВЧ-Н₂ – плазмой – в 3-4 раза. В присутствии меди доля частиц Pt_n^{+δ} увеличилась; формировались центры, в состав которых входили: Pt⁰, Cu^{+δ}, углерод, а также центры "Pt^{+δ}-углерод". Медь в составе катализатора стимулировала образование активного углерода.
5. Изучено влияние плазмохимических обработок на кинетику десорбции водорода с поверхности медно-платинового катализатора. Обнаружено уменьшение энергии связи "атом Н – атом Pt"; это объясняется увеличением микронапряжения в частицах Pt.
6. Изучена реакция дегидрирования изопропанола на катализаторе Cu5%мас./SiO₂. Предварительная обработка катализатора плазмой тлеющего разряда в O₂ и Ag увеличивала активность катализатора за счёт увеличения числа активных центров. Указанные изменения связаны с увеличением диаметра частиц металла, изменением состава поверхности катализаторов, а в случае аргоновой плазмы – с резким увеличением микронапряжения в частицах металла.

7. Результаты квантово-химических расчётов *ab initio* методом B3LYP со стандартным базисом Lanl2MB с использованием кластеров меди Cu₁₃ и Cu₁₇, моделирующих грань (001), показали, что в состав активного центра входит атом Н. Аналогичные расчёты, в которых имитировалась дефектная поверхность меди (одиночные атомы Cu на поверхности или вакансии), показали, что разность рассчитанных значений энергии связи E_{Me-H} при различных локализациях атома Н относительно дефекта составляла 13-54 кДж/моль; это согласуется с разностью значений энергии активации реакции 38 и 47 кДж/моль.
8. Изучена адсорбция изопропанола на образце Cu20%мас./SiO₂ в интервале 273-303 К. Определены изостерические теплоты адсорбции и энтропии адсорбции. Обнаружено увеличение изостерических теплот адсорбции после обработок катализатора в плазмах тлеющего разряда в Ar, O₂, и H₂.
9. Изотермы адсорбции изопропанола на Cu20%мас./SiO₂ описывались модельным уравнением индуцированной адсорбции, из анализа изотерм следует, что при низких значениях равновесного давления (до 2×10⁻⁴ мм рт. ст.) адсорбированная молекула спирта имеет положительный заряд, а при более высоких – отрицательный заряд.

Цитируемая литература:

1. Wedler G.//Chemisorption. An Experimental Approach, Butterworths.1976.London-Boston & Co. Publ. P.249.
2. Ягодковский В. Д., Рэй С. К. Об изменении электронного состояния поверхности металла при адсорбции// Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

СТАТЬИ

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

2. Галимова Н.А., Лобанов Н.Н., Псху З.В., Платонов Е.А., Третьякова М.С., Ягодковский В.Д. Влияние плазмохимической обработки платинового катализатора на дисперсность металлической фазы и его каталитическую активность// Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 394-396.

3. Галимова Н.А., Псху З.В., Наумкин А.В., Волков И.О., Ягодковская Т.В., Платонов Е.А., Ягодковский В.Д. Дегидрирование циклогексана на медноплатиновом катализаторе//Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 11. С. 2093-2097.

4. Ягодковский В.Д., Лобанов Н.Н., Братчикова И.Г., Галимова Н.А., Платонов Е.А., Еремина О.В. Зависимость адсорбционных и каталитических свойств медноплатинового катализатора от структуры частиц металла и состава его поверхности// Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 10. С. 1828-1833

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

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

6. Галимова Н.А., Кифяк Р.А., Беляева К.С., Псху З.В., Ягодковская Т.В. Влияние плазмохимических обработок платиновых катализаторов на их активность в реакции дегидрирования циклогексана//XLIV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии. Тезисы докладов. Секция химии. М.: Изд-во РУДН, 2002. С.92

7. Галимова Н.А., Псху З.В., Лобанов Н.Н., Наумкин А.В., Ягодковская Т.В., Третьякова М.С. Анализ методами РФЭС и РФА влияния плазмохимических обработок платинового катализатора на его активность в реакции дегидрирования C_6H_{12} . //XLV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии. Тезисы докладов. Секция химии. М.: Изд-во РУДН, 2009, С.153.

8. Платонов Е.А., Галимова Н. А., Псху З.В., Ягодковский В.Д. Кинетика дегидрирования циклогексана на медно-платиновом катализаторе. //XLV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии. Тезисы докладов. Секция химии. М.: Изд-во РУДН, 2009, С.154.

9. Платонов Е.А., Галимова Н. А., Псху З.В., Ягодковский В.Д. Кинетика дегидрирования изопропанола на медном катализаторе. //XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии. Тезисы докладов. Секция химии. М.: Изд-во РУДН, 2010, С.176-177.

10. В.Д. Ягодковский, Н.А. Галимова, И.Г. Братчикова, Н.Н. Лобанов Влияние модифицирования поверхности платины введением меди плазмохимическими обработками на энергию связи $H-Pt$. //IV Всероссийский симпозиум "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности" Москва-Клязьма, 2010, С.192

11. Галимова Н. А., Платонов Е.А., Псху З.В., Ягодковский В.Д. О механизме дегидрирования изопропанола на медных катализаторах. //Успехи синтеза и комплексообразования. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной Международному году химии. М.: Изд-во РУДН, 2011, С.327.

12. Псху З.В., Братчикова И.Г., Галимова Н. А., Горчакова А.А. Адсорбция изопропанола на модифицированном медном адсорбенте. //Успехи синтеза и комплексообразования. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной Международному году химии. М.: Изд-во РУДН, 2011, С.334.

Галимова Наталья Андреевна

“Влияние плазмохимических обработок поверхности платиновых, медно-платиновых и медных катализаторов на их каталитические и адсорбционные свойства”

Изучено влияние плазмохимических обработок платинового, медно-платинового и медного катализаторов, нанесённых на силикагель на их активность в реакции дегидрирования циклогексана (0.64%мас.Pt /SiO₂ , 1.0%мас./Pt SiO₂, [1.0%мас.Pt -0.15%мас.Cu]/SiO₂), и дегидрирования изопропанола (Cu 5%мас./SiO₂). Использовалась плазма тлеющего разряда в O₂, Ar и H₂, а также высокочастотная плазма в H₂ (ВЧ-H₂). Состав поверхности катализаторов определяли с помощью метода РФЭС, а диаметр частиц металла и микронапряжение в них с помощью РФА. Было установлено увеличение активности платиновых и медно-платиновых катализаторов после обработок в ВЧ-H₂-плазме, а медного катализатора – после обработки в плазме тлеющего разряда O₂, Ar и H₂. Изменения активности катализаторов связаны с изменением состава активных центров, изменением диаметра частиц металла и микронапряжения в них, происходящим под действием плазмы. Теплота адсорбции изопропанола на катализаторе Cu 20%мас./SiO₂ увеличивалась после обработки плазмой тлеющего разряда в O₂, H₂, Ar.

Galimova Natalia Andreevna

“Influence of plasmachemical treatment of surface platinum, copper and platinum-copper catalysts on their catalytic and adsorptive properties”

It was studied the influence of plasma chemical treatment of platinum, copper-platinum and copper catalysts deposited on silica gel on their dehydrogenating activity for cyclohexane (0.64%wt.Pt /SiO₂ , 1.0%wt./Pt SiO₂, [1.0%wt.Pt -0.15%wt.Cu]/SiO₂), and dehydrogenating activity for isopropanol (Cu 5%wt./SiO₂). It was used glow discharge in O₂, Ar and high-frequency plasma in H₂ (HF-H₂). The composition of the catalysts surface was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy; the diameters of metallic particles and micro strain in its was determined by X-ray phase analysis. It was found that activity of platinum and copper-platinum catalysts were increased after its treatment by HF-H₂-plasma. Copper catalyst activity was rised after treatment of glow discharge in O₂, Ar and H₂. The catalyst activity changes were connected with changes of the composition and structure of the activity centers. Heat adsorption of isopropanol on the copper catalyst increased after treatment by plasma of the glow discharge plasma in O₂, H₂, Ar.

Подписано в печать: 21.12.2011

Объем: 1 усл.п.л.

Тираж: 100 экз. Заказ №732

Отпечатано в типографии «Реглет»

119526, г. Москва, Ленинградский пр-к, д.74, корп.1

(495) 790-47-77; www.reglet.ru

12 - 1306

2012A

1306