

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«*In situ* исследование автоколебаний в реакции окисления метана на палладии методом рентгеновской дифракции»

Сараев Андрей Александрович, Винокуров Захар Сергеевич

Введение

Исследование реакций парциального и полного окисления метана привело к обнаружению того факта, что при некоторых условиях возможны ситуации, когда наблюдаются осцилляции скоростей этих реакций, а также температуры катализатора. Впервые автоколебания при окислении метана были обнаружены в 1994 году группой Кёнига [1] на нанесенных палладиевых катализаторах. На сегодняшний день среди каталитических систем, на которых наблюдалось протекание реакции окисления метана в осциллирующем режиме, можно выделить четыре группы катализаторов: палладиевые, никелевые, кобальтовые и родий-рутениевые катализаторы.

Особый интерес вызывают автоколебания, наблюдаемые при окислении метана на катализаторах на основе палладия [2-5]. Осцилляции наблюдаются при атмосферном давлении в температурном диапазоне 350-600°C в условиях дефицита кислорода. Следует отметить, что несмотря на многочисленные исследования, механизм возникновения осцилляций при окислении метана на палладиевых катализаторах до сих пор остается до конца не ясным. Авторы процитированных выше работ придерживаются мнения, что причиной возникновения автоколебаний является переход палладия из окисленного состояния в металлическое и обратно. Однако до сих пор главным дискуссионным вопросом является состояние активного компонента в период высокой и низкой активности катализатора. Некоторые авторы придерживаются мнения, что в период высокой активности поверхность катализатора покрыта оксидом палладия [2,3,5]. При этом они опирались на работу Фаррато [6], в которой методом термогравиметрического анализа исследовалась каталитическая активность катализатора PdO/Al₂O₃ и был сделан вывод, что при температурах выше 500°C полное окисление метана происходит только на оксиде палладия, в то время как металлический палладий неактивен в этой реакции. Проведённое Габашом исследование по изучению активного компонента в реакции окисления метана на палладиевом катализаторе показало, что в зависимости от температуры активным компонентом может быть и оксид палладия, и металл [7]. Жанг с соавторами придерживается мнения, что в период высокой активности поверхность покрыта палладием в металлическом состоянии [4].

Как видно, в научном сообществе нет единого мнения о состоянии поверхности в период высокой и низкой активности катализатора. Прямую информацию по данному вопросу можно получить, проведя *in situ* исследования реакции окисления метана непосредственно в ходе автоколебаний. Действительно, исследование реакций в режиме автоколебаний позволяет в ходе одного эксперимента анализировать состав поверхности катализатора в различных состояниях, соответствующих как высокой, так и низкой скорости реакции. Кроме того, изучение реакций в режиме автоколебаний дает возможность изучать процессы, сопровождающие обратимые переходы системы между состояниями с высокой и низкой активностью.

Целью данной работы является изучение механизма возникновения осцилляций в реакции окисления метана на палладии. Исследования будут проведены при совместном использовании методов рентгеновской дифракции (РД) и масс-спектрометрии в режиме *in situ*, т.е. непосредственно в условиях протекания автоколебаний. Метод РД позволяет получать информацию о фазовом составе приповерхностных слоев катализатора, метод масс-спектрометрии – проводить анализ продуктов и реагентов в газовой фазе. Совместное применение методов РД и масс-спектрометрии *in situ* дает возможность в рамках одного эксперимента определять корреляции между фазовым составом катализатора и его каталитическими свойствами в активный и неактивный период реакции. Следует отметить, что в силу малого периода автоколебаний (100-400 секунд), наблюдаемых при окислении метана, использование традиционных рентгеновских дифрактометров, оснащенных лабораторными источниками рентгеновского излучения, невозможно, т.к. для записи рентгенограмм с хорошим соотношением сигнал/шум требуется время, существенно большее периода осцилляций. В связи с этим для проведения экспериментов решено использовать синхротронное излучение (СИ), обладающие намного более высокой яркостью, что дает возможность обеспечить необходимое временное разрешение при записи рентгенограмм. Эксперименты планируется провести на станции «Прецизионная дифрактометрия» накопительного кольца ВЭПП-3 «Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения» (ИЯФ СО РАН).

Основные задачи

(1) установление взаимосвязи между состоянием поверхности катализатора и его активностью в реакциях полного и парциального окисления метана.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

(1) исследование окисления метана на палладиевой фольге в проточной экспериментальной установке при варьировании соотношения метан-кислород, температуры газа и скорости потока реакционной смеси;

(2) в рамках данной работы планируется изготовить РД высокотемпературную камеру-реактор для проведения исследований в восстановительной и окислительной атмосферах;

(3) *in situ* исследование методами РД и масс-спектрометрии окисления метана на палладии в условиях протекания автоколебаний при различной температуре реакционной смеси;

(3) на основании полученных результатов и имеющихся литературных данных будет предложен детальный механизм возникновения автоколебаний при окислении метана на палладиевых катализаторах.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Авторы заявки имеют необходимый опыт работы на станции «Прецизионная дифрактометрия», ранее ими изучалась реакция окисления метана на никеле в режиме автоколебаний, результаты представлены на нескольких конференциях и готовятся к публикации [8,9]. Также автором (Сараев А.А.) исследовалась реакция окисления пропана на никеле, протекающая в режиме автоколебаний, методами *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии [10].

Использованная литература

- [1] D. König, W. H. Weber, B. D. Poindexter, J. R. McBride, G. W. Graham, K. Otto, Catal. Lett., 29 (1994) 329-338.
- [2] J. Stötzel, R. Frahm, B. Kimmerle, M. Nachttegaal, J.-D. Grunwaldt, J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 599-609.
- [3] B. Kimmerle, A. Baiker, J.-D. Grunwaldt, Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 2288-2291.
- [4] X. Zhang, C. S. M. Lee, D. M. P. Mingos, D. O. Hayward, Appl. Catal. A, 240 (2003) 183-197.
- [5] Y. Deng, T. G. Nevell, J. Mol. Catal. A, 142 (1999) 51-60.
- [6] R. J. Farrauto, M. C. Hobson, T. Kennelly, E. M. Waterman, Appl. Catal. A, 81 (1992) 227-237.
- [7] H. Gabasch, K. Hayek, B. Klötzer, W. Unterberger, E. Kleimenov, D. Teschner, S. Zafeiratos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, B. Aszalos-Kiss, D. Zemlyanov, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 7957-7962.
- [8] А. А. Сараев, З. С. Винокуров, С. П. Иванова, А. Н. Шмаков, В. И. Бухтияров, В. В. Каичев, *IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия под знаком Сигма"* (Омск) **2014**, pp. 192-194.
- [9] А. А. Сараев, В. В. Каичев, З. С. Винокуров, А. Н. Шмаков, В. И. Бухтияров, *XXI Всероссийская школа-конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»* (Новосибирск, Россия) **2013**, p. 68.
- [10] V. V. Kaichev, A. Y. Gladky, I. P. Prosvirin, A. A. Saraev, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, V. I. Bukhtiyarov, Surf. Sci., 609 (2013) 113-118.