

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ
ИМЕНИ ПАТРИСА ЛУМУМБЫ»**

На правах рукописи

Чжан Ляньцзы

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТНЫХ
НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ, ДОПИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ, ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ
ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА**

Специальность:

2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук,
доцент Чекушина Т. В.

Москва - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ИННОВАЦИОННЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ.....	9
1.1. Методики поиска и анализа необходимой литературной информации	9
1.2. Ученые, занимающиеся разработкой нанокатализаторов.....	12
1.3. Возможности использования аналитических инструментов в исследованиях процессов нанокатализа	18
1.4. Используемое инструментально-аналитическое оборудование	26
1.5. Математические методы описания каталитической активности наночастиц	31
1.6. Возможности топологических методов описания поверхности наночастиц	38
1.7. Возможности программного обеспечения исследования нанокатализаторов	41
1.8. Выводы.....	47
2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ.....	49
2.1. Общие сведения о нанокатализаторах.....	49
2.2. Эффект размера наночастиц катализатора.....	51
2.3. Влияние формы наночастиц катализаторов.....	53
2.4. Механизм влияния поверхностных атомов.....	57
2.5. Выводы.....	62
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В КАТАЛИЗАТОРАХ.....	64
3.1. Металлические наночастицы катализаторов	64
3.2. Железные нанокатализаторы	65
3.3. Применение коллоидного и наносферного катализаторов, выполненных на основе оксида железа (III).....	72

3.4. Каталитические свойства наночастиц железа	78
3.5. Изменения наночастиц катализаторов в ходе химических реакций.....	80
3.6. Выводы.....	81
4 ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ	83
4.1. Природные и искусственные цеолиты	83
4.2. Строение цеолитов	84
4.3. Пористость цеолитов	88
4.4. Каталитические свойства цеолитов	96
4.5. Допирование в цеолиты наночастиц железа.....	102
4.6. Выводы.....	113
5 ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ РАБОТЫ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ ЦЕОЛИТА И ДОПОРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА.....	116
5.1. Эффективные работы нанокатализаторов.....	116
5.2. Моделирование нанокатализаторов для получения метанола на примере Fe/MOR и Fe/ZSM-5.....	120
5.2.1 Математическое моделирование нанокатализаторов	120
5.2.2. Получение метанола из метана с помощью Fe/MOR.....	131
5.2.3. Получение метанола из метана с помощью Fe/ZSM-5.....	140
5.2.4. Исследования реакции на структуре А.....	142
5.2.5 Исследования реакции на структуре В.....	147
5.3. Выводы.....	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	155
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что в России ежегодно сжигается до 20 млрд. м³ попутного нефтяного газа (ПНГ), что наносит огромный ущерб национальной экономике и природе. Аналогичная же ситуация наблюдается и в других нефтедобывающих странах: так, в КНР этот показатель составляет 2,5 млрд. м³ [127-132].

При этом национальные экономики требуют постоянного увеличения полезного использования попутных нефтяных газов и одновременного роста объемов получаемого при этом полезного продукта, что предполагает более широкое использование различных катализаторов, обеспечивающих повышение выхода метанола. Данное обстоятельство приводит к тому, что, например, в Китае по новейшим данным производство метанола составляет 59,21 млн т, в России – 4,46 млн т, а в целом, на мировом рынке, производство метанола в 2019 г. составило 89,2 млн т.

Основная задача осуществленных нами исследований состояла в выяснении, как структуры масштаба наночастиц катализаторов обеспечивает оптимальную производительность каталитических реакций на ГПЗ и НПЗ, для получения метанола из метана. При этом диаметр наночастиц инновационных катализаторов варьировался от 0,5 до 100 нм, в зависимости от уровня нагрузки, времени восстановления и других показателей технологического характера.

Степень разработанности темы исследования. Фундаментальные исследования в области нанокатализа и нанокаталитических систем проведены многими исследователями: Восмериков А.В., Ерофеев В.И., Ечевский Г.В., Иванова И.И., Кутепов Б.И., Миначев Х.М., Ребиндер П.А., Романовский Б.В., Бао Синхэ, Грэм Джон Хатчингс, Лу Цзюньлин, Масатаке Харута, Хэ Хэюнь, Чжан Теюэ, Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Vojislav R. Stamenkovic и др. Однако, до настоящего времени технологии получения. Поэтому метанола из метана с использованием нанокатализаторов изучены недостаточно, необходимы новые перспективные исследования закономерностей получения

полезного продукта при применении цеолитных нанокатализаторов допированных железом.

Целью диссертационной работы является исследование эффективности технологической работы цеолитных нанокатализаторов, допированных железом, предназначенных для переработки попутного нефтяного газа в метанол.

В ходе выполнения работы решались следующие **задачи**:

1. Теоретическое обоснование эффективности технологической работы нанокатализаторов.
2. Исследование физико-химических и каталитических свойств наночастиц железа в катализаторах.
3. Исследование нанокатализаторов, сформированных на основе цеолитов.
4. Обоснование эффективной технологической работы нанокатализаторов из цеолита и допированного железа (в том числе – моделирование нанокатализаторов для получения метанола).

Научная новизна

1. Теоретическое обоснование эффективности технологической работы нанокатализаторов показало, что бóльшую привлекательность наночастиц железа, занимающих в ряду неблагородных металлов 2-е место (уступая на 20-25 % лишь никелю), каталитическая активность которых определяется, прежде всего, их размером, формой и структурой.

2. Исследование физико-химических и каталитических свойств наночастиц железа в катализаторах позволили определить их оптимальную форму, размер, морфологию и модификацию поверхности, где преобладающей морфологией являются многоугольники и наночастицы неправильной формы.

3. В ходе исследований была раскрыта количественная зависимость содержания образуемого полезного продукта от концентрации Fe в катализаторе, численная характеристика которой определяются как каталитической активностью используемого в катализаторах в качестве носителя цеолита, характеризующейся значениями от 35 % (при 0,2 % масс. Fe) до 41 % (при 1 % масс. Fe). Цеолит VOY имеет каналы, ограниченные двумя восьмикольцевыми окнами

(0,26×0,47 нм, 0,33×0,46 нм) и одним 10-кольцевым окном (0,30×0,76 нм). MOR имеет восьми- и 12-кольцевые окна размерами 0,26×0,57 нм и 0,65×0,70 нм, соответственно, с доступной внутренней поверхностью в диапазоне 300-1200 м²/г, так и допированной в него железа в разнообразных формах высокодисперсные ионы Fe во внекаркасных позициях, октаэдрические ионы Fe в олигомерных кластерах Fe_xO_y внутри каналов, а более крупные кластеры оксида/гидроксида железа и частицы Fe₂O₃ оказались расположены на внешней поверхности кристаллов цеолита, с содержанием от 15,5 % до 2,68 %, соответственно.

4. Вскрыт механизм повышения эффективности получения метанола из метана на нанокатализаторах железа, заключающийся выявлением тесной связи элементарных стадий химических реакций с координационной средой наночастиц, учет которого позволяет обеспечить их ускорение на основе разрыва имеющих σ-связей в молекулах метана.

Теоретическая и практическая значимость диссертации. Полученные в диссертационной работе результаты по конверсии метана-метанола из попутного нефтяного газа на цеолитных нанокатализаторах, допированных железом, представляют большой интерес для специалистов – практиков, работающих на НПЗ и ГПЗ. Полученные экспериментальные данные расширяют знания о влиянии оптимальной формы, размера, морфологии и модификации поверхности наночастиц железа на физико-химические и каталитические свойства. Использование разработанных нанокатализаторов в процессе переработки попутного нефтяного газа улучшают технико-экономические показатели процесса. Разработка технологической схемы производства получения метанола из метана производительностью 2 тыс. т./год. по сырью предлагается в практической деятельности ООО «2-й Фушуньский НПЗ» (КНР).

Методология и методы исследования. Методология исследований заключалась в системном изучении эффективности цеолитных нанокатализаторов, допированных железом при переработке попутного нефтяного газа. Инструментально-аналитическая часть диссертации базировалась на визуализации наночастиц, полученных от компании нанкинского научно-

исследовательского института химической промышленности при Sinoprec (КНР), с использованием микроскопа JEOL 2010F. Часть моделирования нанокатализаторов выполнена с применением сертифицированной компьютерной программы «Material Studio».

Положения, выносимые на защиту

1. Выявлена и обоснована закономерность изменения активности катализаторов, в зависимости от химического состава, размера и формы входящих в них наночастиц металлов, определяет наличие, количество и качество ребер, углов, террас и ступеней, регламентирующих число каталитически активных поверхностных атомов.
2. Определено влияние периода продолжительности работы катализаторов, сформированных на основе наночастиц Fe, на эффективность их технологической работы.
3. Экспериментально показана зависимость получения полезного продукта (метанола) от количественной концентрации и качественного состояния наночастиц железа, расположенных в порах цеолитного катализатора
4. На основании получения новых научных знаний о присутствии в цеолитах значительного разнообразия форм железа установлена наибольшая каталитическая активность Fe^{2+} и рассчитаны циклы соответствующих химических процессов, разработаны модели получения метанола с помощью Fe/MOR и Fe/ZSM-5.

Апробация работы. Результаты, изложенные в работе, докладывались и были обсуждались на всероссийских и международных конференциях, в том числе «Инженерные системы - 2018» (г. Москва, 2018), XIV международной научно-практической конференции (г. Самара, 2019), 14th International Congress for Applied Mineralogy (г. Белгород, 2019), 12th International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (г. Лондон, Англия, 2021), 8th International Conference on Chemical and Material Engineering (г. Киото, Япония, 2021), XXX Международная конференция лазерно-информационные технологии (г. Новороссийск, 2022), The I International Scientific and Practical Conference

«Challenges and problems of modern science» (Лондон, Англия, 2022), XI Всероссийской научной конференции и молодежного научного форума проблемы автоматизации. региональное управление. связь и акустика парус-2022 (г. Геленджик, 2022), XI всероссийской научно-практической конференции «Молодежь, наука, инновации» (г. Грозный, 2022), «Тенденции развития физико-математического образования: теоретические исследования и практический опыт» (г. Атырау, Казахстан, 2022), «Геоэнергетика-2022» (г. Грозный, 2022).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 17 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 3 статьи - в журналах, входящих в наукометрические базы Scopus и Web of Science. Опубликовано 8 работ в материалах международных и российских конференций.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 154 наименований. изложена на 170 страницах, содержит 10 таблиц и 103 рисунка.

Диссертация выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-35-90063, Аспиранты 2020 г., положительно завершении в 2022 г.).

1. МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ИННОВАЦИОННЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

1.1. Методики поиска и анализа необходимой литературной информации

Как правило, практически любое научное исследование начинается с поиска необходимой информации по выбранной теме [4-10]. Этот этап исследований относится к научной теоретической работе и опирается на три основных способа поиска необходимой информации:

1. Прямой метод, в котором используют поисковый инструмент (систему) для исхождения необходимой информации. Далее он подразделяется на методы прямой проверки, обратной проверки и выборочной проверки.

2. Ретроспективный метод, для отслеживания исходной информации (цитируемых документов), предполагает использование ссылок, перечисленных за документами.

3. Циркуляционный метод (также называемый методом сегментации или комплексным методом) применяют комплексно, и он является наиболее часто используемым на практике методом.

Обычные инструменты поиска литературы:

1. SCI (Индекс научного цитирования – *science city index*) – это международный индекс, включающий различных разделов науки. Отобранные публикации относятся к 94 категориям, более чем 40 странам и более чем 50 языкам.

2. EI – это широко известный всеобъемлющий инструмент поиска инженерных технологий, опубликованный в Engineering Information Inc. Включенная в него информация охватывает практически все области техники.

3. ISTP редактируется и публикуется Американским институтом научной информации. Среди информации на инженерные технологии и литературу по прикладным наукам приходится около 35 %, а остальные – это смежные дисциплины (в основном такие же, как SCI).

4. Google Scholar – навигация по поиску профильной информации.

5. Elibrary – российская научная электронная библиотека, интегрированная

с Российским индексом научного цитирования (РИНЦ).

Использование рассматриваемого такого теоретического подхода в наших исследованиях позволило установить численное количество статей, опубликованных по исследуемой нами теме (рис 1.1). Кроме того, в настоящее время известно более 1500 патентов на изобретения, связанных с нанокатализом [29].

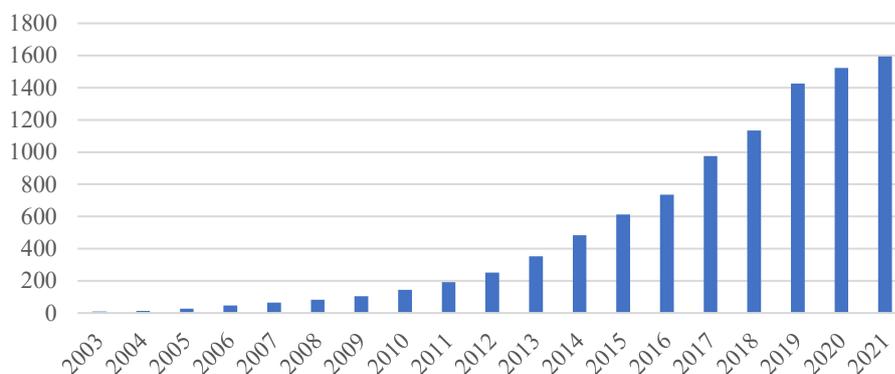


Рис. 1.1. Количество опубликованных статей по теме «нанокатализаторы и нанокатализ» на базе данных Web of Science

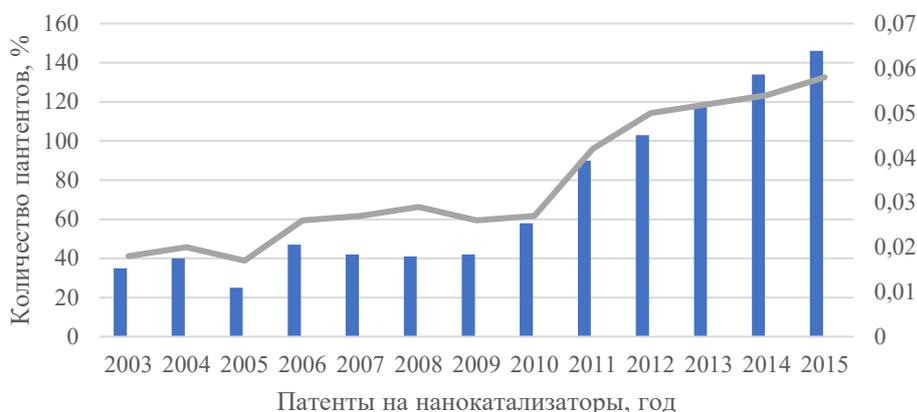


Рис. 1.2. Количество патентов на изобретения, выданные в области нанокатализа с 2003 г.

На рис 1.2, на графике показано изменение доли количества патентов по нанокатализаторам по отношению к общему количеству патентов в области катализа (эти цифры были определены путем реферативного поиска в базе данных патентов Бюро по патентам и товарным знакам США [http:// patft.uspto.gov/](http://patft.uspto.gov/) с ключевыми словами «катализатор» и «катализ»).

Использование метода контент-анализа на практике поиска реализует

научное осмысление собранных профильных фактов, обеспечиваемое посредством количественного анализа и статистического описания собранной информации [6]. Этот научный подход также позволил осуществить необходимую разбивку научных статей о нанокатализаторах по различным актуальным аспектам (рис. 1.3).

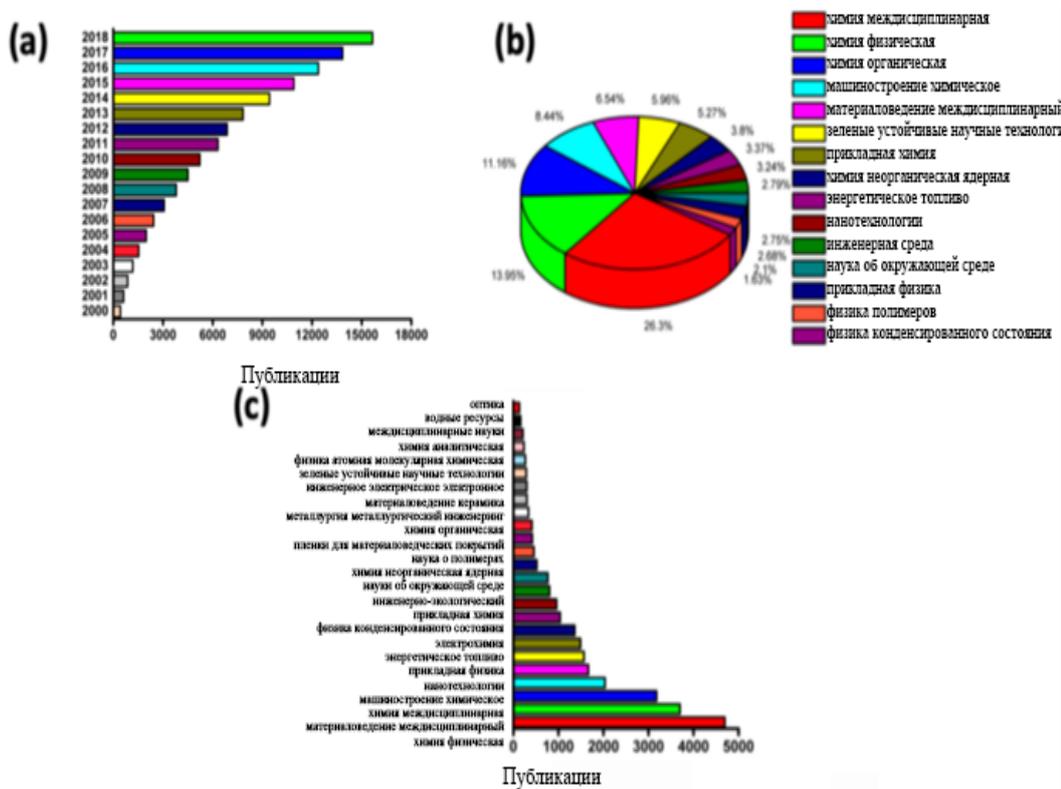


Рис. 1.3 Статистика профильных публикаций с 2000 по 2020 гг. [77]:

а) количество общих публикаций по катализаторам; б) количество публикаций по наночастицам металлов; с) количество публикаций по нанокатализаторам, используемым в отдельных отраслях.

Еще одним выводом из данного анализа (по рассмотренной методике) патентов является определение количественного соотношения по областям применения патентов на изобретения, связанные с нанокатализом (рис. 1.4).

Следует отметить, что правильно составленный обзор и последующий научный анализ собранной информации по выбранному направлению весьма важен для исследователей и даже необходим, чтобы найти соответствующую профильную информацию, новаторские идеи и прогресс в исследуемой области [23].

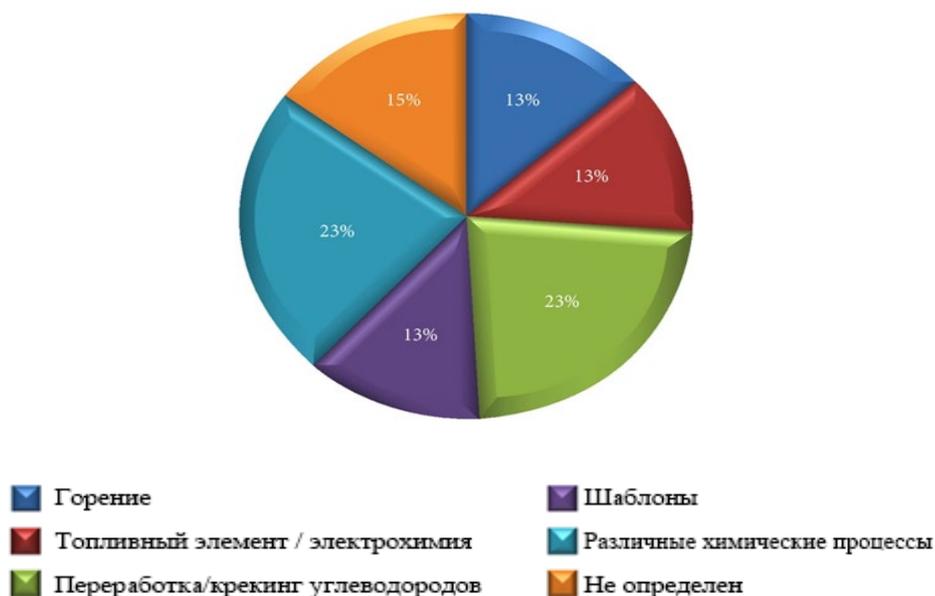


Рис. 1.4. Области применения патентов на изобретения, связанные с нанокатализом

В результате проведенного нами обзора представляется очевидным высокая перспективность применения инновационных нанокатализаторов для получения метанола из природных горючих газов, получаемых при разработке месторождений нефти или образующихся в технологических процессах НПЗ и ГПЗ. С другой стороны, опубликованные данные об мировом рынке наноматериалов [7-9] могут свидетельствовать о широком возможном потенциале описанных катализаторов и большом интересе исследователей к этой области.

1.2. Ученые, занимающиеся разработкой нанокатализаторов

Миначев Хабиб Минаевич — советский и российский учёный в области химии, академик Академии наук СССР, действительный член Российской академии наук. Является одним из разработчиков способа синтеза цеолита Y. Он открыл высокую активность и стабильность катализаторов с низким содержанием благородных металлов, высокую активность цеолитов в натриевой форме без переходных металлов при гидрировании углеводородов и карбонильных соединений.

Романовский Борис Васильевич — советский химик, специалист в области гетерогенного катализа, доктор химических наук, профессор, лауреат Ломоносовской премии МГУ. Занимался исследованиями в области химической кинетики, гетерогенного катализа, нефтехимии, молекулярных сит, ионных жидкостей для синтеза гетерогенных катализаторов. Одним из первых в СССР начал исследование физико-химических свойств нового поколения гетерогенных катализаторов — цеолитов и молекулярных сит. Установил общность каталитического действия аморфных и кристаллических алюмосиликатов в реакциях углеводородов, составляющих основу процессов нефтепереработки и нефтехимии. Пионерские работы, выполненные в 1970-х гг. совместно с сотрудниками, заложили основы нового направления в гетерогенном катализе — синтез иммобилизованных в цеолитах металлокомплексов, инкорпорированных в микропористые твердые тела неорганической природы (ship-in-bottle), как катализаторов реакций окисления. Позже эти работы получили развитие в виде разработки новых методов получения функциональных нанокompозитных материалов на основе оксидов металлов и молекулярных сит.

Ечевский Геннадий Викторович — российский химик, доктор химических наук, зав. лаб. каталитических превращений углеводородов ИК СО РАН (Новосибирск).

Иванова Ирина Игоревна -- российский химик, специалист в области гетерогенного катализа и спектральных методов исследования катализаторов и каталитических процессов, доктор химических наук, зав. лаб. адсорбции и катализа МГУ. В начале 90-х в Намюрском Университете ею был создан оригинальный аппаратный комплекс для исследования каталитических превращений методом спектроскопии ЯМР *in situ*, с помощью которого были установлены механизмы превращения алканов и алкилирования ароматических углеводородов олефинами и алканами на цеолитных катализаторах. Эти работы были продолжены в Политехническом институте, а затем в МГУ, где были исследованы механизмы превращения спиртов и алкилирования спиртами. В 2010-2020 И. И. Ивановой совместно с сотрудниками лаборатории кинетики и

катализа МГУ были выполнены пионерские исследования по *in situ* мониторингу гидротермального синтеза цеолитных молекулярных сит методом спектроскопии ЯМР, которые позволили получить прямые экспериментальные данные по механизмам синтеза цеолитных катализаторов и механизмам формирования их активных центров: бренstedовских, льюисовских, основных и окислительно-восстановительных. Эти фундаментальные исследования позволили осуществить направленный синтез ряда важных каталитических систем, включающих микро-мезопористые материалы, нанокристаллические цеолиты, гранулированные цеолиты без связующего, цеолиты с изоморфным замещением на Sn и Zr, Cs-содержащие цеолиты, цеолитные мембраны, и стимулировали разработку новых высокоэффективных катализаторов для широкого круга процессов газохимии, нефтехимии и органического синтеза. Кроме того, они послужили основой для разработки новых способов каталитического синтеза ряда важных химических продуктов: одностадийного синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида, бутадиена из пропилена и формальдегида, 2-этилгексаналя из бутаналя, кумола из бензола и ацетона, метилэтилкетона и бутадиена из бутандиола, изобутилена из ацетона и др. Ряд катализаторов внедрен в промышленность или находится на стадии внедрения. С 2018 является главным редактором журнала *Advanced Molecular Sieves/Современные молекулярные сита*, членом редколлегии журналов *J. Catal*, *Chem.Cat.Chem*, *Кинетика и катализ*.

Кутепов Борис Иванович, инженер-технолог. Доктор химических наук, профессор. Заслуженный деятель науки и техники республики башкортостана. После окончания УНИ работал в НИИнефтехим, с 1992 в ИНК (с 1998 заведующий лабораторией). Научные труды посвящены исследованиям в области гетерогенного катализа, технологии приготовления цеолитсодержащих адсорбентов и гетерогенных катализаторов процессов гидрирования, парциального окисления алкилароматических углеводородов, дегидрирования парафинов и олефинов, окислительного хлорирования этилена. При его участии разработаны технологии приготовления оксидных катализаторов окисления дурола (внедрена в произ-во в нач. 80-х гг. в ПО «Ангарскнефтеоргсинтез») и получения

пиромеллитового диангидрида (в кон. 80-х гг. на Уфимском НПЗ им. 22-го съезда КПСС, см. «Уфанефтехим»), гранулированного цеолита типа А без связующего (в 2002—03 в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»).

Ерофеев Владимир Иванович (род. 1946 год) — советский и российский учёный в области нефтехимии. Кандидат химических наук, доктор технических наук. Профессор кафедры геологии и разработки нефтяных месторождений Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета (с 2007). Основатель Томской научной школы (ИХН СО РАН, ТПУ, ТГУ, УНТР ООО «Томскнефтехим») в области катализа на цеолитах нового поколения: «Цеолитный катализ и его применение в нефте- и газохимии». «Заслуженный деятель науки Российской Федерации» (2003). На основе фундаментальных исследований были установлены особенности синтеза и формирования наноструктурированных высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5, разработаны несколько новых способов получения различных наноструктурированных высококремнеземных цеолитов и катализаторов на их основе с использованием нанотехнологий, исследованы и разработаны процессы получения низших олефинов, ароматических углеводородов, моторных топлив и других ценных продуктов из различных видов углеводородного и органического сырья: природных и попутных нефтяных газов, газовых конденсатов, углеводородных фракций нефти и одноатомных спиртов (метанола, этанола и бутанола); подробно исследованы особенности процессов конверсии различных видов углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах. На разработанные новые способы синтеза высококремнеземных цеолитов, катализаторов на их основе и процессы переработки легкого углеводородного сырья в низшие олефины, арены и моторные топлива получены более 20 патентов на изобретения и опубликовано более 200 научных публикаций.

Ребиндер Пётр Александрович (3 октября 1898, Санкт-Петербург — 12 июля 1972, Москва) — советский физико-химик, академик АН СССР, Герой Социалистического Труда. В 1928 году он открыл эффект адсорбционного понижения прочности твёрдых тел, получившего в советской научной литературе

наименование «Эффекта Ребиндера». Это открытие положило начало новой области знания — физико-химической механики. Им было введено в науку понятие о поверхностной активности, как о строгой термодинамической характеристике поверхностно-активных веществ.

Сюняев Загидулла Исакович (тат. Заһидулла Исхак улы Сөнәев; 10 декабря 1929, Татарская Велязьма — 7 января 2001, Москва) — советский нефтехимик и нефтепереработчик, доктор технических наук (1970), профессор, Почётный академик АН РБ (1991). Заслуженный деятель науки и техники РСФСР (1974), Заслуженный деятель науки и техники БАССР (1967). Труды его включает «Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса», «Нефтяной углерод», «Нефтяные дисперсные системы» и «Дисперсные состояния в каталитических системах переработки».

Восмерилов Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор, Исполняющий обязанности директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки института химии нефти СО РАН. Работы Восмерилова А.В. посвящены решению одной из важнейших народно-хозяйственных задач – разработке и созданию высокоэффективных катализаторов для процессов переработки углеводородного сырья. Созданы новые типы катализаторов для процессов получения моторных топлив из прямогонных нефтяных фракций и ценных химических продуктов из природных углеводородных и отходящих нефтезаводских газов. Показана высокая эффективность разработанных каталитических систем в процессах: димеризации и олигомеризации стирола, крекинга и гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций, гидроочистки топливных дистиллятов и др. Создаются научные основы углубленной переработки нетрадиционного углеводородного сырья – тяжелых нефтей, природных битумов и горючих сланцев, с использованием нанокompозитных каталитических систем. Подготовлены исходные данные на проектирование каталитических установок различной производительности по глубокой химической переработке попутных нефтяных газов и облагораживания прямогонных бензинов.

Масатаке Харута, почетный профессор Токийского столичного университета. Он обнаружил, что некоторые образцы «смешанного оксида золота» проявляют весьма высокую каталитическую активность в отношении окисления СО (даже при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$), но каталитически активное состояние золота в тот период времени было еще неизвестно.

К 2013 г. этот ученый добился многих блестящих достижений в исследовании каталитических функций, связанных с наночастицами золота, таких как: разработка новых методов приготовления высокоактивных катализаторов (на основе наночастиц золота) и разработка реакций, катализируемых золотом, необходимых для процессов устойчивой химии.

Грэм Джон Хатчингс — британский химик, профессор исследований Кардиффского университета, являлся сотрудником Харуты по исследованию золотых катализаторов.

Лу Цзюньлин — китайский химик, профессор Китайского университета наук и технологии, обнаружил размерные эффекты нанокатализаторов и предложил стратегию расщепления и расслаивания геометрических и электронных эффектов металлических частиц — «селективную оксидную инкапсуляцию» металлических наночастиц.

Бао Синхэ – китайский химик, академик, исследователь Даляньского института химической физики при КАН, занимался исследованиями области был динамических каталитических методов. Им впервые был обнаружен усиливающий эффект подповерхностного кислорода на катализируемое серебром окисление.

Хэ Хэюнь – китайский химик, профессор университета Фудань. Основными направлениями его исследований являются активация и функционализация низкоуглеродистых алканов, исследование механизма каталитической реакции методом ЯМР *in situ*, кислотный катализ и получение новых пористых и нанокаталитических материалов.

Чжан Теюэ – китайский химик, исследователь технического института физики и химии при Китайской Академии Наук. Его научными интересами служат

получение новых нанофункциональных материалов и их применение в катализе, а также электрокатализе.

Vojislav R. Stamenkovic – профессор химической и биомолекулярной инженерии, Калифорнийский университет в Ирвине (США). Им было разработано влияние композиционных эффектов на структуру поверхности и электрокаталитические характеристики монодисперсных наночастиц Pt-Ni.

Hirokazu Kobayashi – доцент Киотского университета: его направления исследования связаны с синтезом функциональных неорганических наночастиц, разработкой наноструктурированных гибридных материалов для применения в катализе и производством/накоплением энергии.

Hiroshi Kitagawa – исследователь Киотского университета, его направления исследований: создание новых неорганических-органических гибридных материалов с использованием атомных, электронных, ионных и спиновых степеней свободы.

1.3. Возможности использования аналитических инструментов в исследованиях процессов нанокатализа

Для изучения наноэффектов (как в поверхностных слоях, так и в объемах наночастиц) используется весьма широкий спектр инструментально-аналитических методов [34, 38, 39,107]: оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), рамановская спектроскопия, порошковая X-спектроскопия дифракции лучей (XRD), рентгеновская фотоэлектронная (XPS) спектроскопия, рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), сканирующая электронная микроскопия (SEM) (рис. 1.5), просвечивающая электронная микроскопия (HR-TEM), сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (STEM), атомно-силовая микроскопия (AFM), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX), высокоугольное кольцевое темное поле (HAADF), спектроскопия

потерь энергии электронов (EELS), расширенное рентгеновское излучение, абсорбционный анализ тонкой структуры (EXAFS), термогравиметрический анализ (TGA) и температурно-программируемая десорбция (TPD), восстановление (TPR) и окисление (TPO) и др.

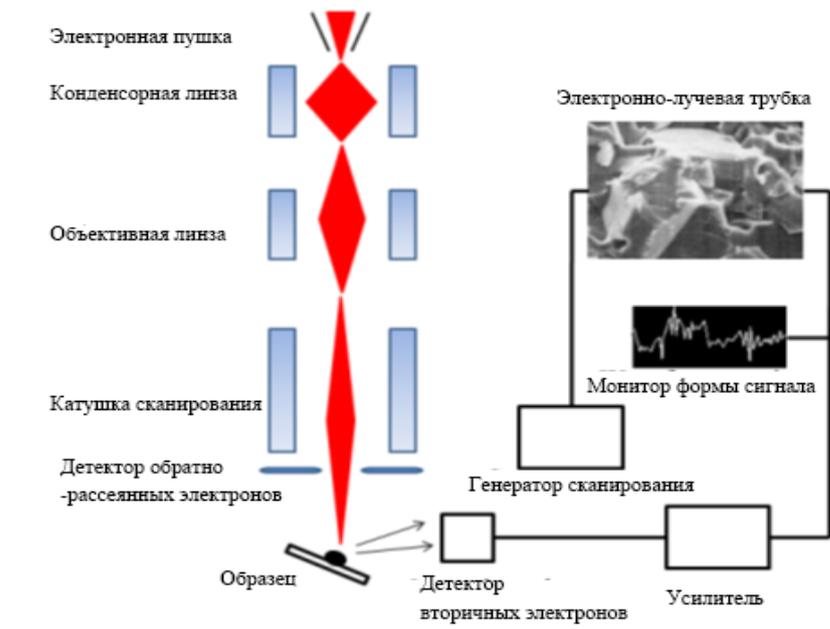


Рис. 1.5. Схематическая диаграмма сканирующей электронной микроскопии

При этом сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ) являются основными методами, используемых для прямой визуализации существующей морфологии и структуры поверхности нанокатализаторов. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) — это поверхностно-чувствительный метод, который широко используется для характеристики химического состояния и состава элементов, присутствующих на поверхности нанокатализатора.

В результате использования подобных инструментальных подходов был достигнут значительный прогресс в исследовании характеристик нанокатализаторов, при чем находящихся в их рабочем состоянии, а не просто до или после протекания каталитической реакции (как это было раньше), с более широким пониманием того, что собой представляют нанокатализаторы, которые часто реструктурируются под влиянием химической реакции [24].

Так, ученые из Национального источника синхротронного света

Брукхейвенской лаборатории (NSLS), с помощью метода, называемого рентгеновской дифракцией, при котором после взаимодействия с отдельными атомами высокочастотный свет рассеивается и изгибается, выявили в нанокатализаторах атомную плотность, распределение и однородность металлов [134]. Для того, чтобы точно определить различные субнанометровые атомные структуры они также использовали сканирующий просвечивающий электронный микроскоп (STEM) в Брукхейвенском центре функциональных наноматериалов (CFN). С помощью этого прибора сфокусированный пучок электронов бомбардировал наночастицы, создавая детальную карту структур ядер и их оболочек [27].

Одна из недавних инновационных разработок в аналитическом инструментарии, служащая для характеристики нанокатализаторов, включает адаптацию электронных методов [39]: таких, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) и электронная микроскопия, к условиям, или более близким к условиям реальной каталитической реакции. Например, высокий поток фотонов, обеспечиваемый источником синхротронного излучения, а также дифференциальная накачка реакционной камеры позволяют получать данные РФЭС на каталитических поверхностях при реакционном давлении до миллибара. Точно так же новые ячейки в технологиях просвечивающей электронной микроскопии позволяют напрямую наблюдать за реакционноспособной средой на металлических наночастицах при повышенной температуре и реакционном давлении в мбар. Использование коррекции aberrаций на изображениях высокого разрешения в электронных микроскопах позволили получить беспрецедентное разрешение элементов образцов нанокатализаторов, так что теперь стало возможным наблюдение *in situ* поведения даже отдельных атомов металла, находящихся на носителях.

К тому же теперь стало возможным одновременно получать малоугловое и широкоугольное рассеяние рентгеновских лучей от катализаторов, одновременно записывая образующийся спектр поглощения рентгеновских лучей с временным разрешением (рис. 1.6).

Таким образом, широкопольную микроскопию целесообразно

использовать для картографирования пространственного распределения центров каталитической активности на поверхности нанокристаллов, путем тщательно подсчета происходящих отдельных событий [66,49-72]. Возможности различных аналитических приборов, которые будут весьма эффективными в наших исследованиях, показаны на рис. 1.7.

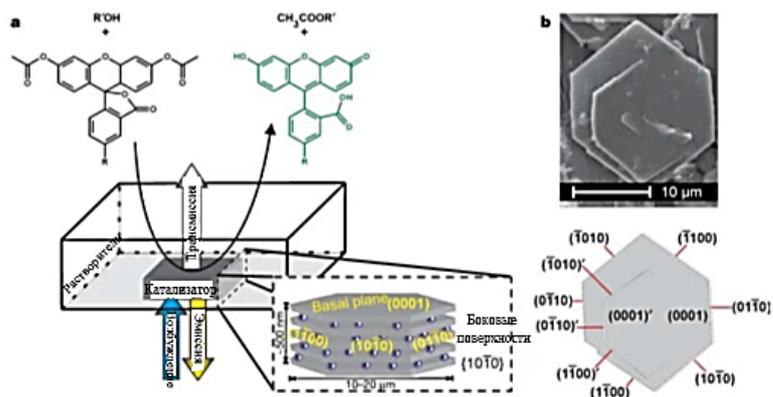


Рис. 1.6. Экспериментальная установка [74]:

а) Схематическое изображение экспериментальной установки: наночастица подвергается воздействию эфира флуоресцеина ($R=-COOH$ для C-FDA; $R=-H$ для FDA) в растворе $R'OH$ ($R'=-H$ для гидролиза; $R'=-nC_4H_9$ для переэтерификации). Использовали широкопольный микроскоп с возбуждающим светом 488 нм. На вставке показаны различные кристаллографические грани гексагонального нанокристаллита с указанием индексов Миллера; б) Сканирующая электронная микрофотография типичного нанокристалла, с указанием его различных граней

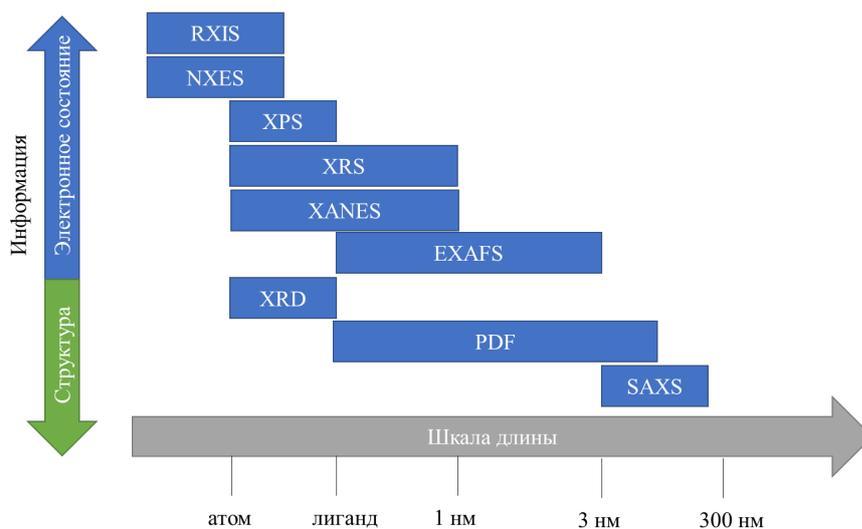


Рис. 1.7. Анализ содержания структурной и электронной информации, которую аналитические инструменты предоставляют при анализе функциональных наноматериалов в различных масштабах длины

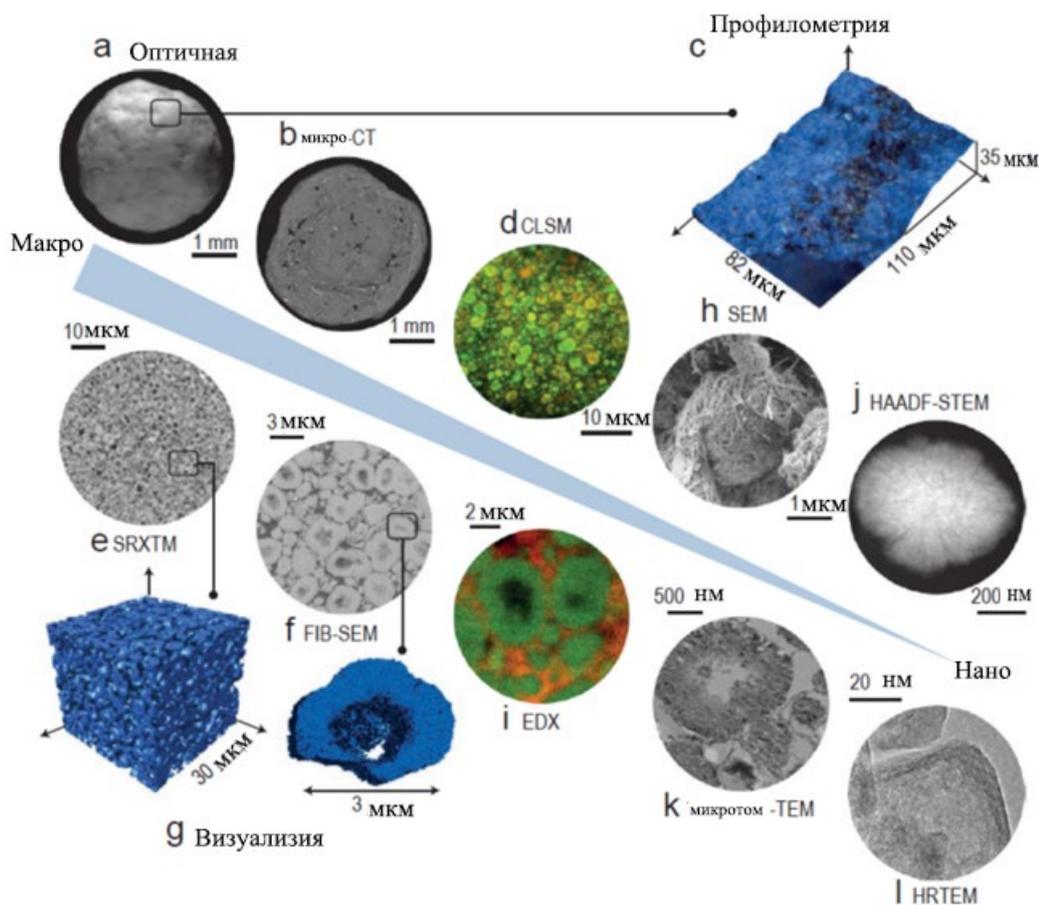


Рис. 1.8. Комплексные подходы к визуализации промышленного цеолитного катализатора в масштабах от макро- до наноразмеров [107]:

а) Оптическая микроскопия: макроскопическая структура иерархической гранулы цеолитного катализатора; б) Рентгеновская микротомография (микро-КТ): внутренняя структура; в) профилометрия; д) конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (CLSM): внешняя поверхность; е) рентгеновская томографическая микроскопия с синхротронным излучением (SRXTM); ф) сканирующая электронная микроскопия с фокусированным ионным пучком (FIB-SEM): гомогенное внутреннее распределение фаз цеолита и связующего; г) визуализированные и рассчитанные структуры макро- и мезопор на основе SRXTM и FIB-SEM; h) SEM: расположение частиц связующего на внешней поверхности частиц цеолита; и) энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX): карты элементов кремния (зеленый) и алюминия (красный); j) кольцевая сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в темном поле под большим углом (HAADF-STEM): равномерное распределение внутрикристаллических мезопор внутри отдельных агрегатов цеолита; к) просвечивающая электронная микроскопия (TEM); л) просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM): наноструктурное понимание поперечных сечений микротомы

В ходе осуществления наших исследований были рассмотрены различные методы, раскрывающие те или иные характеристики наночастиц (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Определение характеристик наночастиц с помощью АСМ

Техника	Общие приложения	Характеристики	Сравнение с АСМ
Дифракция лазерного луча	Порошки	Ансамблевая техника. Основными принципами работы являются рассеяние света. Типичный диапазон: от 1 мкм до 1000 мкм.	Морфологическая информация ограничена соотношением сторон. Нет информации о поверхности. Визуализация отдельных частиц невозможна. Диапазон исключает частицы < 1 мкм, но, в отличие от АСМ, может измерять частицы гораздо большего диаметра (> 10 мкм)
Динамическое рассеяние света	Порошки	Ансамблевая техника. Полагается на броуновское движение частиц в жидкой среде для определения размера частиц. Типичный диапазон: от 50 нм до 1 мкм.	Морфологическая информация ограничена соотношением сторон. Нет информации о поверхности. Визуализация отдельных частиц невозможна. Образец должен быть диспергирован в жидкости, что может существенно изменить характеристики исследуемых частиц. Диапазон сравним с АСМ, но не может охватывать зазор для измерения в диапазоне от 1 мкм до 10 мкм/
Седиментация	Порошки	Ансамблевая техника. Основывается на том, что уровень затемнения или рентгеновского сигнала определяет распределение частиц по размерам. Типичный диапазон: > 0,1 мкм.	Нет морфологической информации. Нет информации о поверхности. Визуализация отдельных частиц невозможна. Диапазон не включает частицы < 100 нм. Образец должен быть диспергирован в жидкости.
Коултер подсчет	Порошки	Техника одиночных частиц. Установлена методика подсчета частиц. Обеспечивает измерение на основе объемного смещения.	Нет морфологической информации. Нет информации о поверхности. Визуализация отдельных частиц невозможна. Диапазон не включает частицы < 0,5 мкм. Образец должен быть

		Типичный диапазон: > 0,5 мкм.	диспергирован в электролитической жидкости.
ДМА + ЧПУ	Аэрозоли	Ансамблевая техника. ДМА создает монодисперсный поток частиц. Эффект метода основан на массовом заряде для изоляции частиц в пределах определенного диапазона размеров. С помощью других методов, таких как светорассеяние, возможно исследование мелких частиц. Типичный диапазон: > 10 нм.	Нет морфологической информации. Нет информации о поверхности. Визуализация отдельных частиц невозможна. ЧПУ изменяет частицы до того, как они будут измерены.
Световая микро-скопия	Порошки и аэрозоли	Техника одиночных частиц. Типичный диапазон: > 0,1 мкм.	Разрешение ограничено длиной волны света; диапазон не включает частицы < 1 мкм.
СЭМ	Порошки и аэрозоли	Техника одиночных частиц. С помощью EDS можно получить информацию о составе. Типичный диапазон: от 50 нм до 1 см.	Пробоподготовка может быть сложной. Как правило, ее необходимо проводить в вакууме. Необходимо дорогостоящее оборудование.
ТЕМ	Порошки и аэрозоли	Техника одиночных частиц. Также можно получить композиционную и кристаллографическую информацию. Типичный диапазон: > 0,1 мкм.	Поскольку электронный луч проходит через образец, изображение представляет собой его двумерную проекцию образца. Подготовка проб может быть очень сложной. Должен выполняться под вакуумом. Необходимо дорогостоящее оборудование.

Важной составляющей исследовательско-аналитических приборов являются те, что способны осуществлять их геометрические измерения – от микро- до наномасштабов (рис 1.8).

Трансмиссионная электронная микроскопия (ПЭМ) широко применяется для получения характеристики структуры цеолитов, детального изучения структуры пор иерархических микро- и мезопористых цеолитов, а также для анализа активных центров наночастиц металлов в имеющихся порах и каналах цеолитов [70-73].

На рис. 1.9 показано изображение просвечивающей электронной микроскопии при малых увеличениях композитных наночастиц железа и цеолита. Из этого изображения видно, что наночастицы Fe эффективно размещаются на поверхности цеолита.

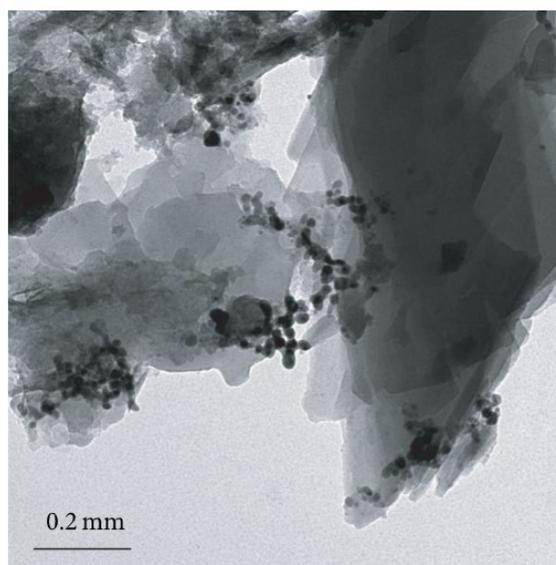


Рис. 1.9. ПЭМ-изображение в светлом поле наночастиц Fe, физико-сорбированных на поверхности цеолита [68]

В частности, образование дефектов в порах цеолитов и рост новых структур, стимулируемых наночастицами металлов, позволяют ранжировать различные металлы как по порядку их связывания с веществом цеолитов, так и по их каталитической активности, демонстрируя значительные различия в Периодической таблице элементов проф. Д.И. Менделеева. В частности, металлические нанокластеры демонстрируют довольно сложную динамику, проливающую

свет на атомистическую работу нанокатализаторов, с ключевыми характеристиками, отражающими гетерогенный катализ.

Электронная томография предназначена для получения структурной информации о цеолитах в системе 3D.

Для количественной оценки массопереноса в весьма сложных системах, целесообразен метод ЯМР, с импульсным градиентом поля, также называемый PGSE (импульсное градиентное спиновое эхо, ЯМР), который оказался наиболее универсальным и чувствительным аналитическим инструментом. В качестве метода *in-situ* он позволяет регистрировать значение скорости перераспределения молекул внутри образца наночастиц, на расстояниях, обычно составляющих микрометры, и в промежутках времени, обычно от миллисекунд до секунд, без какого-либо вмешательства во внутренние процессы молекулярного распространения [76].

Измерение диффузии элементов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основано на том факте, что ядра большинства атомов, в частности протоны, такими иначе обладают магнитным моментом. Приняв квазиклассическую интерпретацию ядерного магнетизма, магнитный момент можно понять как некое следствие вращения ядра (ядерного «спина»), порождающего магнитный момент, наблюдаемый при любом круговом токе. Это сочетание магнитного и механического моментов, типичное для ядерных спинов, заставляет их под влиянием магнитного поля вести себя как гироскоп под действием силы тяжести: вместо того, чтобы уравниваться в направлении магнитного поля, они совершают постоянное прецессионное движение вокруг направления магнитного поля.

1.4. Используемое инструментально-аналитическое оборудование

Все цеолиты были приобретены у компании Qingdao Chuanyi Diatomite Company Ltd. (провинция Шаньдун, КНР). Наночастицы были приобретены нанкинского научно-исследовательского института химической

промышленности при Sinoprec, КНР.

Электронная томография в наших исследованиях использовалась для полной реконструкции микро-/мезопористости иерархических цеолитов и визуализации связности и доступности их пор и каналов.

Размеры наночастиц определяли по данным электронной микроскопии (JEOL IT 300, JEOL, Япония). Площадь поверхности частиц измеряли с использованием аналитического оборудования ASAP 2400 Micromeritics, а затем рассчитывали на основе теории BET. Инструментальный анализ также дает необходимую информацию о распределении размеров пор нанокатализаторов. В частности, удельную поверхность и объем пор образцов определяли сорбцией азота при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, с использованием прибора Micromeritics TriStar 3000. Кроме того, для оценки объема микропор, площади поверхности микропор и площади внешней поверхности использовали метод t-графика де Бура. Метод теории функционала плотности (DFT) был применен для оценки распределения размеров только одних мезопор [75,77-78].

Структурный анализ цеолитов (рис. 1.10), особенно их пористой структуры, выполнялся с использованием порошковой рентгеновской дифракции (XRD), измерений адсорбции/десорбции азота и таких методов, как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

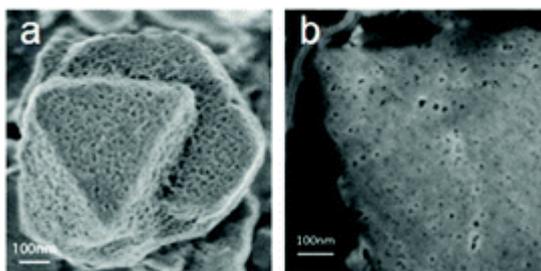


Рис. 1.10. Морфология (а) и поперечное сечение (б) мезоструктурированного нанокристалла цеолита Y [130].

Изображения наночастиц катализаторов, были получены на Hitachi UHR SU8020 (Япония), действующего на основе автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии (FE-SEM).

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены на микроскопе JEOL 2010F, с образцом, установленным на С-плоскую сетку ПЭМ, а также оснащенном EDX для картирования химических элементов.

Просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (HR-TEM) проводили на приборе Zeiss LIBRA 200 FETEM, работающем при 200 кВ.

Для прямой визуализации атомных структур образца использовались просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (STEM). Изображения HRTEM предоставляют информацию о расположении атомов в кристалле цеолита вдоль определенной проекции.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) проводили с использованием спектрометра Kratos XSAM800, оснащенного источником рентгеновского излучения.

Рентгенограммы образцов получали на рентгеновском дифрактометре Bruker AXS D8 Advance с монохроматизированным Cu K α -излучением (40 кВ, 40 мА).

ИК-Фурье-спектры записывали на спектрометре Nicolet Magna-IR 560 ESP (США) с использованием дисков KBr при нормальной температуре с 32 сканами и разрешением 1 см⁻¹ для каждого спектра. Относительную кристалличность образцов оценивали по формуле $(I_{550}/I_{450})/0,72 \times 100 \%$, где I_{550} и I_{450} представляют собой интенсивность инфракрасных полос около 550 и 450 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ наночастиц Fe проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover (Bruker, США), оснащенного микрофокусным источником рентгеновского излучения (0,15406 нм) и двумерным детектором Vantec 500 (Bruker, США). Для этого, на предметное стекло наносили каплю суспензии наночастиц Fe. Измерения проводились с шагом сканирования 0,0052 в диапазоне 2 тета от 5 до 80°. Анализ полученных данных осуществляли с использованием программы DIFFRAC.EVA (Bruker, MA, USA). Нагрузку Fe на цеолитные нанокатализаторы определяли с помощью XRF-

спектрометра Philips PW 1480.

Деконволюцию УФ-видимых спектров на отдельные полосы выполняли с помощью стандартного программного обеспечения для подгонки пиков. XPS-характеристику выполняли на приборе Thermo Scientific K-Alpha, с размером луча 400 мкм.

Размер наночастиц железа измеряли с помощью Nanoparticle Analyzer SZ100. Каждый образец сканировали 10 раз с экспозицией 100 с.

Таким образом, наночастицы железа были охарактеризованы с помощью термогравиметрического анализа (ТГА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), потенциометрического титрования, инфракрасной спектроскопии диффузного отражения с преобразованием Фурье (DRIFTS), оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES), рентгеновской фотоэлектронной спектрометрии (XPS) и динамическое рассеяние света (DLS). Сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta FEG 450 (ThermoFisher Scientific, США) использовали для получения изображений структуры и морфологии наночастиц Fe.

Содержание Fe в цеолитах определяли методом XRF, с использованием прибора Bruker S4 Explorer.

Ультрафиолетовый спектрометр Shimadzu 2700 (Германия) использовали для мониторинга изменений наночастиц Fe, происходящих в процессе катализа.

Перед анализом, чтобы обеспечить одинаковое содержание адсорбированной H_2O , образцы наночастиц Fe обезвоживались. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000, снабженном медной трубкой ($\lambda = 0,15418$ нм). Сорбционный анализ азота проводили на анализаторе площади поверхности и размера пор Quantachrome Nova 2000e. Перед анализом все образцы дегазировали при $300^\circ C$ в течение 10 часов.

Цеолит измельчали и просеивали до $-120 +60$ меш (2 мм). Образуемый материал подвергали промывке путем магнитного перемешивания при 700 об/мин в течение 60 мин. Затем материал сушили при температуре $40^\circ C$ в течение 24 часов. Затем 1 г цеолита смешивали с 1 мл наночастиц Fe в различных

концентрациях (1, 3, 5, 7 и 10 мг/л). Смесь перемешивали магнитной мешалкой (300 об/мин) с интервалами 30 мин от 0 до 180 мин.

Последующее испытание каталитических характеристик осуществляли в реакторе из нержавеющей стали с неподвижным слоем, при атмосферном давлении и подходящей температуре реакции. Каталитическую активность приготовленных образцов оценивали в реакторной системе непрерывного действия с газовым потоком, состоящей из вертикально расположенной кварцевой трубки ($L=260$ мм, $d=4$ мм), снабженной изолированным металлическим змеевиком для резистивного нагрева. Общий поток газа поддерживался постоянным на уровне 300 мл мин⁻¹, что соответствует объемной скорости 205000 ч⁻¹.

Смеси жидких продуктов анализировали с помощью хромато-масс-спектрометра (ГХ-МС) Varian Saturn 2200/CP-3800, оснащенного двумя капиллярными колонками CP8944 (VF-5, 30 м \times $0,25$ мм \times $0,25$ мкм), которые были подключены к масс-детектору и пламенно-ионизационному детектору (ПИД), для количественной и качественной идентификации, соответственно. Смеси газообразных продуктов также анализировали на приборе PE Clarus500 GC, оснащенный детектором теплопроводности (TCD) и насадочной колонкой HAYESEP DB 100/120.

Фазовый состав образцов определяли путем анализа их рентгенограмм на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) для углов $2\theta = 10-70^\circ$, с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с Ni-фильтром.

Структурные данные были получены на атомно-силовом микроскопе «Nano-Observer AFM» (CSInstruments, Швейцария).

Статистику по группам наночастиц получали с помощью специальной программы анализа изображений и обработки данных. Так, для отдельных наночастиц можно получить информацию о размере (длина, ширина и высота) и других физических свойств (таких, как морфология и текстура поверхности).

Указанный комплекс аналитическо-исследовательского оборудования входит в состав лабораторий Ляонинского нефтяного и химического технологического университета (КНР) и РУДН (РФ).

1.5. Математические методы описания каталитической активности наночастиц

В последние 2 десятилетия, для выявления природы реакционноспособных наночастиц в цеолитах и для создания объективной картины имеющихся механизмов реакции на молекулярном уровне, широко использовались как экспериментальные, так и вычислительные подходы. Так, с помощью математических вычислений можно получить очень подробную необходимую информацию о весьма сложных химических системах, которую зачастую довольно трудно получить на основе только лабораторных экспериментов. Особенно это касается таких количественных свойств, как геометрия и электронное строение каталитических центров в гетерогенных катализаторах, а также общий механизм и характер элементарных стадий каталитического цикла [82-86]. Поэтому разработка новых и интенсификация существующих каталитических процессов в настоящее время эффективно осуществляется методом математического моделирования, методология и основы которого были изложены в классических трудах академика РАН Г.К. Борескова и члена-корреспондента РАН М.Г. Слинько еще в 1960-1970-е гг., осуществленные в Институте катализа СО РАН.

Кроме того, значительный вклад в развитие математического моделирования каталитических процессов и химических реакторов внесли: В.С. Бесков, Г.С. Яблонский, А.С. Носков, Е.Д. Иванчина и др.

При этом, для объективного описания процесса химических реакций с помощью математического моделирования необходимы следующие сведения, основанные на этапах:

- термодинамического анализа процесса;
- оценки кинетических параметров возможной реакции;
- модели химического реактора;
- построения технологической схемы переработки органических соединений.

Необходимо также отметить, что большинство химических процессов газопереработки основаны на реакциях разрыва связей, имеющихся в

органических молекулах между отдельными их атомами [41], с образованием новых и существенных изменений структуры изначального химического соединения. Вполне очевидно, что использование массивных материалов в качестве катализаторов таких химических реакций является экономически невыгодным, поскольку большая часть их атомов находится в объеме и будет практически полностью недоступна реагирующим молекулам.

Гораздо более выгодно и эффективнее использовать катализаторы, выполненные на основе наноразмерных частиц [43]: при этом большая часть такого атомов катализатора оказывается доступной реагентам и эффективность катализа возрастает в десятки раз. Однако, при этом необходимо настроить атомные структуры так, чтобы достичь оптимального баланса реактивности, долговечности катализаторов и работы их в технологическом синтезе в промышленных масштабах ГПЗ и НПЗ.

Каталитическую реакцию в присутствии нанокатализаторов можно детализировать с помощью специальных моделей изотерм адсорбции. Например, на основе подхода Ленгмюра-Хиншелвуда, который представляет собой надежную модель изотермы адсорбции, позволяющую изучать кинетические и термодинамические параметры на поверхности нанокатализатора (рис 1.11).

Современная методология математического моделирования каталитических процессов и каталитической активности наночастиц заключается во всестороннем изучении и исследовании всех аспектов применения математических методов. На микро и наноуровнях, как правило, используются клеточные автоматы, динамические методы Монте-Карло и модель решеточного газа. Данные методы используются в тех случаях, где необходимо учитывать флуктуации и там, где коллективное поведение каталитической системы определяется локальным поведением ее активных центров [87-92].

Математические модели каталитической активности наночастиц состоят из уравнений математической физики, а именно систем нелинейных уравнений, как обыкновенных, так и с частными производными.

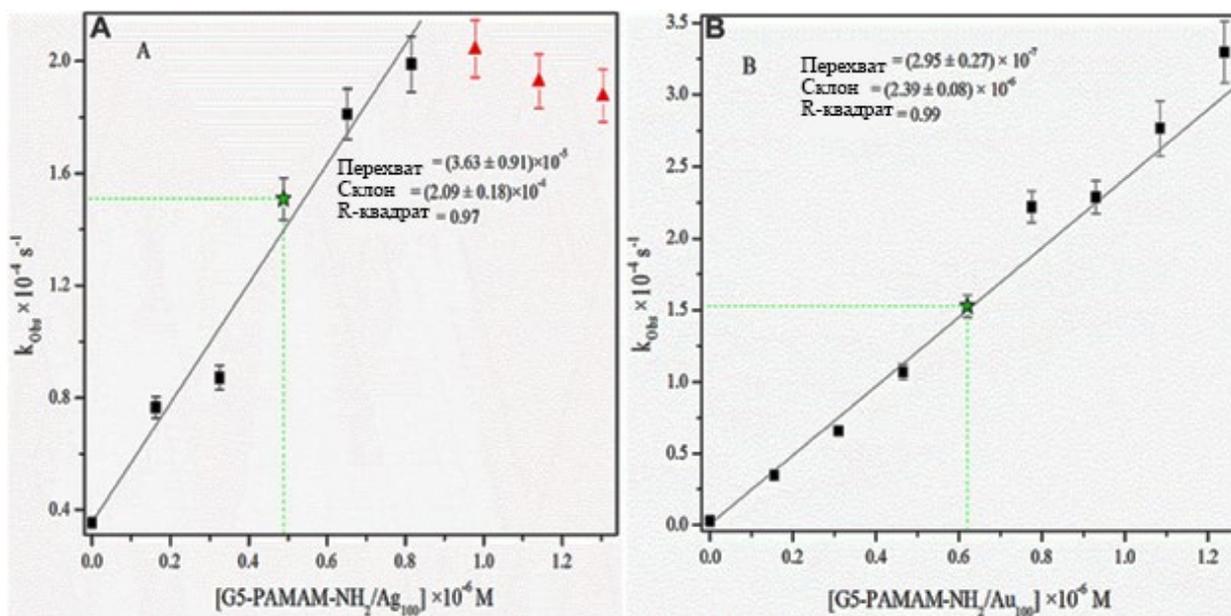


Рис. 1.11. Исследование каталитической области нанокатализатора [53]: нанокатализатор, демонстрирующий кинетическую и диффузионную области (а), и нанокатализатор, демонстрирующий только кинетическую область (б)

Закономерности каталитических процессов, как правило, описываются нелинейными уравнениями. В данном случае нелинейность определяется взаимодействием наночастиц, влиянием температуры, а также скоростью химических реакций.

В нелинейных системах часто подобные изменения могут носить строго пороговый характер, например характеристики каталитической системы могут изменяться скачком при одновременном плавном изменении каких-либо внешних условий. Такие эффекты, которые являются следствием нарушения линейности, могут создавать трудности при проведении прогноза поведения каталитических систем. Запросы теории и моделирование поведения нелинейных каталитических систем привели к тому, что появилась необходимость опираться на теорию дифференциальных уравнений с обыкновенными и частными производными. Описание асимптотического поведения решений задач при больших значениях временной переменной стало основной проблемой качественной теории дифференциальных уравнений [79-81].

Все математические модели каталитических процессов можно разделить на модели с сосредоточенными и модели с распределенными параметрами. В

последних также можно выделить модели, заданные гиперболическими уравнениями и системы параболических уравнений.

Математическое моделирование кинетики химических реакций происходит с помощью составления моделей с сосредоточенными параметрами. Как правило, эти модели состоят из систем обыкновенных дифференциальных уравнений (далее ОДУ) первого и второго порядка. В этих системах, как правило, параметры зависят от времени или от температуры. Поэтому уравнения, которые моделируют процессы, химического превращения вещества в форме динамических зависимостей, являются нелинейными [83-85].

В случае единственности решения. его численное нахождение обычно реализуется "методом стационарирования" динамической задачи, но этот метод позволяет вычислять только устойчивые стационарные решения. Если стационарных решений много, то эффективным будет использования метода продолжения по параметру или метод сведения двухточечной задачи к задаче Коши и метод стрельбы.

В случае нахождения периодических решений нелинейных каталитических систем уравнений, которые представляют собой предельные циклы, решение системы с начальными условиями асимптотически приближается к нему при t . Поэтому численное решение рассматривается, как периодическое только с определенной степенью точности. Огромную роль в анализе таких периодических решений играет функция последования Пуанкаре.

Существует еще один класс решений, который представляет интерес, это - автомодельные решения. В них налагается требование существования ограниченных решений с заранее заданными пределами на бесконечности.

Качественный анализ уравнений в частных производных, который описывает экзотермические каталитические процессы, был проведен впервые для пористой пластинки. Моделирование привело к двухточечным краевым задачам для ОДУ. Количество решений подобной задачи зависит от вида нелинейности системы и ее размерности.

Исследования, которые были выполнены в течение последних двадцати

лет, выявили нелинейную микро- и нанодинамику каталитических реакций. Процессы пространственно-временной организации, которые протекают в нанометровой шкале размеров, оказывается, влияют на кинетику самих каталитических реакций на макро и мезо уровнях [93-98].

При построении модели на этих уровнях необходимо помнить, что поверхность катализатора является не только местом действия физико-химических поверхностных процессов, но также и их активным участником. При составлении модели следует учитывать не только геометрическую структуру, но и химический состав, а также энергетические свойства самой поверхности. При подобном моделировании применяются неидеальные решеточные модели. В этом случае поверхность отождествляется с такой плоской решеткой, которая соответствует граням кристалла. Решетка представляет собой множество узлов. Каждый узел из этого упорядоченного множества узлов двумерной решетки может быть либо свободным, либо занятым той или иной адсорбированной частицей. Модель изменения состояния поверхности катализатора описывается основным кинетическим уравнением

Для численного решения этого кинетического уравнения применяют два подхода: стохастический и детерминистический. Первый основан на методе статистических испытаний. Его называют динамическим методом Монте - Карло. Он позволяет учитывать все корреляции и также расположение частиц на поверхности катализатора. В данном случае каталитический процесс будет смоделирован случайной последовательностью переходов.

На основе стохастических моделей строится имитационное моделирование каталитической поверхности на микро и наноуровнях. Имитационное моделирование позволяет оценить влияние пространственного расположения адсорбированных частиц на скорость физико-химических процессов. Но при имитационном моделировании упускается из вида качественный анализ каталитической системы. В таком случае следует изучать отдельные крупные части каталитической системы, далее описывать их уравнениями, и потом детально исследовать модель [101-104].

При детерминистическом подходе для того, чтобы определить в виде сверхструктур равновесное покрытие грани монокристалла упорядоченным слоем адсорбата, составляется система нелинейных уравнений в приближении среднего поля или квазихимическом приближении с учетом латеральных взаимодействий между ближайшими соседями в слое адсорбированных частиц (Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск, 1988. 319 с.). Анализ подобных уравнений определяет пространственный порядок адсорбированных частиц.

На основе нелинейных дифференциальных уравнений можно объединить преимущества имитационного моделирования и детерминистического подхода

Одной из интересных задач современной теории таких каталитических процессов является исследование химической турбулентности или динамического хаоса. Данное явление меняет мировоззрение ученых в плане прогнозирования поведения сложных нелинейных систем.

В расчетах значений энергии активации нами использовалось уравнение Аррениуса, которое имеет вид:

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

где: k - константа скорости;

E_a - энергия активации;

A - частотный коэффициент;

R - газовая постоянная;

T - температура.

Для того, чтобы определить энергию активации, на основе этого уравнения был построен график между $1/T$ и $\ln k$. Поступая таким образом, мы получаем линию с наклоном $-E_a/R$ и y -перехватом $\ln A$. R является неизменной константой, так что тогда мы можем получить значение для энергии активации.

Графики Кутецкого-Левича были получены путем линейного подбора обратной скорости вращения в зависимости от обратной плотности тока, собранных при различных потенциалах. Число переноса электронов рассчитывали по следующему уравнению:

$$1/j_d = 1/j_k + 1/B\omega^{1/2}$$

$$B = 0.62nFC_oD_o^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$$

где: n — числа переноса электрона на одну молекулу кислорода, участвующую в ОВР;

C_o — концентрация насыщения O_2 в электролите;

D_o — коэффициент диффузии O_2 в электролите;

ν — кинетическая вязкость электролита;

ω — скорость вращения электрода;

0,62 - является константой, когда скорость вращения выражается в оборотах в 1 минуту.

Средний размер кристаллитов образцов можно оценить по рентгенограммам, применив полувысоту (FWHM) характеристического пика (104), расположенного на пике, к уравнению Шеррера: $Cu/K_\alpha 2\theta d_{XRD} 2\theta = 33.3^\circ$

$$d_{XRD} = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos\theta}$$

где: λ — длина волны рентгеновского излучения (в данном исследовании — 1,5406 Å);

θ — угол дифракции для плоскости (104).

В исследованиях теоретических параметров наночастиц использовалось уравнение, позволяющее вычислять среднее значение размера кристаллического зерна:

$$D = 0,9 \lambda / B \cos\theta$$

где: D - кристаллическое зерно среднего размера;

λ - длина волны рентгеновского излучения (0,15406 нм);

θ - угол Брэгга в градусах;

B - значение радиуса.

Кроме того, математическому вычислению подлежит поверхностная свободная энергия твердых наноматериалов, которая является принципиально важной термодинамической величиной, служащей для объявления характеристики поверхностного эффекта, с помощью которой осуществляют описание таких

показателей, как каталитическая активность наночастиц и др.

В наночастицах, из-за оборванных или неудовлетворенных электронных связей, поверхностные атомы или молекулы, как правило, подвергаются действию сил, направленных внутрь такого материала, а расстояние связи между поверхностными атомами обычно существенно меньше, чем расстояние связи между внутренними атомами. Для металлических наночастиц это уменьшение длины связи между поверхностными атомами и внутренних атомами становится весьма существенным, и постоянные решетки твердых частиц заметно снижаются.

При этом поверхностная энергия γ определяется как энергия, необходимая для создания единицы площади «новой» поверхности, как это показано в следующем уравнении [138]:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, T, P}$$

где: A – площадь свободной поверхности.

1.6. Возможности топологических методов описания поверхности наночастиц

Предыдущие используемые исследовательские подходы дали понять, что описание топологии поверхности наночастиц становится все более важным и необходимым этапом в изучении эффективности катализаторов [11-18]. Для решения этой проблемы в настоящее время существуют 2 различных подхода. Во-первых, плотная обработка поверхности в трехмерном пространстве (рис. 1.12) и, во-вторых, обработка геометрии поверхности в пространстве изображений, возможная на основе использования специального математического аппарата.

Необходимо отметить, что современные методы микроскопии позволяют создавать изображения отдельных наночастиц, чтобы охарактеризовать их форму, размер и местоположение. При этом, в нанотехнологиях электронная

микроскопия и сканирующая зондовая микроскопия являются доминирующими методами[19].

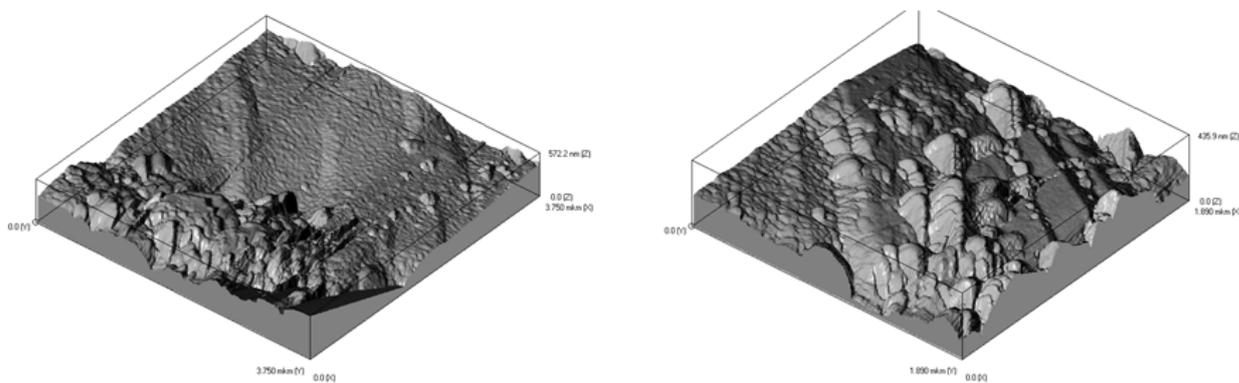


Рис. 1.12. Наноповерхность рудных минералов [21]

Однако точная топология поверхности наночастиц (особенно трехмерного анализа), на основе этих технологий и аналитических приборов, не всегда достижима. Поэтому для характеристики топологии поверхности наночастиц применяют другие инструментально-аналитические методы, в совокупности со специальным математическим аппаратом.

Так, метод малоуглового рассеяния в геометрии отражения позволяет топологически изучать шероховатые поверхности наночастиц. Это обусловлено тем, что длинноволновое мягкое рентгеновское излучение существенно ограничивает проникновение в тонкий поверхностный слой наночастицы, а обеспечивая перемещение рассеянного пучка электронов достигают предотвращения затенения различными выступающими элементами её поверхности.

Методы математической топологии имеет 120-летнюю историю, начиная еще от фундаментальной работы А. Пуанкаре об устойчивости Солнечной системы, как качественного инструмента для изучения динамики дифференциальных уравнений, существующих без явных формул для её решения. Однако в последние несколько лет наблюдается бурное развитие инструментов топологического анализа больших данных, которые открывают новые приложения для топологии, в частности – для объективного изучения наночастиц. При этом, топологические свойства наночастиц заключают в себе важные качественные признаки, например, род их поверхности, количество компонентов связности,

что в результате дают основополагающие количественные характеристики, важные для их классификации.

Топологические поверхности обладают специфической информацией, такой как риманова метрика или наличие сложной структуры, которая связывает их с другими дисциплинами и разделами математики, такими как дифференциальная геометрия и комплексный анализ. Так, в приближении к наночастицам топология — это абстракция некоторых геометрических свойств, таких как непрерывность и близость.

При этом геометрия придает конкретный ландшафт топологическим наноструктурам, а математические алгоритмы предлагают реальные средства для их построения даже на уровне сложности, превышающем порог, необходимый для практических приложений. Помимо этих очевидных взаимосвязей, существует и симбиотическая близость между геометрией и высшей математикой, используемой для получения топологической информации. Показательно, что разработка этих весьма важных областей восходит к работам одного и того же выдающегося математика аль-Хорезми.

Математическая модель поверхности наночастицы базируется на том постулате, что её рельеф (шероховатость) является результатом врожденных топологических ограничений. При этом для представления геометрии поверхности в технологиях 3D требуются специальные дескрипторы, фиксирующие локальную геометрию вокруг заданной точки или вершины сетки, технология использования которых является вычислительно весьма сложной задачей, т.к. необходимо обработать несколько миллионов таких точек. Каждая такая точка представляет собой топологический элемент специфических данных. Более эффективным (с вычислительной точки зрения) математическим подходом является научный анализ трехмерных поверхностей в пространстве изображений. Таким образом, целесообразно обеспечить цифровое представление поверхности наночастиц. Основная идея при этом состоит в том, чтобы для каждой точки поверхности в определенной последовательности записать создается топологическую особенность в этом пространстве.

В таких математических подходах 3D-поверхность сначала сопоставляется с объемной картой поверхности наночастиц, которая представляет собой поле высот шероховатости. При этом основное внимание уделяется математическим подходам к определению релевантности топологических признаков по отношению к топографии поверхности наночастицы.

Описанную идеологию в первом приближении можно представить в виде следующего математического выражения, когда объемная волновая функция имеет топологически нетривиальную конфигурацию:

$$\mu(B(x, r)) \geq \min(ar^b, 1)$$

$$\text{при } x \in X_\mu \text{ и } r > 0$$

где: функция (a, x, r) представляет набор всех вероятностных мер, удовлетворяющих стандартное предположение о геометрическом пространстве (p) .

Кроме того, имеется возможность соотношения полученных экспериментальных (на основе инструментально-аналитических приборов) и теоретических (на базе существующих топологических методов и алгоритмов) данных с существующими топологическими базами данных (коллекции TOPOS TTD, TTO, TTR и TTL, базы данных RCSR и EPINET), включающих в себя свыше 70000 топологических типов сетей, которые могут встречаться в расширенных нанокристаллических архитектурах, а также в молекулярных кристаллах.

Таким образом, рассмотренные топологические подходы имеют решающее значение для таксономии получаемой экспериментальной информации о физико-механических свойствах и состоянии поверхности наночастиц.

1.7. Возможности программного обеспечения исследования нанокатализаторов

Имеющиеся современные достижения в увлечении скорости и эффективности компьютерных процессоров, а также широкомасштабное внедрение параллельных архитектур и разработка более эффективных методов

исследований позволили осуществить довольно сложные симуляции каталитических реакций на твердых поверхностях, которые, как правило, хорошо соответствуют полученным экспериментальным данным [99]. В результате за последнее десятилетие вычислительный катализ достиг той стадии, когда он стал необходимым дополнением к экспериментальным исследованиям в этой области (рис. 1.13).

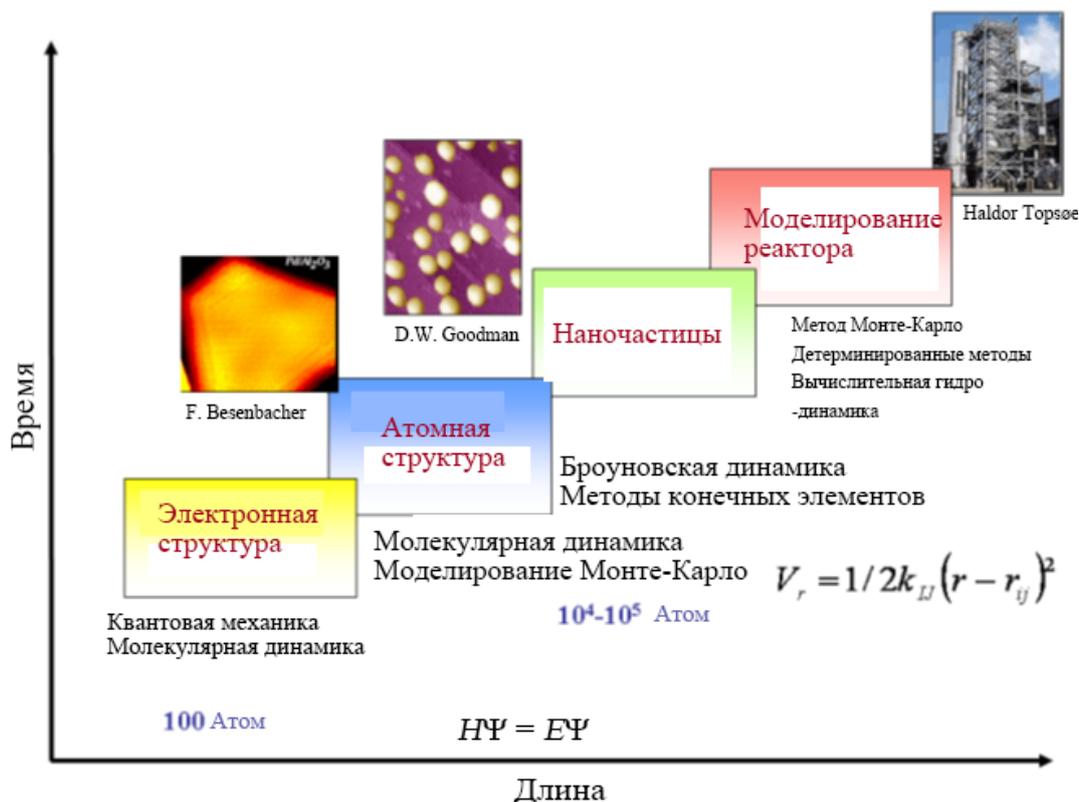


Рис. 1.13. Иерархия масштабов времени и длины в гетерогенном катализе и сопутствующие методы моделирования [108]

В нашем исследовании использовали специальную компьютерную программу «Material Studio», которая является программой моделирования молекулярной структуры. Она обладает довольно мощным расчетом на молекулярном уровне. Рабочим языком является английский.

Предшественниками Accelrys в США были четыре ведущие в мире компании по производству научного программного обеспечения - MolecularSimulations Inc. (MSI) в США, GeneticsComputer Group (GCG) в США, Synopsys Scientific Systems в Соединенном Королевстве, и Oxford Molecular Group (OMG). Accelrys, образованная в результате слияния в 2001 г. двух

компаний-разработчиков программного обеспечения, в настоящее время является единственным поставщиком программного обеспечения в мире, который может предоставить комплексные решения и сопутствующие услуги для молекулярного моделирования, дизайна материалов и химио- и биоинформатики.

Программные продукты Accelrys для каталитического материаловедения предоставляют комплексную среду моделирования, которая может помочь исследователям конструировать, отображать и анализировать структурные модели молекул, твердых тел и поверхностей, а также изучать и прогнозировать соответствующие свойства материалов. Программное обеспечение Accelrys представляет собой высокомодульный интегрированный продукт. Пользователи могут свободно настраивать и приобретать свои собственные программные системы для удовлетворения различных потребностей исследовательской работы.

Основными продуктами программного обеспечения Accelrys для исследований в области материаловедения являются программное обеспечение Cerius2, работающее на системах рабочих станций UNIX, и недавно разработанное программное обеспечение Materials Studio, основанное на платформе ПК. Программное обеспечение Accelrys для каталитического материаловедения широко используется в нефтехимической, химической, фармацевтической, пищевой, нефтяной, электронной, автомобильной и аэрокосмической отраслях, а также в образовательных и исследовательских отделах.

Materials Studio — это программное обеспечение, служащее для моделирования, которое можно запускать на ПК, специально разработанное для исследователей в области материаловедения. Оно может помочь в решении ряда важных проблем в современной химической и материальной промышленности. Materials Studio, которая поддерживает несколько операционных платформ (таких, как Windows 98, 2000, NT, Unix и Linux), позволяет исследователям в области химии и каталитического материаловедения более легко создавать трехмерные структурные модели и анализировать различные кристаллические, аморфные и полимерные материалы, а также обеспечить глубокое изучение

природы и связанных с ней процессов.

Комплексное применение множества передовых алгоритмов делает Materials Studio мощным инструментом моделирования. Независимо от оптимизации конфигурации, прогнозирования свойств и анализа дифракции рентгеновских лучей, а также сложного динамического моделирования и расчетов квантовой механики, с помощью некоторых простых и легких в освоении операций можно получить довольно надежные данные.

Программное обеспечение Materials Studio использует довольно гибкую структуру клиент-сервер. Его основной модуль Visualizer работает на клиентском ПК, поддерживаемые операционные системы включают Windows98, 2000, NT; вычислительные модули (такие как Discover, Amorphous, Equilibria, DMol3, CASTEP и т.д.) Работают на стороне сервера, а поддерживаемые системы включают Windows2000, NT, SGI IRIX и Red Hat Linux. Механизм плавающей лицензии позволяет пользователям отправлять вычислительные задания на любой сервер в сети и возвращать результаты клиенту для анализа, тем самым максимально используя сетевые ресурсы.

Программное обеспечение Materials Studio позволяет исследователям реализовать возможности моделирования материалов, совместимые с исследовательскими отделами мирового класса. Содержание моделирования включает материалы и основные темы в области химии, такие как катализаторы, полимеры, твердые тела и поверхности, кристаллы и дифракция, а также химические реакции.

Materials Visualizer является основным модулем «material studio». Он предоставляет все инструменты, необходимые для построения структурных моделей молекул, кристаллов и полимерных материалов, может работать, наблюдать и анализировать структурные модели, обрабатывать данные в виде диаграмм, таблиц или текстов, а также предоставляет базовую среду и инструменты анализа программного обеспечения, и поддержка других продукции «Materials Studio» (рис. 1.14).

Для выполнения работ по расчету часто используются модули «CASTEP»

и «DMol3». Они могут не только выполнять вычисления на молекулярном уровне и вычисления, связанные с теорией функционала плотности, но также могут представлять результаты вычислений в графической форме, которая ясна, проста.

DMol3 представляет собой уникальную программу квантовой механики с функционалом плотности - единственная коммерческая программа квантовой механики, которая может моделировать процессы и свойства газовых фаз, растворов, поверхностей и твердых тел. Она используется во многих областях, таких как химия, материалы, химическая инженерия и физика твердого тела.

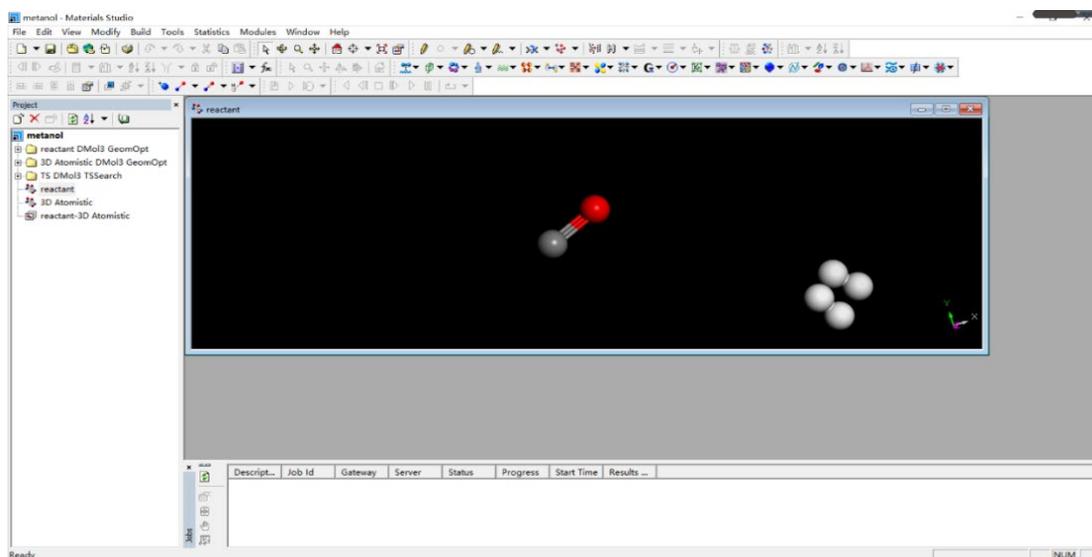


Рис. 1.14. Программный интерфейс «material studio» (Materials Visualizer)

Эту программу можно применять для изучения гомогенного катализа, гетерогенного катализа, молекулярных реакций, молекулярной структуры и т.д. А также можно предсказывать такие свойства, как растворимость, давление пара, статистическая сумма, теплота плавления, теплота смешения и т.д. (рис. 1.15).

CASTEP представляет собой расширенную программу квантовой механики, широко используемую в керамике, полупроводниках, металлах и других материалах, которая способна изучать: свойства кристаллических материалов (полупроводники, керамика, металлы, молекулярные сита и т.д.), свойства поверхности и реконструкция поверхности, химия поверхности, электронная

структура (энергетическая зона и плотность состояний), оптические свойства кристаллов, свойства точечных дефектов (например, вакансии, зазоры или легирование замещения), протяженные дефекты (границы зерен, дислокации), трехмерная плотность заряда и волновая функция система и т.д. (рис. 1.16).

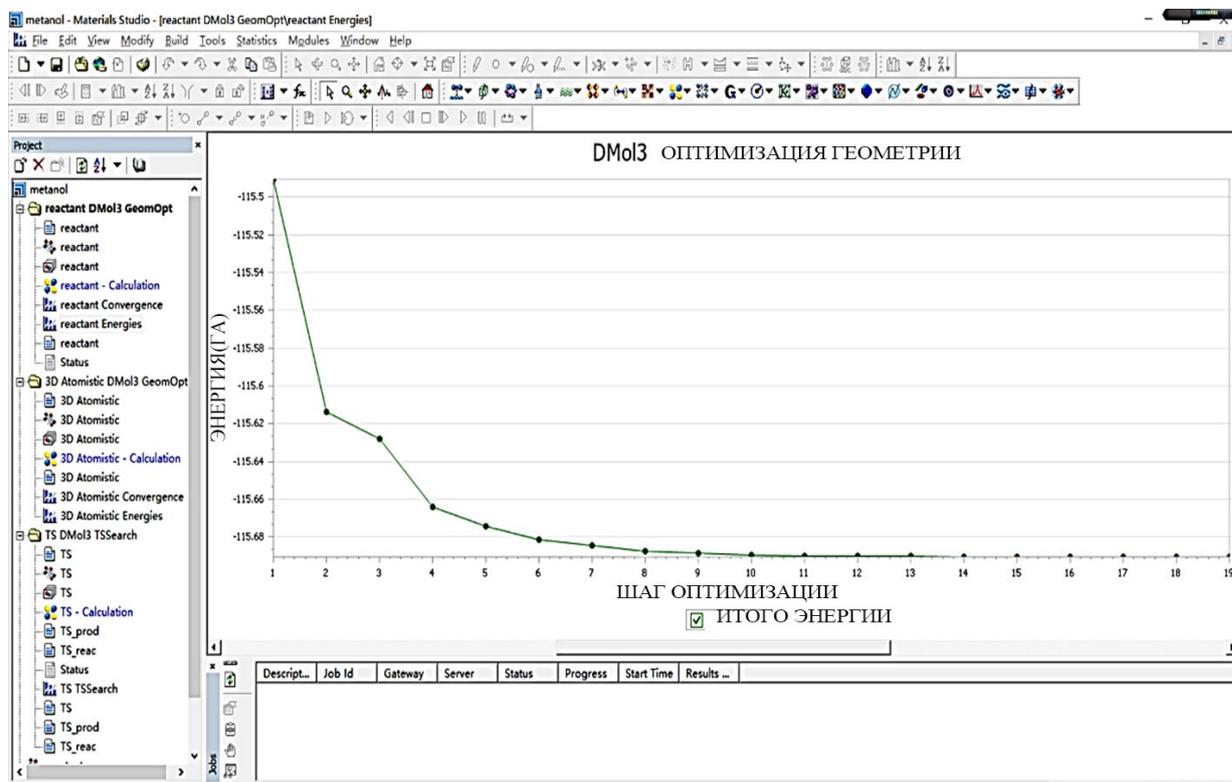


Рис. 1.15. Схема результат оптимизации геометрии молекулы с использованием «DMol3»

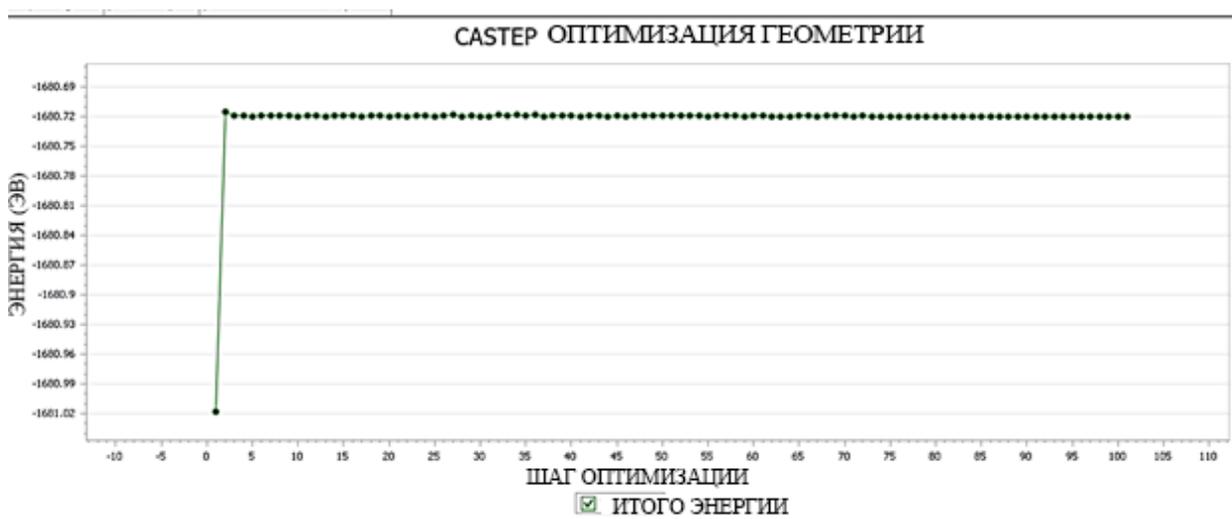


Рис. 1.16. Схема результат оптимизации геометрии поверхности (110) с использованием «CASTEP»

В нашей работе используются программные модули DMol3. Благодаря своему уникальному электростатическому подходу DMol3 долгое время был одним из самых быстрых методов молекулярных расчетов DFT, позволяя быстро оптимизировать структуру молекулярных систем с использованием де-локализованных внутренних координат. DMol3 также может эффективно искать переходные состояния, используя алгоритм LST/QST в сочетании с сопряженными градиентами, что экономит время, затрачиваемое на вычисления матрицы Гессе.

Модуль DMol3, с помощью теории функционала плотности (DFT), способен довольно точно моделировать электронную структуру и энергии молекул, твердых тел, поверхностей и давать очень точные результаты при одновременном снижении вычислительной стоимости методов *ab initio*. Модуль DMol3 может изучать широкий спектр систем, включая органические и неорганические молекулы, молекулярные кристаллы, ковалентные твердые вещества, металлические твердые тела и поверхности материалов, а также может предсказывать структуры, энергии реакций, барьеры реакций, термодинамические свойства, оптическую и колебательную спектроскопию.

1.8. Выводы

1. Используемая методика поиска и анализа необходимой печатной информации, по количеству нарастания опубликованных научных работ и разработанных патентов на изобретения позволила, определить наиболее оптимальное направление дальнейшего развития выбранной научной темы, предварительно определенной как разработка инновационных нанокатализаторов для получения метанола из природных горючих газов, получаемых при разработке месторождений нефти или образующихся в технологических процессах НПЗ.

2. Весьма важным этапом исследования явился научный обзор достижений ученых, занимающихся разработкой нанокатализаторов, посредством которого

была значительно сужена область наших исследований в отношении предварительного выбора химического состава нанокатализаторов.

3. Рассмотрение существующих аналитических инструментов в исследованиях процессов нанокатализа позволило определить в качестве основного аналитического оборудования те приборы, которые позволяют обеспечить как необходимые геометрические измерения в наномасштабе, так и предоставляют возможность визуализации наночастиц и охарактеризовать их поверхностную и внутреннюю структуру.

4. Для подтверждения соответствия полученных в исследовании результатов активности наночастиц, предлагаемых для катализа химических реакций преобразования метана в метанол, дополнительно использовались известные математические методы, использующие модели с сосредоточенными параметрами, а также модели с распределенными параметрами.

5. Имеющаяся приборная база, в совокупности с используемым эффективным математическим аппаратом, позволили установить предварительный вывод о том, что описание топологии поверхности наночастиц становится все более важным и необходимым этапом исследований.

6. С целью создания визуальных физико-химических моделей наночастиц и описания процессов катализа, где они участвуют, был принят компьютерный метод исследования, в совокупности со специальными программами «Material Studio».

2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

2.1. Общие сведения о нанокатализаторах

Для увеличения большинства технологических показателей переработки природных горючих газов на ГПЗ и НПЗ применяют различные промышленные катализаторы, среди которых особо важную роль имеют различные химические соединения наноразмерных параметров [14-18, 27].

Непосредственно технологический эффект катализатора заключается в уменьшении существующей энергии активации химической реакции, способствуя при этом образованию переходного состояния реагируемого вещества с более низкой потенциальной энергией.

Инновационный нанокатализатор – это вещество, находящее в наносостоянии (когда отношение поверхности к объему достигает 100 %, в результате чего твердое тело составляет около 100-1 нм, зачастую с участками из трех атомных оболочек и менее), которое существенно увеличивает значение скорости протекания запланированной химической реакции, достигаемой путем восстановления требуемой величины энергии активации и снижения требуемой для этой реакции величины температуры.

Другими словами, инновационные нанокатализаторы состоят из наноразмерных частиц (входящими в композиты, соединения, сплавы или являющимися элементарными твердыми телами нанометаллов или их оксидов, которые самоподдерживаются или рассредоточены по другим поверхностям, а также представляют полиионные сложные гибридные структуры «мицелла - металл» дендритовой формы, показывающие довольно хорошие коллоидные свойства, стабильность и узкое распределение по своим размерам в органических составах), с довольно большой открытой площадью поверхности, компоненты которых резко повышают доступность активных центров для реагентов поддерживаемых химических реакций.

В XXI в. наночастицы металлов вызвали значительный практический

интерес из-за их перспективных свойств и повышенной каталитической активности, т.к. металлические наночастицы с большой площадью поверхности и большим количеством активных центров способствуют более быстрым химическим реакциям и резкому увеличению выхода полезного продукта.

Это обусловлено тем, что по сравнению с объемными металлами, наночастицы металлов, как правило, демонстрируют существенно большую общую открытую площадь активной поверхности и различные комбинации их структур, а также весьма значимые эффекты электронного ограничения внутри таких наноматериалов, которые обуславливают серьезные изменения в их электронной структуре. Так, в частности, практически все атомы на поверхности нанометаллов обычно проявляют довольно высокую химическую активность, во многом возникающей из-за их неудовлетворительной координации [25].

Поэтому в настоящее время наночастицы металлов играют довольно заметную практическую роль в различных приложениях технологического катализа. Очевидно, что химический состав наночастиц довольно сильно влияет на их последующую каталитическую активность [109]. В частности, эти наночастицы можно разделить на 2-е основные группы: на основе благородных металлов (Au, Pt, Ag и т.д.) и на основе неблагородных металлов (Fe, Cu, Ni, Co и т.д.). При этом наночастицы различных металлов имеют разную эффективность в технологическом катализе в условиях ГПЗ и НПЗ.

В настоящее время существует множество типов, используемых в промышленности нанокатализаторов, состоящих из целого ряда различных химических элементов [100,105-106]. Одними из наиболее часто используемых элементов являются переходные металлы, поскольку они могут взаимодействовать с широким спектром химических соединений. Эти элементы также можно расположить по-разному, чтобы получить нанокатализаторы различной формы и структуры, что может существенно повлиять на их последующие свойства и эффективность.

2.2. Эффект размера наночастиц катализатора

В ходе осуществленных лабораторных исследований было установлено, что если катализатор выполнить в виде наночастиц с размерами от 1 до 100 нм, то его эффективность многократно возрастает.

Основная задача осуществленных нами исследований на этом этапе состояла в выяснении, как структуры масштаба инновационных наноматериалов (наночастиц) обеспечивает оптимальную производительность каталитических реакций на ГПЗ и НПЗ, для получения метанола из метана. При этом диаметр наночастиц инновационных катализаторов варьировался, в зависимости от уровня нагрузки, времени восстановления и других показателей технологического характера, от 0,5 до 100 нм.

В ходе исследований было установлено, что каталитические эффекты возникают в результате наблюдаемых в наночастицах структурных, квантовых эффектов и электронных эффектов [3]. В частности, размер наночастиц инновационного катализатора определяющим образом влияет на их каталитическую активность и стабильность работы, обуславливая вовлечение в технологический процесс существенного количества низкокоординированных задействованных атомов, при изменении их первоначальной электронной структуры и т.д.

Кроме того, было установлено, что эффект влияния размера наночастиц на физико-химические свойства катализаторов проявляется из-за сильно уменьшенных размеров каталитически активных доменов. Так, когда размер частицы уменьшается, то ее удельная площадь поверхности увеличивается, следовательно, на поверхность выходит больше атомов [65, 132], а площадь ее поверхности значительно увеличивается по отношению к объему. Это имеет довольно важное значение для обеспечения эффективности химических реакций (рис. 2.1).

Необходимо ответить, что увеличение доли атомов, находящихся в поверхностных состояниях в наночастицах, как правило, приводит к:

- росту аморфизации их структуры;
- увеличению реакционной способности (рис. 2.2);
- увеличению потенциальной энергии системы в целом;
- увеличению скорости диффузии;
- увеличению вклада поверхностных слоев в теплоемкость, спектр колебаний электронов, электро- и теплопроводность и т.д.

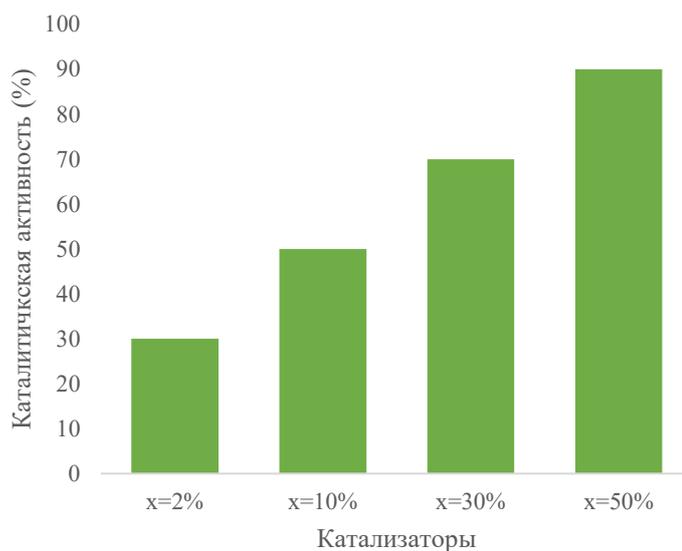


Рис. 2.1. Каталитическая активность наночастиц в зависимости от количества поверхностных атомов

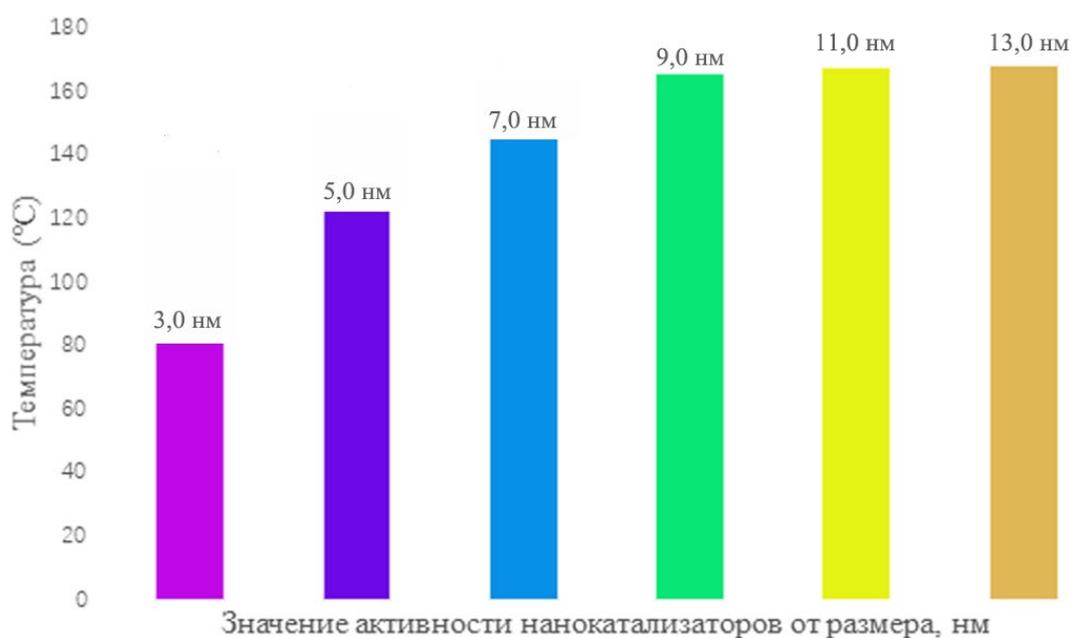


Рис. 2.2. Влияние размера наночастиц на их каталитическую активность

Размерный эффект наночастиц в химических реакциях на катализаторах обычно обусловлен тем, что если атомы на поверхности любой из этих частиц одинаково реактивны, то при резком уменьшении их размера существенно увеличивается относительное количество активных центров на единицу площади, что значительно увеличивает интенсивность скорости протекания химической реакции [111, 114-116].

Ключевой момент для эффективного использования наночастиц в каталитических процессах газохимии заключается в том, что они имеют гораздо большую площадь поверхности (чем традиционные объемные каталитические материалы).

Таким образом, наблюдаются кардинальное изменение большинства поверхностных электронных и стерических свойств, в результате чего возникают более высокие коэффициенты полезного использования входящих в такие каталитические наноматериалы атомов [110].

Следовательно, форма наночастиц напрямую влияет на их каталитическую активность, существенно изменяя количество активных атомов на своей поверхности и, следовательно, число атомов, находящихся в контакте с горючим газом.

Кроме того, для наноразмерных частиц их основной особенностью является возникновение квантового размерного эффекта. Так, в частности, изменение размеров металлических наночастиц также оказывает влияние на пространственное распределение электронов, тем самым влияя на центр d-полосы на их поверхности. Следовательно, наночастицы будут проявлять во многом принципиально новые физические и химические свойства, которые сильно отличаются от свойств объемных материалов, соответствующих этим же элементам [112,120].

2.3. Влияние формы наночастиц катализаторов

Осуществленные исследования показали увеличение эффективности работы нанокатализаторов, которое может быть обусловлено не только простым

увеличением их активной поверхности.

Так, в настоящее время экспериментально установлено, что форма металлических наночастиц контролирует некоторые важные физико-химические свойства инновационных катализаторов и прежде всего, этот параметр также напрямую влияет на их химическую активность. В наночастицах значительная доля атомов, образующих их поверхность, находится в так называемом низкокоординированном состоянии, где они проявляют как максимальную каталитическую активность [19-22].

Инструментально-аналитическая часть наших исследований базировалась на визуализации наночастиц, полученных от компании нанкинского научно-исследовательского института химической промышленности при Sinopec (КНР), осуществленные на микроскопе JEOL 2010F.

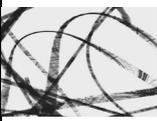
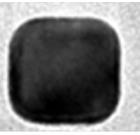
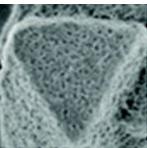
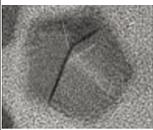
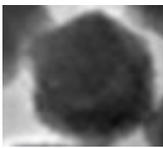
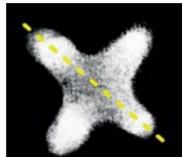
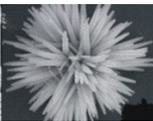
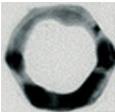
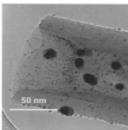
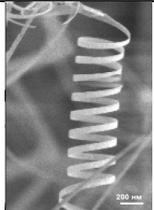
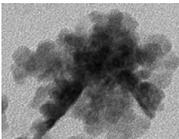
В ходе исследований было установлено, что наночастицы, используемые в инновационных нанокатализаторах, имеют несколько принципиальных морфологий, которые включают нанотрубки, наносферы, нанолисты, нанокластеры, нанозерна, нановолокна и т.д. (табл. 2.1). Зачастую они определяются как вещества в форме сферических точек, стержней, тонких пластин или объектов любой неправильной формы, с поперечным сечением менее 100 нм. Большинство исследуемых наночастиц Fe_2O_3 представляло собой многоугольники, охарактеризованные довольно четкими контурами, которые лучше видны на увеличенном ПЭМ-изображении. Типичное СЭМ-изображение, показывает, что почти все эти наночастицы Fe_2O_3 представляют собой многогранники, с довольно значительным количеством граней.

В исследованиях, для дальнейшего определения кристаллической структуры полиэдров Fe_2O_3 , были использованы просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) и рентгеновская дифракция.

Рентгенограммы показывают, что все дифракционные пики очень хорошо совпадают с пиками объемного маггемита. Кривая магнитного гистерезиса показывает, что нанокристаллы маггемита являются ферромагнитными с относительно небольшой магнитной коэрцитивной силой 10^6 Э.

Таблица 2.1

Морфология различных наночастиц (составлено автором)

Провод	Стержень	Лента	Куб	Треугольник	Пятиугольник	Шестиугольник
						
Четырехугольная звездочка	Цветок	Сфера	Кольцо	Трубка	Спираль	Дендрит
						

Инструментальная визуализация наночастиц Fe показывает, что на каждом отдельном многограннике существует только 3 вида граней [26]: восьмиугольник, шестиугольник и четырехугольник. Их соседние отношения резюмируются следующим образом: 1 восьмиугольник соседствует с четырьмя шестиугольниками и четырьмя четырехугольниками, 1 шестиугольник граничит с тремя восьмиугольниками и тремя четырехугольниками, а 1 четырехугольник граничит с двумя восьмиугольниками и двумя шестиугольниками.

Для сравнения влияния формы наночастиц Fe с экспериментальными результатами было определено отношение энергий каталитической активации между тетраэдрическими ($D = 4,8$ нм) и сферическими ($D = 4,9$ нм) наночастицами, равное около 0,66, что довольно хорошо согласуется с полученными экспериментальным значением $0,62 \pm 0,06$ (рис 2.3).

В качестве наиболее яркого примера демонстрации того, как форма наночастиц может влиять на каталитическую активность, целесообразно привести результаты исследования наночастиц, различной морфологии (рис. 2.4).

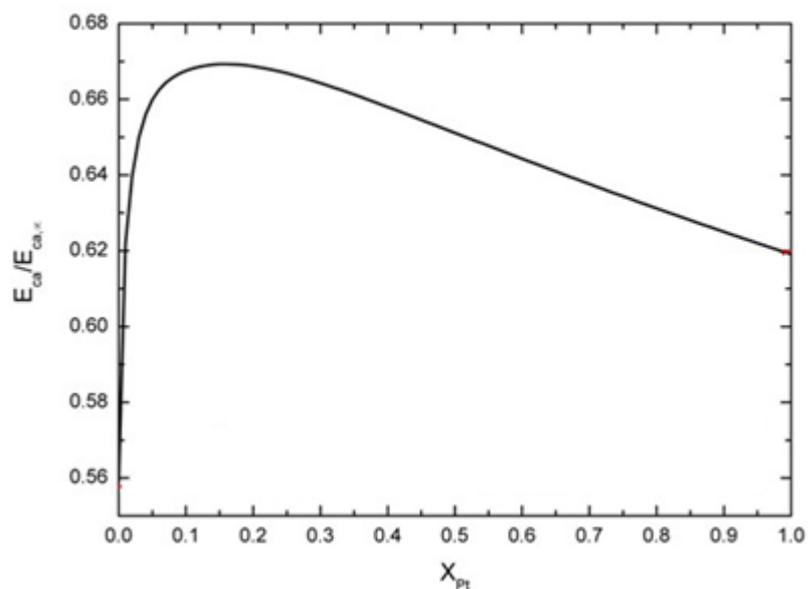


Рис. 2.3. Зависимость энергии каталитической активации для сферической наночастицы, размером 4 нм [69]

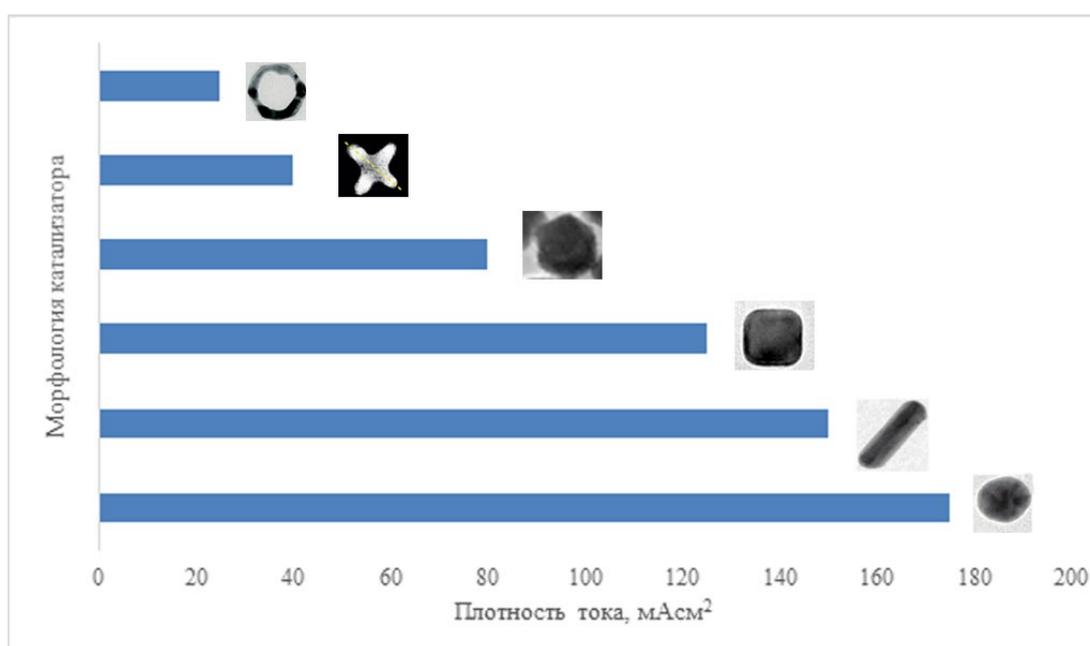


Рис. 2.4. Взаимосвязи геометрической формы наночастиц на их каталитическую активность

Данное обстоятельство обусловлено тем, что поскольку большинство каталитических реакций происходят на границах раздела периметра вокруг наночастиц, то нанокатализаторы с большой площадью поверхности обычно содержат значительное количество поверхностно-активных центров и, как правило,

обладают гораздо более высокими значениями каталитической активности [90]. Эти атомы имеют самую низкую степень координации и поэтому являются наиболее реактивными.

Таким образом, различная морфология обнажает различные активные центры, что в целом увеличивает площадь поверхности и реакционную способность. В этом случае, поскольку наночастицы позволяют целенаправленно настраивать необходимые каталитические свойства, контролируемо изменяя их морфологию, то можно обеспечить существенное повышение эффективности функционирования нанокатализаторов, действующих на их основе [118-124]. Другими словами, химию технологических процессов можно целенаправленно настроить, кардинально изменив форму наночастиц, что приводит к принципиально новому подходу к процессам и технологиям катализа, которое возможно осуществлять только в наномасштабе.

Следовательно, эффективное управление активностью нанокатализаторов, с помощью целенаправленного изменения формы наночастиц, является весьма эффективной мерой управления параметрами и характеристиками нанокатализа.

2.4. Механизм влияния поверхностных атомов

В ходе осуществленных исследований было установлено, что на активность катализаторов оказывает влияние не только форма наночастиц, определяющая количество и определенный тип граней поверхности, а также численная пропорция атомов в углах, краях и на террасах поверхности наночастиц [145-150].

Электронная структура поверхности катализаторов является основным фактором, влияющим на их основные характеристики. Осуществленные теоретические исследования показали, что электроны имеют четкую тенденцию концентрироваться преимущественно в областях с острой формой (таких, как

вершины и края), т.е. где имеется эффект острия.

Поверхностный потенциал граней наночастиц, как правило, зависит от их атомной плотности, количество валентно-ненасыщенных атомов поверхности, поверхностной плотности материала покрытия и значений энергии уровня Ферми в окислительно-восстановительных реакциях и других значимых факторов.

В ходе осуществленных экспериментальных и теоретических исследований было установлено, что поскольку энергия связи большинства металлов зависит от ориентации граней их кристаллов, то инновационные наночастицы с разными и многочисленными гранями поверхности обладают существенно повышенной каталитической активностью по отношению к различным химическим реакциям. Это обусловлено тем, что уменьшение размера частиц катализатора обычно связано с важными структурными изменениями и проявлениями довольно значительным количеством кристаллографических дефектов, способствующих каталитической активности используемого наноматериала [125].

Однако атомистическое поведение наночастиц до сих пор во многом остается неизвестным из-за многих неопределенностей, обычно связанных с высоколабильными кластерами металлов, изменяющими свою структуру в ходе химической реакции.

Исследователи Нараянан и Эль-Сайед показали, что распределение поверхностных атомов в наночастицах довольно сильно влияет на последующую активность нанокаталитической системы. Так, в ходе своего исследования они обнаружили, что значение каталитической активности наночастиц прямо коррелирует с количеством атомов на их углах и краях. Поэтому, несмотря на одинаковый размер, наночастицы, с большим количеством ребер и углов, будут значительно активнее сферических.

Также экспериментально была сравнена каталитическая активность наночастиц металлов в реакции переноса электронов, которая показала аналогичную корреляцию между долями атомов, расположенных на их углах и краях наночастиц и каталитической активностью [117].

При этом влияние атомов на углах и краях наночастиц становится доминирующим с уменьшением размера наночастиц. Цао и др. обобщили связь поверхностных атомов металла с различными координационными числами наночастиц с их размером.

В настоящее время можно математически рассчитать относительное количество краевых и угловых узлов, как функцию размера наночастицы. Так, по мере уменьшения размера наночастиц резко увеличивается число высокоактивных краевых и угловых центров, приходящихся на единицу массы катализатора (рис. 2.5).

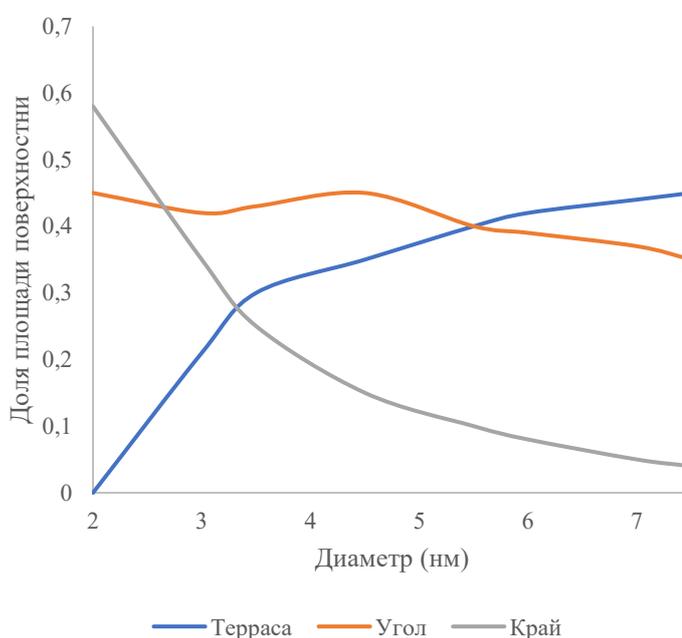


Рис. 2.5. Функция количества краевых и угловых атомов:

График доли поверхностных узлов в зависимости. Синие / красные контуры показывают области накопленной/обедненной электронной плотности. Наночастицы размером 0,8 и 1,5 нм

Поскольку активность нанокатализатора зависит от количества высокоэнергетических активных центров, то атомы, расположенные на острых концах, термодинамически и каталитически более активны, т.к. являются неудовлетворенными по валентности. Поэтому наличие множества острых углов и краев у нанокатализаторов существенно повышает их общую каталитическую эффективность [32-33].

В результате целенаправленный контроль наночастиц такого катализатора обеспечивает селективное воздействие большей части реактивных граней, т.к. структурный подход к изменению соотношения кристаллографических плоскостей и количества атомов на углах и краях нанокатализатора (рис. 2.6) напрямую регулирует его каталитическое поведение.

Эта важная поверхностная координация каталитически активных атомов или доменов существенно повышает каталитическую активность, избирательность и стабильность работы нанокатализаторов.

В частности, адсорбция и активация молекул, и десорбция образующихся продуктов химической реакции также довольно сильно зависят от поверхностных характеристик атомов нанокристаллов.

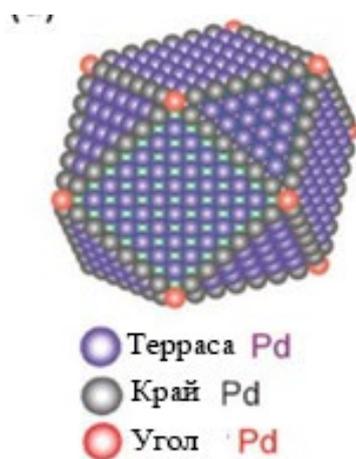


Рис. 2.6. Структура кубооктаэдрической модели, показывающая различные типы поверхностных атомов [126]

Исследования, на основе вычислительных средств структурного анализа показали, что низкокоординированные атомы, расположенные в различных поверхности дефектах металлических наночастиц катализаторов (таких, как террасы, ребра, перегибы и вакансии) являются весьма активными сайтами [133]. Кроме того, дефектные места (например, кислородные вакансии) могут играть важную роль в переносе заряда на наночастицы металлов, что способствует образованию отрицательных сильно заряженных наночастиц и существенно повышает их каталитическую активность.

Также теоретически и экспериментально было установлено, что потеря поверхностных атомов (обладающих высокой реакционной способностью) вызывает повышение энергии активации каталитической реакции, и, следовательно, ухудшение большинства ее количественных и качественных показателей и характеристик. Так, в ходе протекания каталитической реакции углы на краях наночастиц современных катализаторов сильно искажаются, зачастую образуя различные сферы, и полусферы, а в связи с этими изменениями существенно увеличивается значение энергии активации.

Если выборочно обнажаются определенные грани нанокатализатора, то можно существенно опосредовать ход химической реакции.

Из осуществленного нами топологического анализа видно, что протеканию каталитической реакции способствуют открытые структуры с малокоординационными, высокореактивными участками поверхности, расположенными на дефектах поверхности наночастиц, таких как края, ступеньки, изломы и F-центры (кислородные вакансии). Такая концепция зависимого нанокатализа в дальнейшем была достаточно детально исследована для металлических наноструктур, например, нанокристаллов железа, которые промышленно применяются в химическом катализе. Скорость образования полезного процесса на нанокристаллах железа имеет следующий порядок [117]: $(111) \gg (100) > (110)$, что свидетельствует о том, что производительность этого процесса можно довольно значительно повысить, если каждая наночастица железного катализатора будет обладать 111 гранью.

Еще в 1981 г. Спенсер и др. изучили каталитическую активность монокристаллов железа с несколькими гранями [94]. Результаты показывают, что наночастицы железа, которые предпочтительно обнажают грань нанокристалла (111), имеют самую высокую скорость каталитической реакции, а соотношение каталитической активности граней нанокристаллов (111), (100) и (110) составляет 418 : 25 : 1.

2.5. Выводы

1. Проведенные исследования показали необходимость (по экономическим причинам) перехода от практического использования в качестве катализаторов на НПЗ благородных (довольно дорогих) металлов к неблагородным (более дешевым) металлам. Катализаторы на основе железа в последнее время привлекают большое внимание как более экологичные альтернативы более дорогим металлам, а также из-за их меньшей нетоксичности и возможности легкой переработки с использованием внешнего магнитного поля. При этом была установлена высокая каталитическая эффективность железа, которое в ряду материалов катализаторов занимает второе место, уступая на 20-25% лишь никелю.

2. В ходе исследований было выяснено как структуры масштаба инновационных наночастиц обеспечивает оптимальную производительность каталитических реакций на ГПЗ и НПЗ, для получения метанола из метана. Так, когда размер наночастицы катализатора уменьшается (до 2-5 нм), то ее удельная площадь поверхности значительно увеличивается, следовательно, на поверхность выходит больше атомов, а площадь ее поверхности значительно увеличивается по отношению к объему. Это имеет довольно важное значение для обеспечения эффективности протекания химических реакций. Была получена количественная зависимость активности нанокатализаторов как от количественного содержания (от 2-50 %) поверхностных атомов, так и от размера (от 3-13 нм) слагающих их наночастиц.

3. Исследования позволили установить влияние формы наночастиц катализаторов на их каталитическую активность. Было установлено, что наночастицы, используемые в инновационных нанокатализаторах, имеют несколько (14) принципиальных морфологий, которые включают нанотрубки, наносферы, нанолисты, нанокластеры, нанозерна, нановолокна и т.д. Также было установлено, что большинство используемых в исследованиях наночастиц Fe_2O_3 представляют собой правильные многоугольники.

4. Было установлено количественное влияние (в 5 раз от многогранного кольца до шара) геометрической формы наночастиц на их каталитическую активность.

5. В ходе исследований был уточнен механизм каталитического воздействия поверхностных атомов, который заключается во влиянии определенного типа граней наночастицы катализатора, а также численной пропорции атомов в углах, краях и на террасах поверхности наночастиц катализатора.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В КАТАЛИЗАТОРАХ

3.1. Металлические наночастицы катализаторов

Наноструктуры переходных металлов, появившиеся как альтернатива классическому делению на гомогенные и гетерогенные катализаторы, имеют особое значение в технологическом катализе. Они находятся в континууме выделенных размеров, существующих между молекулярными металлоорганическими соединениями, металлическими кластерами, наночастицами (а также коллоидами или золями) и металлами в твердом состоянии [30,55]. Для переработки попутного нефтяного газа в метанол, в качестве катализаторов, зачастую используют довольно дорогие металлы: золото, платину, иридий и др., обладающих различными характеристиками, и имеющими различные типы (рис. 3.1).

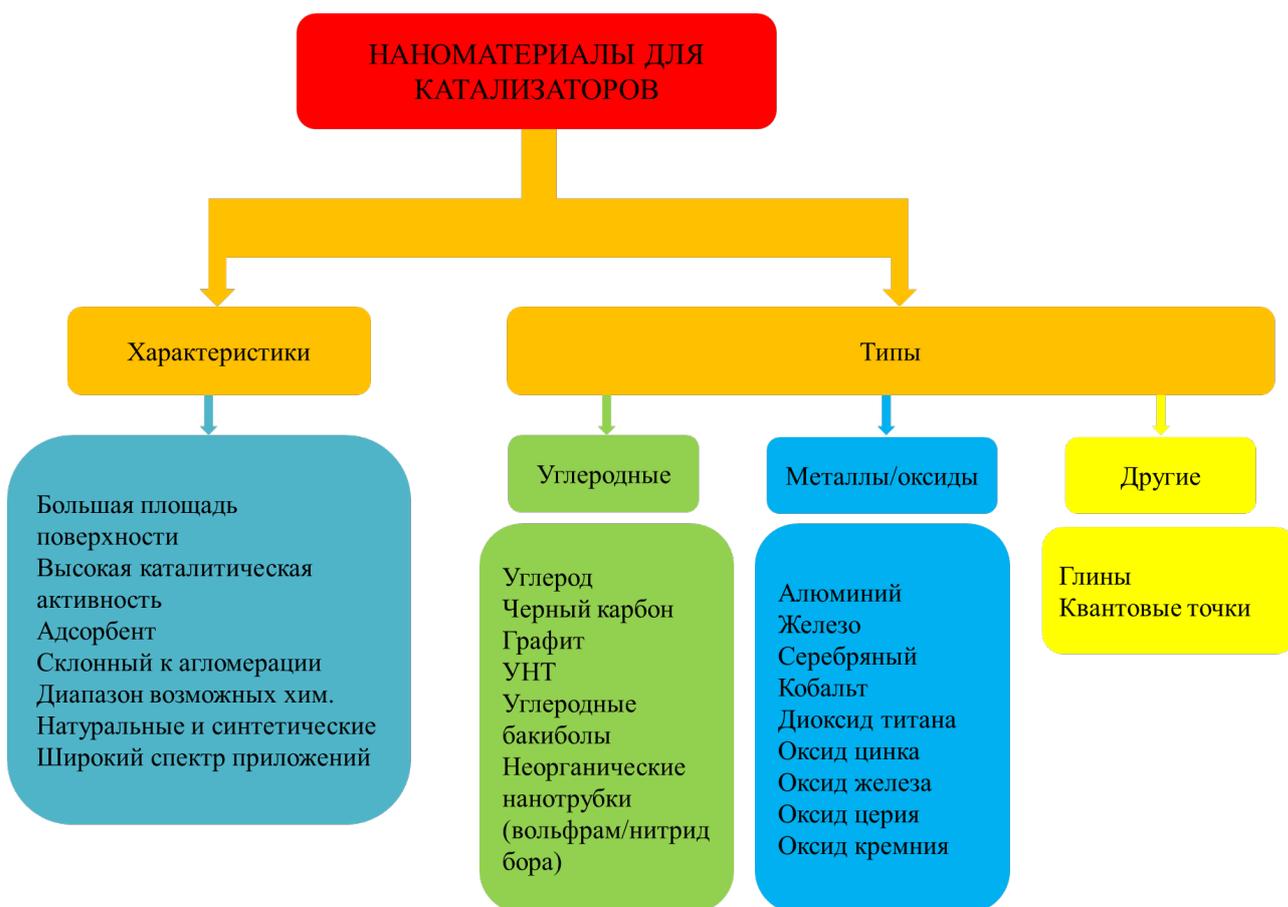


Рис. 3.1. Применение различных наноматериалов в катализаторах на ГПЗ и НПЗ

Однако обладая довольно высокой себестоимостью эти материалы неизбежно предполагают замену на более дешевые, а наночастицы железа (благодаря неизбежно низкой цене железа), как раз, имеют и низкую себестоимость получения. Самое главное, при этом наночастица железа обладают довольно хорошей каталитической активностью, проявляемой в процессах переработки попутного нефтяного газа.

3.2. Железные нанокатализаторы

Катализаторы на основе железа в последнее время привлекают большое внимание как более экологичные альтернативы более дорогим металлам, а также из-за их нетоксичности и возможности легкой переработки с использованием внешнего магнитного поля. Более того, они проявляют высокое сродство к поглощению газов в своей кристаллической структуре, снижая их энергетический барьер активации, способствуя рекомбинации между ними [127-129 131].

Кроме того, катализаторы на основе железа привлекли к себе больше внимания из-за их замечательных окислительно-восстановительных свойств, т.к. имеют дополнительные структурные и химические промоторы [59].

К настоящему времени уже известен широкий набор нанокластеров оксидов железа различных размеров (от одного до нескольких сотен нанометров), со своим спектром межкластерных взаимодействий и разнообразной надкластерной структурой [57,58].

Наночастицы железа, как и наночастицы многих других металлов, характеризуются особыми физико-химическими свойствами, которые зачастую принципиально отличны от свойств железа в его макрокристаллическом состоянии. В частности, было установлено, что температура плавления, значение электропроводимости, энергии активации электронных переходов, каталитической активности и многих других физико-химических свойств зависят от размера наночастиц железа. При этом удельная поверхность наночастицы железа диаметром 13,4 нм составляет $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{кг}$ [28,35-36].

Характерной особенностью нанокристаллического железа является существование его нескольких полиморфных модификаций: низкотемпературной (α -Fe) и высокотемпературных (β -Fe, γ -Fe и δ -Fe). Все эти модификации имеют разные температурные интервалы своей устойчивости и значительно отличаются друг от друга типом своих кристаллических решеток, а также некоторыми физическими и химическими свойствами: плотностью, особенностями ферромагнетизма, способностью растворять углерод, азот и т.д. (рис. 3.2-3.7).

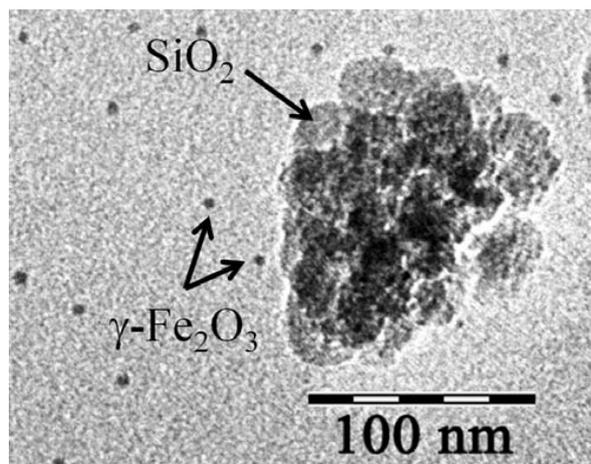


Рис. 3.2. Электронно-микроскопический снимок наноструктуры γ -Fe₂O₃-SiO₂ [16]

Необходимо отметить, что химические и магнитные свойства большинства наночастиц довольно сильно зависят от конкретного типа наружных поверхностей, а для химически активных металлов (таких, как железо), также и от структуры их оксида, формирующихся на поверхности [135].

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что у наножелеза часть катионов Fe₃₊ формирует на поверхности его наночастиц фазу γ -FeOOH, а оставшаяся часть образует фазу нестехиометричного магнетита в суперпарамагнитном состоянии, расположенного ближе к центру подобных частиц. При этом в наночастицах железа доля γ -FeOOH в оболочке («рыхлый» ее поверхностный слой) существенно уменьшается с увеличением среднего размера.

На рис. 3.3. приведено схематическое строение наноразмерных частиц железа (полученное И.Б. Бычко и др.): центр (ядро) подобной наночастицы

состоит из элементарного железа, окруженного оксидной оболочкой с гидроксильными группами на поверхности.



Рис. 3.3. Схема структуры наночастиц железа [136]

Анализ полученных данных электронограмм наночастиц железа также показывает существование 3-х различных фаз, которые отвечают металлическому Fe и 2-м его оксидам: Fe_3O_4 и $\gamma\text{-}Fe_2O_3$. При этом кристаллическим решеткам оксидов железа Fe_3O_4 и $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ соответствуют следующие рефлексы: (220), (311), (400), (422), (511) и (440). Наличие таких рефлексов позволяет сделать предположение в отношении размера оксидной оболочки, которая окружает металлическое ядро наночастицы железа (рис. 3.4). Так, если принять во внимание, что каждая плоскость отвечает только одному атомарному слою, то возможное окисление металлического железа простирается на глубину ядра не менее 6 атомарных слоев.

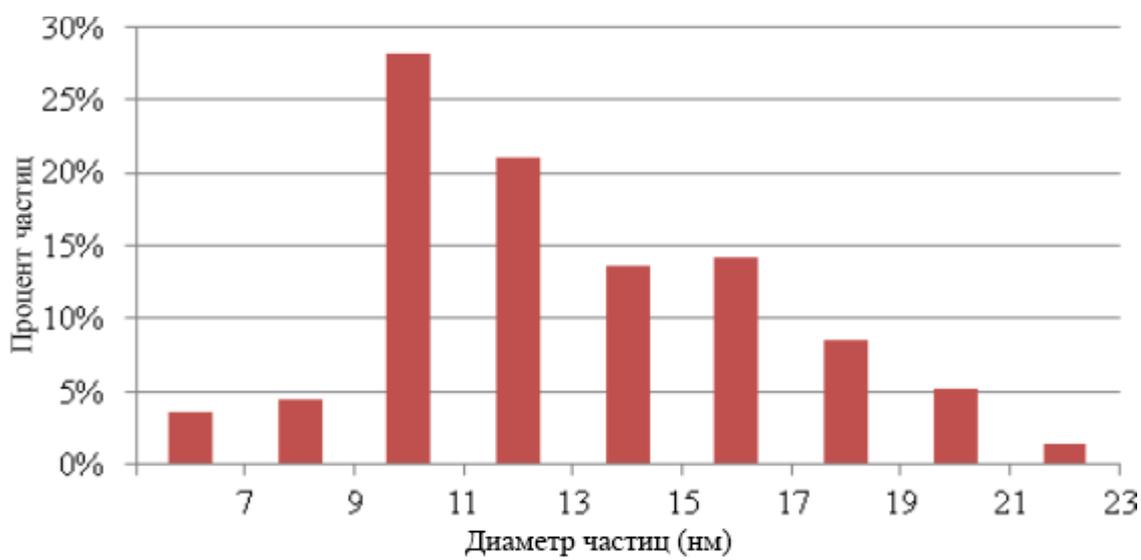


Рис. 3.4. Гистограмма размеров наночастиц магнетита, измеренная по ПЭМ-изображениям CSNP, что дает средний диаметр 13 нм

Магнетит состоит из анионов кислорода в плотноупакованной структуре с катионами железа в междоузлиях. Магнетит имеет рН равный 6-6,5, довольно чувствительный к свойствам окружающей среды. Так, оксиды железа имеют положительный поверхностный заряд в растворах с рН ниже их собственного рН.

Защита от коррозии является важной задачей, поскольку наночастицы магнетита могут растворяться в кислой или щелочной среде, а также окисляться до маггемита. Окисление Fe^{2+} снижается в присутствии неорганических лигандов в следующем порядке: перхлорат > фторид > нитрат > хлорид > карбонат > сульфат > силикат > фосфат [144].

Существует довольно значительная разница в переходе от FeO к Fe_3O_4 и Fe_2O_3 между наночастицами (рис. 3.5а-с) и объемным железом (рис. 3.5d). Так, по мере окисления объемного железа концентрация металлического железа уменьшается, и FeO , образовавшийся на поверхности, далее окисляется до Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . При этом в ходе такого окисления происходит гораздо более сильное накопление Fe_3O_4 и эта тенденция продолжает оставаться доминирующей (рис. 3.5).

Для наночастиц явление окисления заметно отличается от моножелеза (рис. 3.5а-с). Так, на начальном этапе окисления образовавшийся на поверхности FeO , почти полностью окисляется до Fe_2O_3 . По мере дальнейшего снижения концентрации металлического железа Fe_2O_3 продолжает развиваться совместно с эволюцией Fe_3O_4 на сравнительно более поздней стадии [137]. Это происходит потому, что превращение FeO в Fe_2O_3 происходит довольно быстро и любые промежуточные соединения, такие как Fe_3O_4 , в этом процессе рассматриваются только как следы.

В частности, для наночастиц размером менее 10 нм этот переход от FeO к Fe_2O_3 происходит намного быстрее, а потому Fe_2O_3 и Fe_3O_4 накапливаются одновременно. При этом осуществленный научный анализ основных химических компонентов также показал, что по мере уменьшения размера наночастицы количество видов, образующихся при окислении, увеличивается. А более

большие частицы могут быть определены с меньшим количеством компонентов по сравнению с частицами менее 10 нм, что также означает, что на ранних стадиях окисления могут присутствовать и другие промежуточные виды.

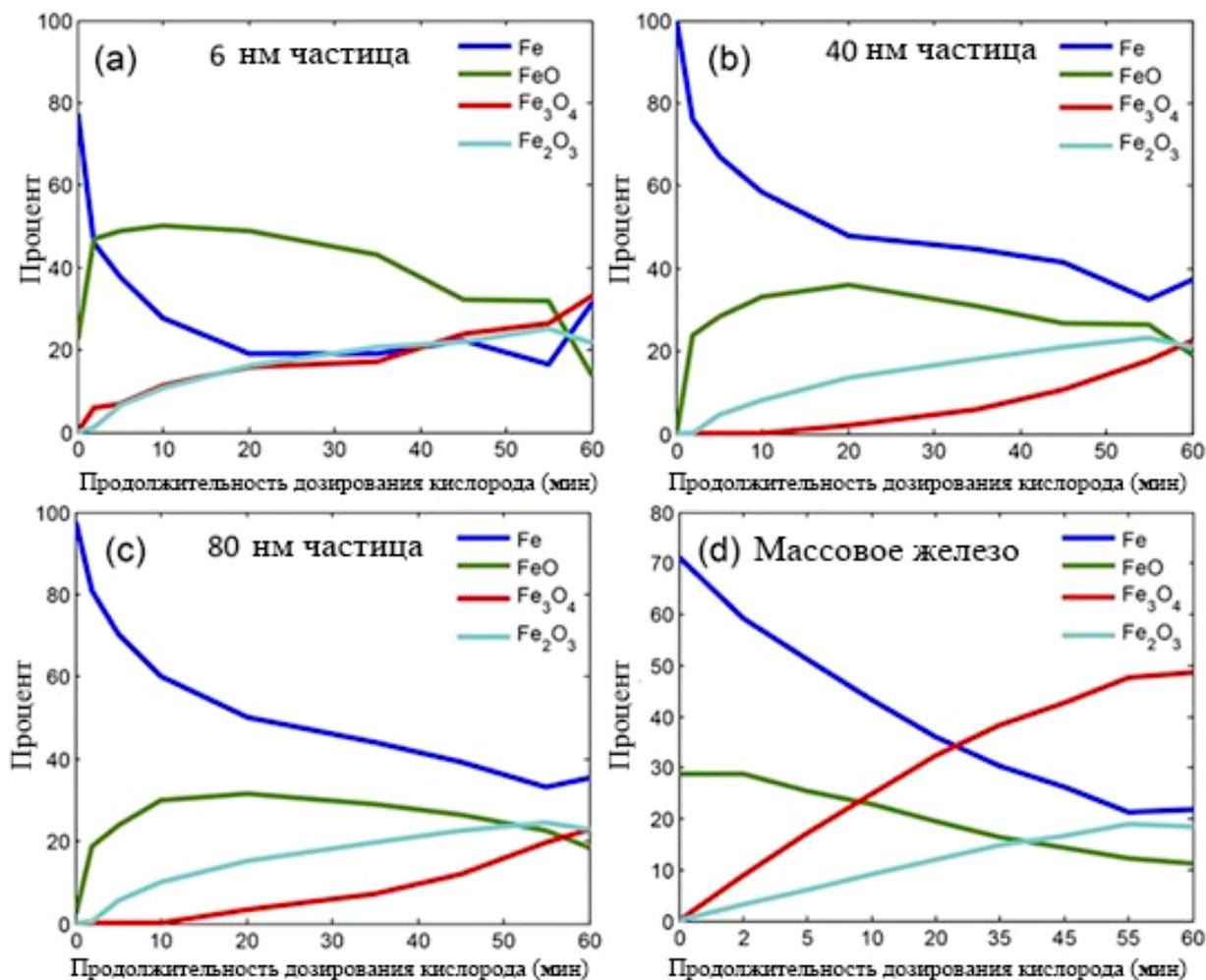


Рис. 3.5. Изменение концентрации Fe, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ во время окисления кислородом при 1×10^{-8} мбар, наблюдаемого для (а) частицы железа с диаметром 6 нм, (б) частицы железа с диаметром 40 нм, (с) частицы железа с диаметром 80 нм и (д) объемным железом [142]

Знание этого фазового превращения на ранних стадиях окисления наночастиц железа позволяет раскрыть механизм образования оксидных слоев (рис. 3.6). Известно, что оксиды железа растут в виде многослойных шкал FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃ и что частицы железа или оксида железа имеют выраженную структуру «ядра – оболочки».

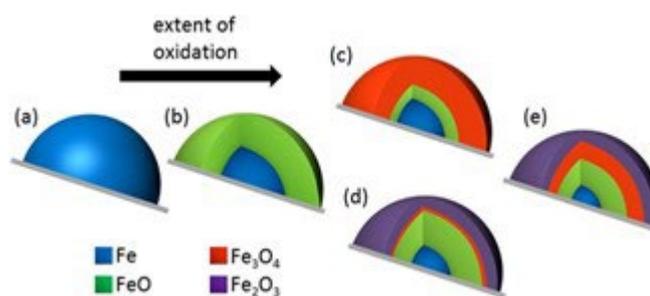


Рис. 3.6. Механизм окисления наночастиц железа [142]

В ходе исследования была установлена схема механизма окисления наночастиц железа при нормальной температуре окружающей среды. Так, ранняя стадия окисления металлического железа (а) приводит к образованию термодинамически неустойчивого FeO (b). Либо непосредственно из промежуточной фазы Fe: FeO: Fe₃O₄ для объемного (c), либо через состояние с доминирующей фазой Fe₂O₃ в наночастицах (d) это превращается в слои Fe: FeO: Fe₃O₄: Fe₂O₃ (e).

Когда кислород при нормальной температуре взаимодействует с металлическим железом (рис. 3.6a), то первоначальное окисление приводит к образованию слоя FeO (рис. 3.6b). Поверхность этого FeO-слоя, из-за быстрой трансформации промежуточного слоя Fe₃O₄, переходит в полностью окисленное состояние Fe₂O₃.

При дальнейшем окислении внешний слой Fe₂O₃ насыщается, а уменьшение концентрации Fe и FeO соответствует дальнейшему росту промежуточного слоя Fe₃O₄. Для объемной поверхности состояние, показанное на рис. 3.5 не рассматривается, т. к. скорость превращения поверхности Fe₃O₄ в Fe₂O₃ является медленной, а потому непосредственно наблюдалось значительно большее увеличение Fe₃O₄.

После первоначального окисления наночастиц железа, при поступлении дополнительной дозы кислорода, наблюдалось уменьшение металлического ядра и соответствующее увеличение слоя FeO, которое теперь переходит в фазу Fe₃O₄ в области между слоями FeO и Fe₂O₃ и с небольшим увеличением Fe₂O₃, что приводит к полному окислению тонких слоев Fe₃O₄ ниже существующего

слоя Fe_2O_3 . Размер такой оболочки, образуемой в процессе окисления при нормальной температуре, увеличивается на два-три нанометра.

Вполне ясно видно, что частицы железа менее 40 нм окисляются намного быстрее. Это обусловлено тем, что наночастицы с меньшим радиусом кривизны имеют больше различных структурных нарушений и меньше совпадений между кристаллитами, которые усиливают процессы диффузии вакансий и катионов железа.

Необходимо учитывать и то, что наличие оксидных слоев в наноминералах железа позволяет создавать наноразмерные целенаправленно активные частицы [37,44]. В этом плане практический и теоретический интерес представляют результаты исследований окислительно-восстановительных реакций в системе «газ – тонкодисперсные минеральные системы», с участием поверхностно-активных центров и фотосорбированных молекул газовой фазы (например, молекул кислорода).

Таким образом, для катализаторов наночастицы железа (рис. 3.7) имеют свои преимущества: их легкое создание и высокую удельную поверхность.

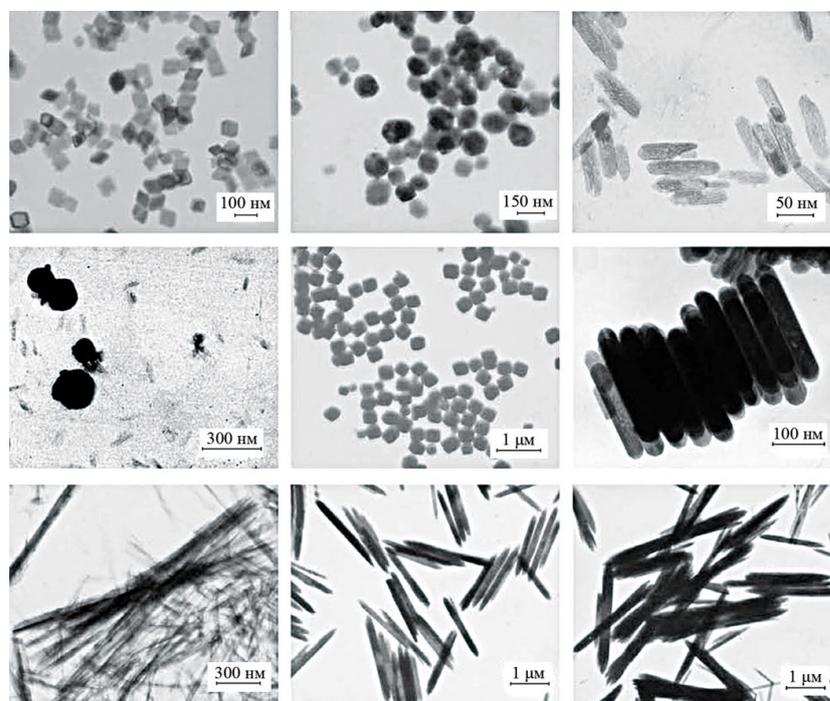


Рис. 3.7. Морфология наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [67]

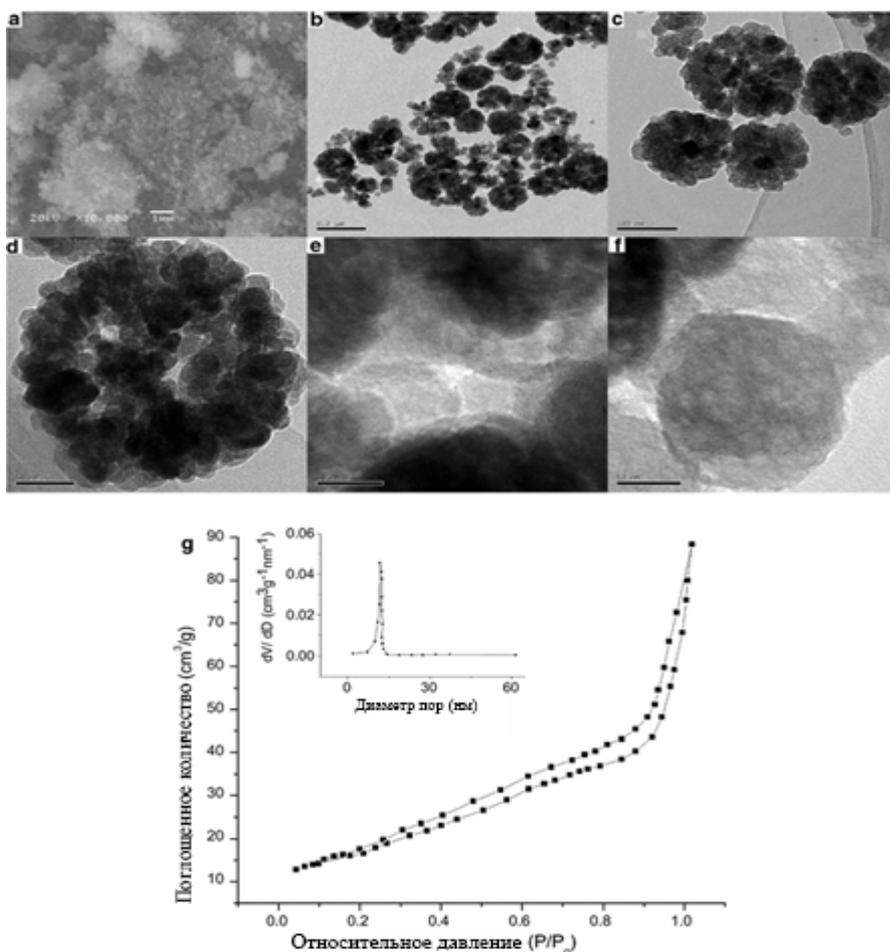


Рис. 3.8. а) SEM-изображения приготовленного Fe₃O₄; б) ТЕМ-изображение продукта; с) полые сферические агрегаты; д) сферические агрегаты; е) и ф) HRTEM-изображения продукта. г) Изотерма адсорбции-десорбции азота и соответствующая кривая распределения пор по размерам наночастицы [66]

Структурная характеристика показывает, что преобладающей морфологией наночастиц железа являются наностержни, нанотрубки, пористые полые наносферы (рис. 3.8), наносферы, прямоугольные нанопластинки, октаэдрические и наночастицы неправильной формы.

3.3. Применение коллоидного и наносферного катализаторов, выполненных на основе оксида железа (III)

Значительный практический интерес представляет изучение каталитической активности наноксидов железа [1]. Для этого первоначально было

проведено сравнение каталитической активности наноразмерных катализаторов на основе железа с различным средним размером частиц и химическим составом.

Среди всех исследованных наночастиц железа пористые полые сферы (диаметром 140 нм) оказались лучшими среди всех этих катализаторов [56]. Каталитические свойства наночастиц оксида железа можно легко изменить, контролируя форму, размер, морфологию и модификацию поверхности наноматериалов (рис. 3.9).

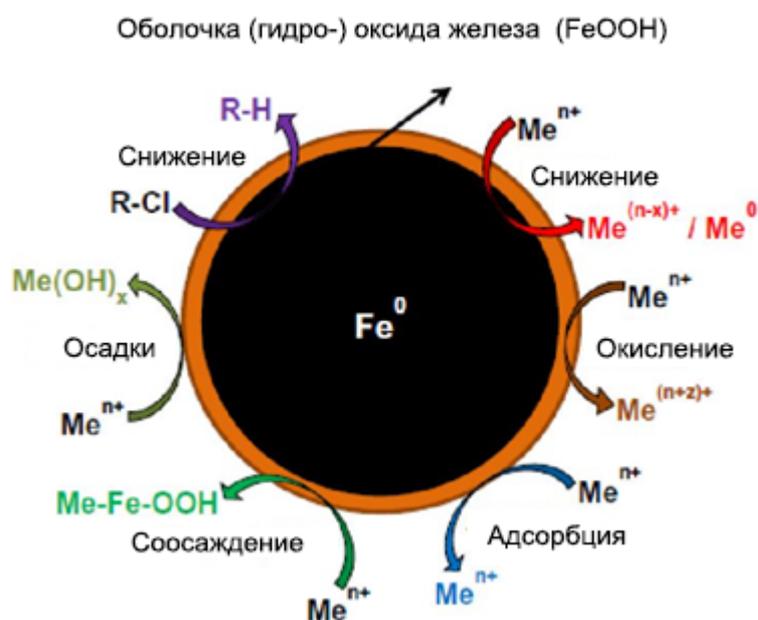


Рис. 3.9. Структура «ядро - оболочка», раскрывающая различные механизмы удаления металлов и хлорированных соединений

В рамках эксперимента использовались следующие методы [1]:

- плазмохимический синтез нанокатализаторов;
- сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия;
- капиллярный электрофорез;
- гравиметрический анализ и определение изменения рН.

В первой серии опытов применение обработки сырья комбинировалось с использованием коллоидного катализатора на основе α - Fe_2O_3 (катализатор №1) [1]. Во второй серии опытов применение радиационной обработки углеводородного сырья сочеталось с использованием полиметаллических Fe-Co-Ni

нанокатализаторов, полученных ранее плазмохимическим методом (катализатор № 2).

Внешний вид коллоидных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (катализатор №1) представлен на рис. 3.10. Было установлено, что химические реакции происходят гораздо интенсивнее с катализатором № 1, чем с катализатором № 2 [1].

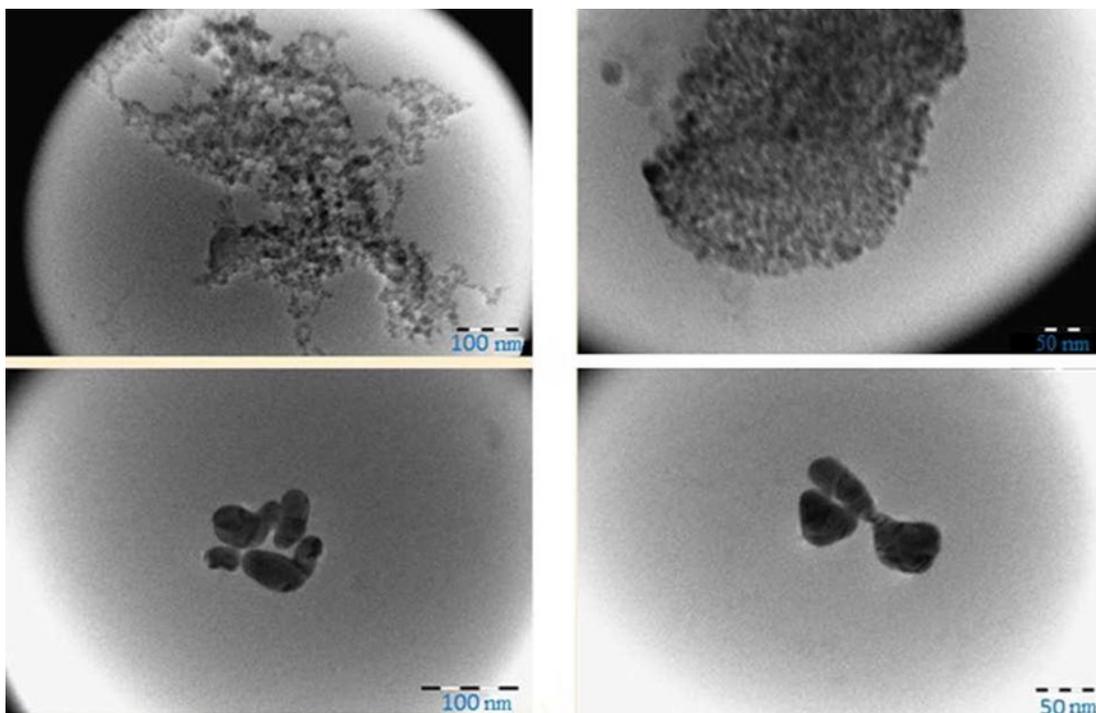


Рис. 3.10. Электронная микрофотография катализатора № 1.

Изображение получено с помощью просвечивающей электронной микроскопии [1]

Кроме того, изображение ПЭМ показывает, что вновь синтезированные наночастицы $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ имеют примерно сферическую форму со структурой «ядро-оболочка» (рис. 3.11). При этом средний диаметр ядра составляет 12 нм, а толщина оболочки – 2 нм [139]. HRTEM показывает, что каждая наночастица $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ принимает поликристаллическую структуру с жесткими краями.

ПЭМ-изображения (рис. 3.12) переработанного катализатора (после 10 циклов реакций) показывают, что наночастицы сливаются с более крупными частицами неправильной формы с кристаллическими субструктурами на поверхности. HRTEM показывает, что субструктура является поликристаллической [132].

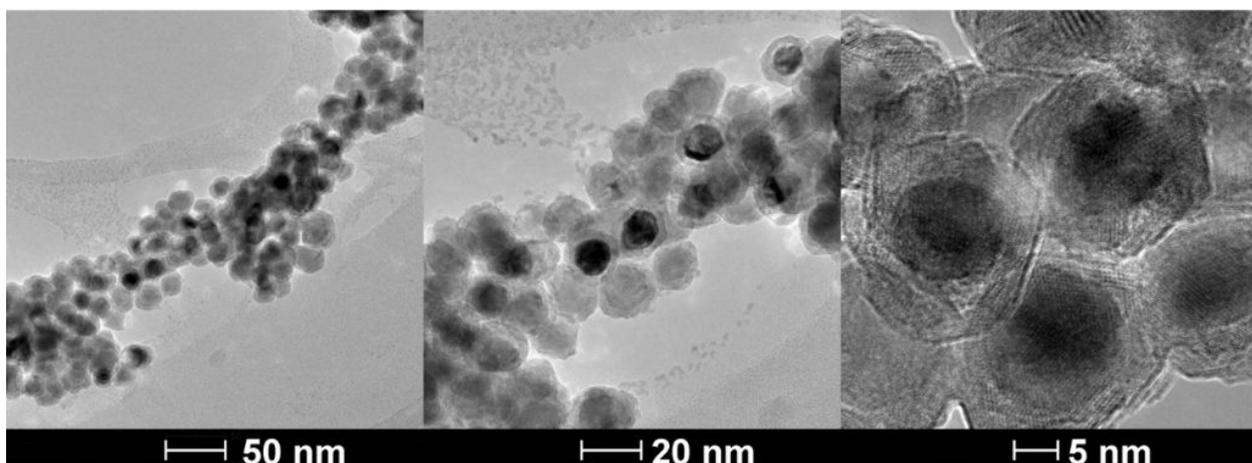


Рис. 3.11. ТЕМ и HRTEM наночастиц Fe/Fe₃O₄ [132]

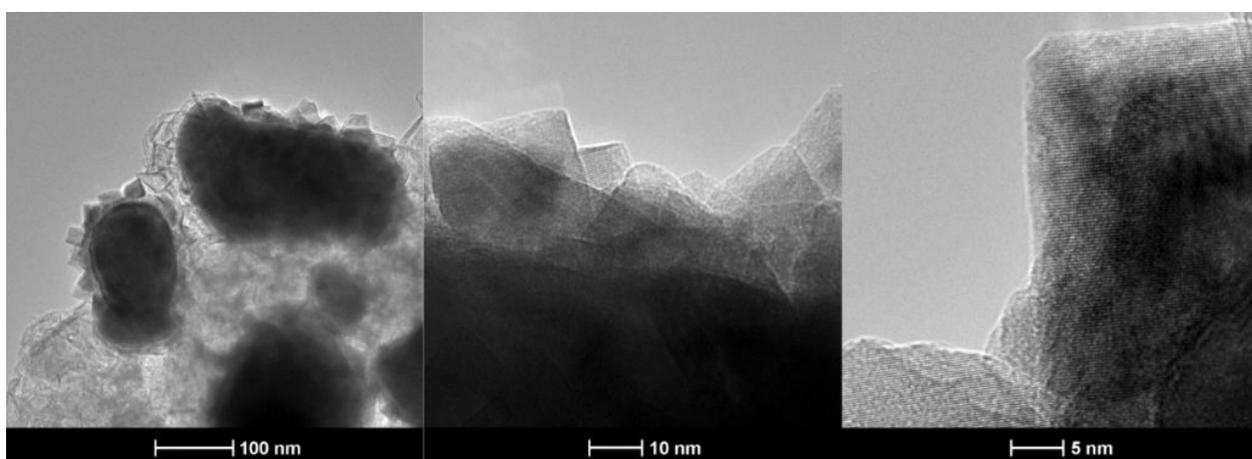


Рис. 3.12. ПЭМ и ВРПЭМ наночастиц Fe/Fe₃O₄, после проведения 10 каталитических циклов [132]

Рентгенограммы наночастиц Fe/Fe₃O₄, в зависимости от количества каталитических циклов, показаны на рис. 3.13.

Рентгенофазовый анализ свежеприготовленных наночастиц Fe/Fe₃O₄ подтвердил их кристаллическую структуру: наблюдаются только пики (110) и (200), соответствующие ОЦК-Fe [107]. Рентгенофазовая характеристика рециклированных наночастиц после каждого цикла катализа показала, что кристалличность такого катализатора изменилась от ОЦК-Fe до смеси ОЦК-Fe и Fe/Fe₃O₄ (опыты с 1 по 17) и, в конечном итоге, до Fe₃O₄ (после 18-го запуска реакции катализа). Кроме того, анализ XPS свежего катализатора (табл. 3.1) вполне согласуется с оксидом железа, который был покрыт молекулярным

слоем олеиламина/HDA·HCl.

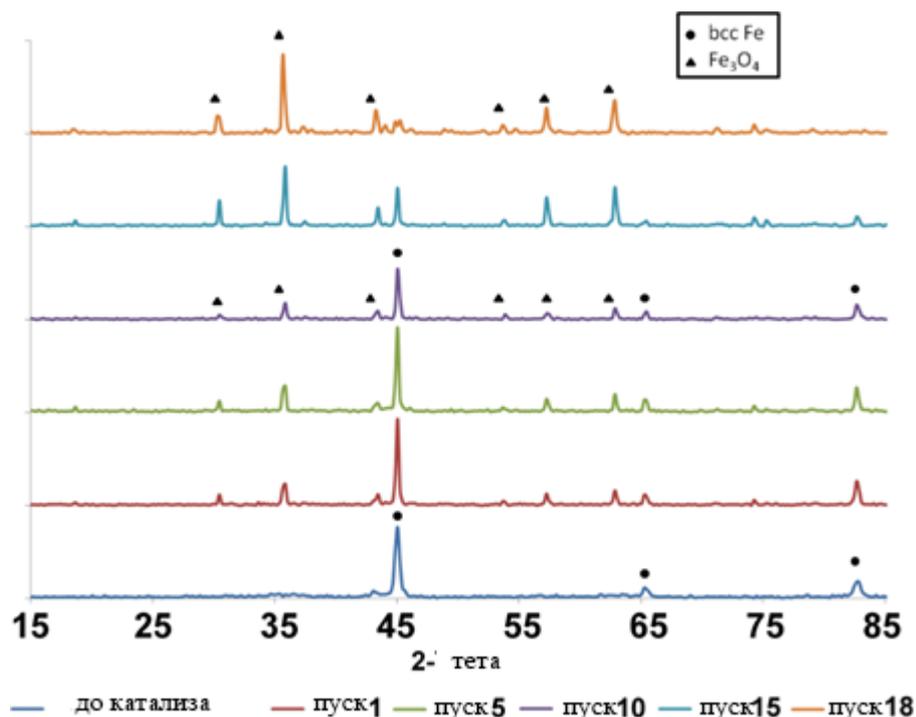


Рис. 3.13. Рентгенограммы наночастиц Fe/Fe₃O₄ в зависимости от каталитического цикла (2 часа при 400 °С) [132]

Таблица 3.1

Содержание железа, кислорода, азота, углерода и хлоридов на поверхности катализатора, определенное с помощью XPS, в зависимости от каталитических циклов [132]

Образец	Fe	O	N	C	Кл
Свежий катализатор	3,4	30	2,5	60,8	3,3
5 пробегов	11,8	38,5	1,9	46,7	1,2
10 пробежек	3,2	12	1,6	82,8	0,4
6 циклов с последующим восстановлением H ₂	12,9	43,8	1,3	41,2	0,8

Наличие XPS указывает на некоторое снижение содержания углерода после первых пяти циклов, за которым следует от цикла 5 до цикла 10 увеличение содержания углерода (как показано на рис. 3.14). Это согласуется с гипотезой о том, что поверхность нанокатализаторов во время начальных запусков теряет координирующие лиганды HDA. Одновременная потеря азота и хлора

согласуется с этим выводом [132].

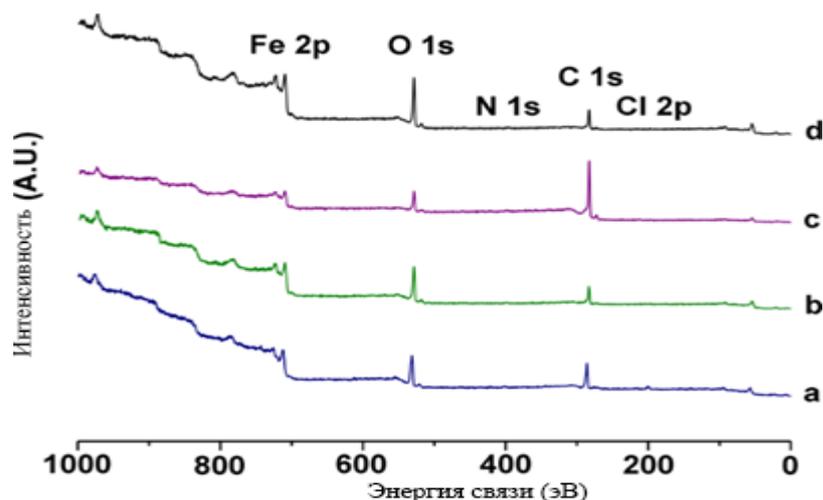


Рис. 3.14. Исследования катализатора с помощью XPS [132]:

а) полученного при синтезе ГДА; б) после 5 прогонов; в) после 10 прогонов; г) после 6 прогонов. Каталитические опыты проводили в течение 2 ч при 400 °С

Область Fe 2p (рис. 3.15) дает необходимую информацию о степени окисления железа в наночастицах.

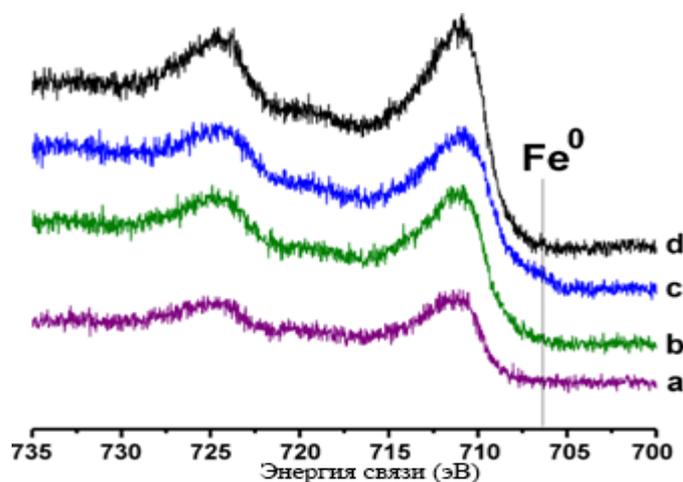


Рис. 3.15. РФЭС области Fe 2p^{3/2} и Fe 2p^{1/2} для катализатора [132]:

а) после 10 циклов; б) после 5 циклов; в) полученный с ГДА; г) после 6 циклов

Так, небольшой пик около 706,5 эВ указывает на то, что Fe(0) присутствует в свежем катализаторе, но практически полностью отсутствует после того, как этот катализатор подвергся 5 запускам. Он снова появляется в образце,

восстановленном H_2 . Это указывает на то, что поверхностный слой свежесинтезированных наночастиц содержит небольшое количество $Fe(0)$ в дополнение к Fe^{2+} и Fe^{3+} , что хорошо согласуется с данными предыдущих исследований [132]. Однако деконволюция области $Fe\ 2p$ довольно сложна из-за большого количества пиков, необходимых для точной подгонки кривой.

Экспериментальные данные показывают, что каталитическая скорость реакции остается практически неизменной и составляет $0,00113 \pm 0,00005\ c^{-1}\ g^{-1}$ при расходе CO_2 и при $400\ ^\circ C$ [107].

3.4. Каталитические свойства наночастиц железа

В реакциях образования метанола каталитическая активность на поверхностях наночастиц Fe определяется их склонностью к диссоциации углеводородных молекул и уравнивается силой связи активных форм. При этом электронное состояние Fe с наполовину заполненными d -полосами, проявляют наибольшую активность, где вероятность диссоциации не слишком мала, а энергия адсорбции не слишком велика.

Катализаторы в этих процессах играют весьма важную роль: во-первых, катализаторы помогают обеспечить реакции, чтобы получить требуемую продукцию; во-вторых, они помогают химической реакции существенно снизить величину энергии активации для того, чтобы ускорить процесс ее протекания (рис. 3.16).

Наноматериалы, как правило, более эффективны, чем обычные катализаторы, что объяснено двумя причинами [57]. Во-первых, когда материалы катализатора изготавливаются в наномасштабе, то они приобретают новые весьма важные физико-химические свойства, которых нет у их макроскопических аналогов. Кроме того, их чрезвычайно малый размер (обычно 5–100 нм) обеспечивает огромное отношение площади поверхности к объему. Обе эти причины имеющиеся объясняют универсальность и высокую эффективность

нанокатализаторов.

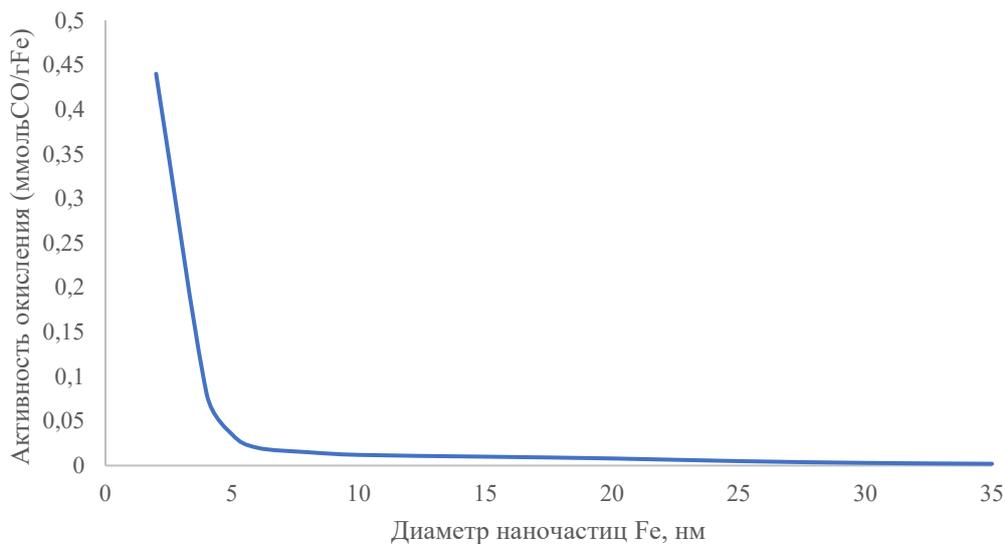


Рис. 3.16. Зависимость каталитической активности от размера частицы железа в реакции окисления CO при 0°C

Таким образом, с позиций электронных конфигурации высокая каталитическая активность наночастиц Fe обусловлена, в частности, следующими причинами:

- гораздо большей долей атомов Fe, находящихся на их поверхности и имеющих возможность взаимодействовать с внешней средой;
- высокой концентрацией реакционно активных мест (так, в случае наночастиц Fe реакционно-активными местами для развития каталитических реакций являются их вершины, грани и ребра);
- соответствием разницы между энергетическими уровнями электронов тепловой энергии kT (в железных нанокластерах, имеющих размер порядка 2 нм);
- отличием электронной конфигурации атомов Fe, находящихся на их поверхности (по сравнению с внутренними атомами).

Поэтому, фактически гораздо выгоднее и эффективнее использовать катализаторы на основе наноразмерных частиц Fe, тем более что большая часть атомов такого катализатора представляется вполне доступной реагентам. В результате чего эффективность катализа возрастает в десятки раз.

Таким образом, модулируя поверхность наночастиц, можно значительно улучшить такие физико-химические свойства, как активный центр катализатора, кислотность или основность, а также пористость, обеспечивающая его проницаемость для CH_4 . Так, в частности, функционализация поверхности нанокатализаторов играет особо важную роль в повышении общей кислотности, что в конечном итоге повышает их каталитическую активность.

3.5. Изменения наночастиц катализаторов в ходе химических реакций

Имеющийся практический опыт показывает, что простое (без носителей) использование нанокатализаторов, выполненных из металлических наночастиц, не будет целесообразным по экономическим и технологическим причинам [2].

К тому же, катализатор в виде специального слоя из наночастиц обладает весьма значительным гидростатическим сопротивлением, поэтому требуются специальные фильтры для задержки и отделения наночастиц от реагентов и образуемых полезных продуктов, что также снижает экономическую эффективность их использования.

На практике эти проблемы частично решают путем нанесения активного компонента катализатора на связующий компонент с более подходящими структурными свойствами, а также усовершенствованием применяемых на ГПЗ и НПЗ реакционных систем [39-45]: вместо стационарного слоя гранулированного катализатора (таблетки, шарики, лепестки и т.д.) используют системы с движущимся, эбуллиоскопическим и кипящим слоями нанесенных катализаторов.

Однако, даже при оптимальной пористой структуре связующего компонента и точно сбалансированной активности, и селективности гидрирующего и крекирующего компонентов, использование перечисленных методов не решает полностью проблему снижения эффективности работы катализатора [140,143].

В этих случаях весьма эффективными являются тонкие пленки микропористого (диаметр пор <2 нм) и мезопористого (2–50 нм) цеолита, которые используют в качестве подложек (рис. 3.17) для различных катализаторов.

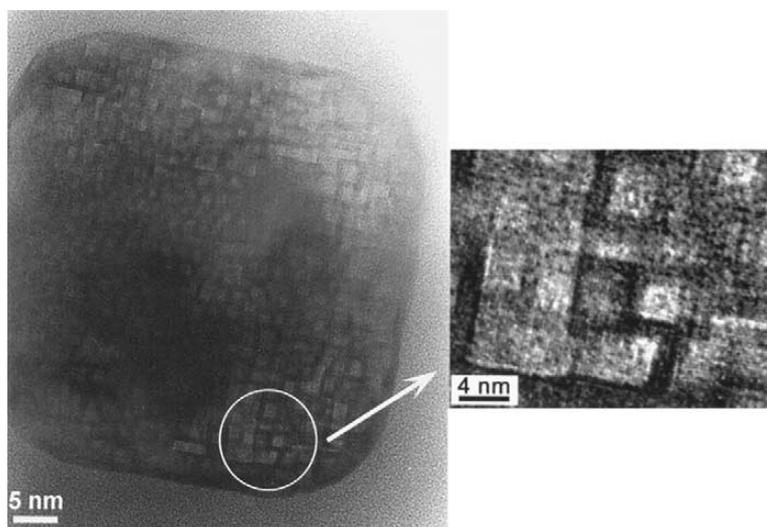


Рис. 3.17. ПЭМ-изображения нанопластин цеолита, распределенных по сетке [141]

Диспергирование металлических наночастиц на соответствующих носителях является эффективной стратегией улучшения исходящих каталитических характеристик и дальнейшего снижения производственных затрат при обеспечении химической производств (в том числе, на ГПЗ и НПЗ).

3.6. Выводы

1. В ходе исследований было установлено, что наночастицы железа характеризуются особыми физико-химическими свойствами, которые зачастую принципиально отличны от свойств железа в его макрокристаллическом состоянии. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что у наножелеза часть катионов Fe^{3+} формирует на поверхности его наночастиц фазу γ -FeOОН, а оставшаяся часть – образует фазу нестехиометричного магнетита в суперпарамагнитном состоянии, расположенного ближе к центру подобных частиц. При этом в наночастицах железа доля γ -FeOОН в оболочке («рыхлый» ее поверхностный слой) существенно уменьшается с увеличением

среднего размера.

2. Структурные исследования показывают, что преобладающей морфологией наночастиц железа являются наностержни, нанотрубки, наносферы, прямоугольные нанопластины, многоугольники и наночастицы неправильной формы.

3. Было установлено, что некоторые каталитические свойства наночастиц оксида железа можно легко изменить, контролируя форму, размер, морфологию и модификацию поверхности наноматериалов.

4. В ходе исследований были установлены различные виды технологических потерь (вымывание, агрегация) наночастиц катализаторов и определены их количественные соотношения, приводящие к существенному ограничению их применимости по экономическим причинам.

5. Диспергирование металлических наночастиц на соответствующих носителях является довольно эффективной стратегией улучшения их исходных каталитических характеристик и дальнейшего снижения производственных затрат при обеспечении химических производств (в том числе, на ГПЗ и НПЗ).

6. Катализаторы на основе железа, в своей кристаллической структуре проявляют довольно высокое сродство к поглощению газов, снижая их энергетический барьер активации, способствуя рекомбинации между ними. Кроме того, катализаторы на основе железа весьма эффективны из-за их высоких окислительно-восстановительных свойств, т.к. они зачастую имеют дополнительные структурные и химические промоторы.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ

4.1. Природные и искусственные цеолиты

В настоящее время известно около 40 природных цеолитов (образующихся как в вулканических, так и в осадочных породах), среди которых наиболее часто добываемые и используемые в химической промышленности минеральные формы включают шабазит, клиноптилолит и морденит. Среди разных стран, в настоящее время Китай является ведущим мировым производителем природных цеолитов: на его долю приходится 320 тыс. т добычи (рис. 4.1).

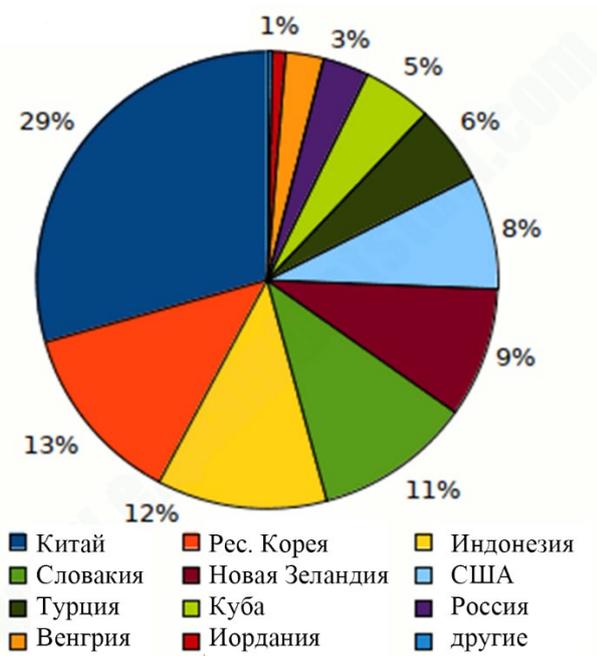


Рис. 4.1. Мировая добыча полезных ископаемых на 2020 г.

По мимо природных цеолитов в современной промышленности используются и искусственные, синтетические, цеолиты, которые представляют собой кристаллические алюмосиликаты, изобретенные в начале 1960-х годов. С тех пор было разработано более 100 типов цеолитов и некоторые из них используются в коммерческих целях в качестве катализаторов, ионообменников и адсорбентов.

Так, мировое производство синтетических наноцеолитов (с размером 0,3-

1,5 нм — рис. 4.2) в 2020 г. составило 2200 тыс. т., из них в качестве компонентов различных катализаторов используют 18 %.

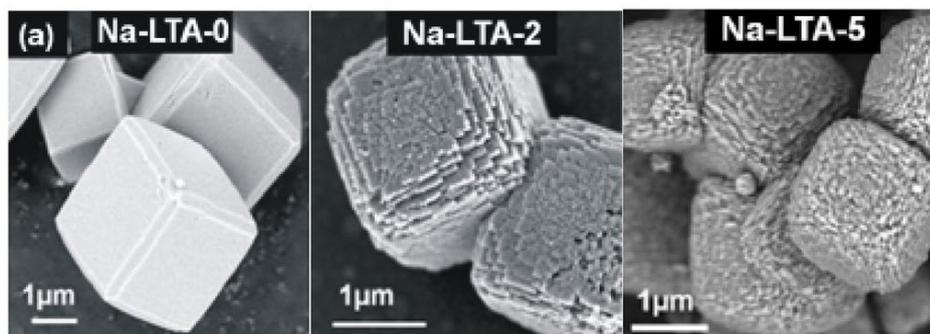


Рис. 4.2. СЭМ-изображения кристаллов (а) чисто микропористого цеолита и (б) мезопористых образцов [73]

Необходимо отметить, что отношение Si/Al для цеолитов является весьма важным фактором, напрямую определяющим многие их физико-химические свойства. В частности, с увеличением соотношения Si/Al в структуре цеолитов возрастает их стабильность. Цеолит А - имеет отношение $\text{Si}/\text{Al} \sim 1$, цеолит Х имеет отношение Si/Al равное 1-1,5, цеолит Y с Si/Al - 1,5-3.

Кроме химического состава для процессов катализа важны и физико-механические свойства цеолитов.

4.2. Строение цеолитов

С точки зрения химического состава цеолиты сложены из кристаллических оксидов металлов, строительные блоки которых представлены тетраэдрическим атомом (например, Si, P, Al, Ti, B, Ga, Ge, Fe и т. д.), связанным с двумя или четырьмя атомами кислорода (рис. 4.3), где каждый кислород соединяется с двумя тетраэдрическими атомами.

Каркас цеолита обычно состоит из тетраэдров TO_4 (Т обозначает Si, Al, P и т. д.), которые образуют множество более старших структур. К 2018 г. было выявлено 239 типов цеолитных каркасов. Наиболее распространенными каркасными структурами цеолитов являются цеолиты А, Y, L и ZSM. Большинство

цеолитов, по размерам своих пустот, являются строго микропористыми, но совсем недавно были разработаны и существенные мезопористые цеолиты [60-64].

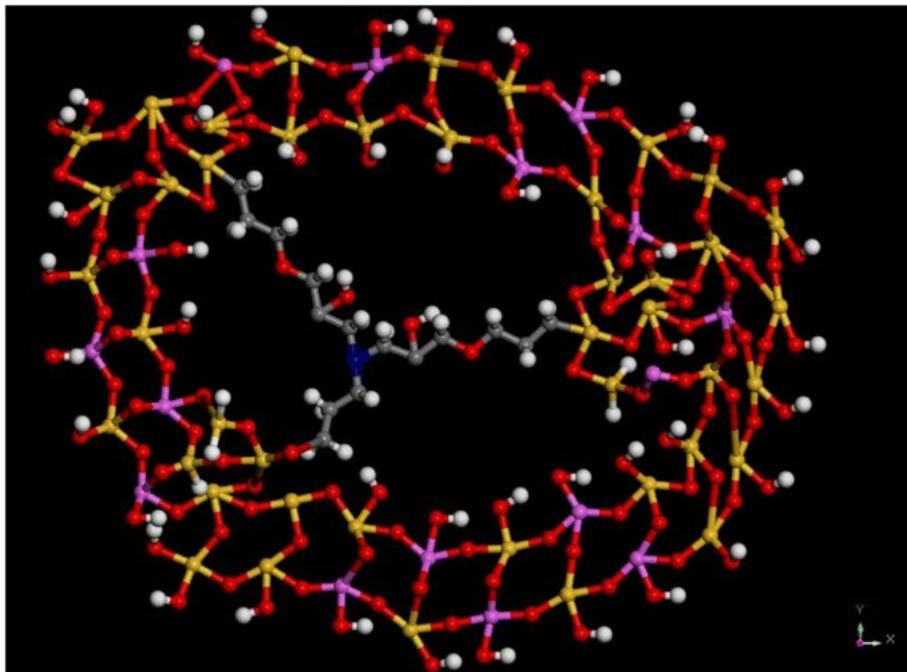


Рис. 4.3. Схема атомной связи в цеолитных каркасах [93]:

белый шарик - водород, серый шарик - углерод, красный шарик - кислород, желтый шарик - кремний, пурпурный шарик - алюминий, синий шарик - азот

Регулярность структуры цеолитов подтверждается рентгеновской дифракцией, а также сканирующей электронной микроскопией с полевой эмиссией (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). ИК-Фурье-спектры природного цеолита показаны на рис. 4.4, на котором видно, что полоса, связанная с симметричными и асимметричными валентными колебаниями гидроксильной функциональной группы, расположена при 3614 см^{-1} .

На рис. 4.5 представлены ПЭМ-изображения образца цеолита, который состоит из частиц неправильной формы с размерами в диапазоне от 200 до 400 нм. Левая часть этого рисунка показывает увеличение, позволяющее более полно оценить кристаллическую природу цеолита. Измеренное расстояние в решетке такого цеолита составляет значение $0,38 \text{ нм}$, что соответствует плоскости (241) морденита.

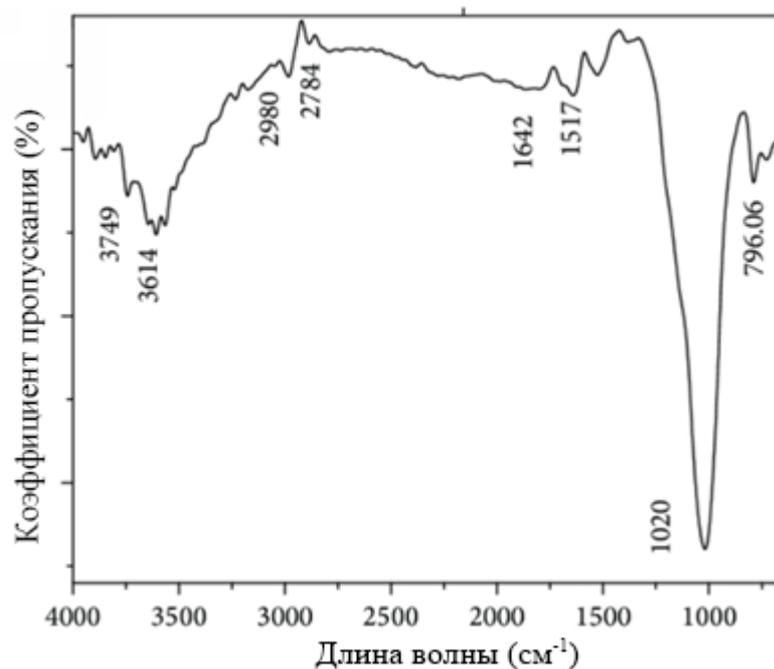


Рис. 4.4. ИК-Фурье спектры природного цеолита типа клиноптилолита [37]

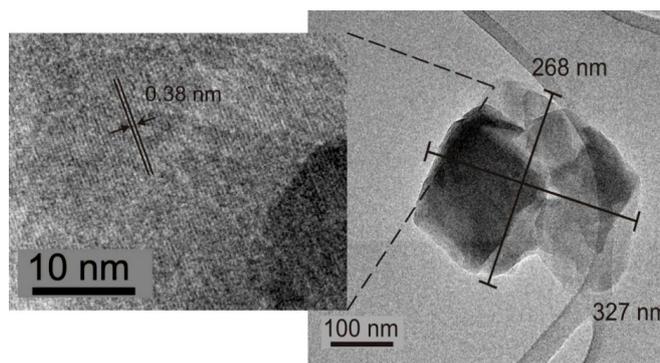


Рис. 4.5. HRTEM-изображения цеолита [51], с увеличением границы его частиц

Диапазон размеров пор цеолитов, как правило, составляет 0,3-2 нм, а их суммарный объем обычно доходит до значений 0,1-0,35 см³/г. Цеолиты имеют вполне доступную внутреннюю поверхность (в диапазоне 300-1200 м²/г), что составляет почти полную площадь их поверхности.

При этом в цеолитах возможны разные параметры пустот. Так, цеолиты клиноптилолит (VOY) и морденит (MOR) имеют довольно богатые кремнеземом каркасы, основанные на пяти связанных друг с другом кислородных кольцах: 5–1 для морденита и 4–4–1 для клиноптилолита. Структуры таких цеолитов имеют меньший объем пустот, чем у цеолитов А, Х и Y. Цеолит VOY имеет

каналы, ограниченные двумя восьмикольцевыми окнами ($0,26 \times 0,47$ нм, $0,33 \times 0,46$ нм) и одним 10-кольцевым окном ($0,30 \times 0,76$ нм). MOR имеет восьми- и 12-кольцевые окна размерами $0,26 \times 0,57$ нм и $0,65 \times 0,70$ нм, соответственно.

Существует структура цеолита, с порами 10-MR, перпендикулярными его слоям (рис. 4.6).

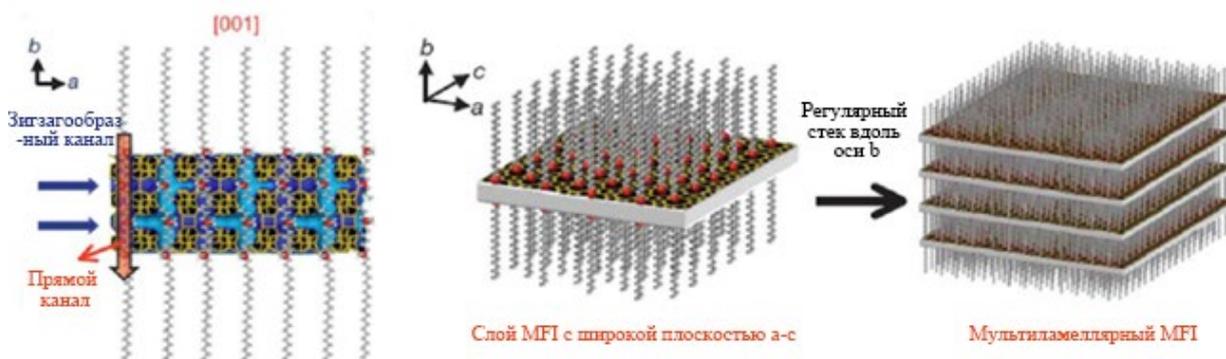


Рис. 4.6. Структурная модель нанослоев цеолитов

Кристаллические нанопористые цеолиты характеризуются необычайным разнообразием своих кристаллических структур, большой способностью к обмену катионными частицами, контролируемой нуклеарностью активных центров и наличием доступных наноразмерных полостей, и поэтому являются идеальной реакционной площадкой.

В частности, способность цеолитов обмениваться отдельными катионами или включать их в четко определенные кристаллографические положения позволяет контролировать нуклеарность и структуру металлического центра.

В результате этих особенностей цеолиты проявляют различные адсорбционные, молекулярно-ситовые и каталитические свойства.

При этом их свойства могут быть принципиально изменены путем изменения величины концентрации силикатов и алюминатных материалов, кроме того – их также можно модифицировать с использованием введения в поры наночастиц различных металлов и оксидов металлов (для получения каталитических материалов с заданными свойствами).

Факторы, влияющие на физико-химические свойства цеолита, такие как тип каркаса материала, кристаллическая структура, расположение, размер,

количество и заряд катионов в каркасе цеолита, а также кинетические диаметры молекул, которые могут получить доступ к каркасу, имеют довольно важное значение для обеспечения значений эффективности ионообменных и катализирующих процессов.

4.3. Пористость цеолитов

Для эффективного обеспечения промышленных каталитических процессов химического превращения углеводородов в полезный продукт (в том числе – метанол) важное значение имеют свободные и открытые полости кристаллов цеолитов.

Внутренняя полость используемых в исследованиях цеолитов обладает диаметром около 0,8 мкм и окружена стенками толщиной 0,12 мкм (рис. 4.7).

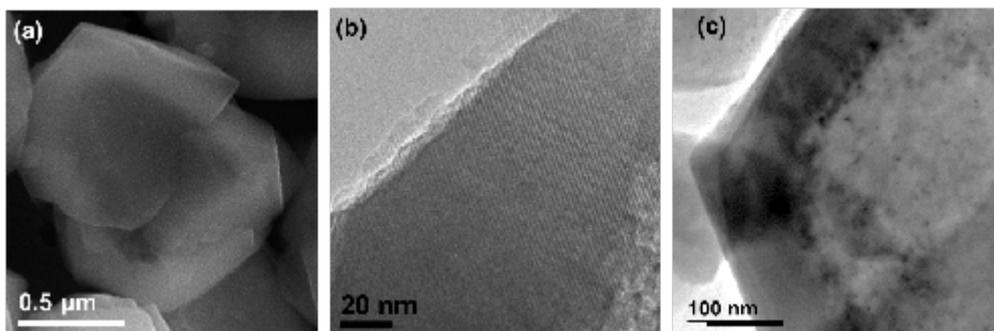


Рис. 4.7. Микроскопическое изображение полого кристалла цеолита [55]:

а) МЭВ-визуализация более заметного контраста; б) Изображения ПЭМ, показывающие сетку цеолита, кристалла металлические частицы, адсорбированные в стенки (в)

Пора цеолитов является их центральным структурным мотивом, поскольку она обеспечивает то легко доступное свободное пространство [108], где могут активно происходить необходимые химические реакции или физические процессы.

Однако, общей проблемой нанопористых катализаторов является довольно сильное диффузионное гидродинамическое сопротивление, с которым сталкиваются реагенты и продукты, молекулярные размеры которых примерно

аналогичны размерам пор цеолитов [49]. И если побочные продукты или углеродсодержащие отложения блокируют вход в эти функциональные поры, то все их внутренние области могут стать недоступными для процессов катализа.

Чтобы преодолеть эти неотъемлемые диффузионные ограничения, различные лаборатории по всему миру синтезировали микропористые цеолиты (т.е. цеолиты с порами нанометрового размера) с набором взаимосвязанных мезопор (т.е. пор гораздо большего размера) для улучшения доступа к внутренним областям материала к реагентам и продуктам (рис. 4.8) [49].



Рис. 4.8. Схема различных иерархических цеолитов

Необходимо отметить, что помимо первичной микропористости специальная обработка цеолитов может создавать в их кристаллах мезопористость, облегчая последующие диффузионные процессы. При этом сочетание микро- и мезопористости создает принципиально новые возможности инновационного развития химической технологии при получении метанола в промышленных условиях ГПЗ и НПЗ.

Иерархические цеолиты представляют собой микромезопористые материалы, приготовленные на основе стандартных цеолитов, в которых дополнительно образуются поры разного типа и размера. Из исследованных нами

микрофотографий видно, что средний радиус кристалла цеолита составляет около 2 мкм, а средний диаметр мезопор составляет около 1,5 нм. Эти поры могут быть внутрикристаллическими, межкристаллитными (между отдельными кристаллитами в агломерированных сростках) или внутренним пространством в таких материалах, как слоисто-столбчатые цеолиты.

В последние годы успешный синтез цеолитов с мезопористым каркасом был достигнут за счет создания мезопор в цеолитах или путем конструирования кристаллизующихся в цеолиты мезопористых структур (без разрушения мезопористости). Эти так называемые мезопористые цеолиты, благодаря появлению вторичных мезопор (помимо существующих микропор), имеют много преимуществ. Например, вновь созданные мезопоры улучшают молекулярную диффузию, что приводит к существенному увеличению срока службы катализатора, и они обеспечивают прямой доступ объемных молекул к кислотному центру, чего нельзя достичь с помощью микропор.

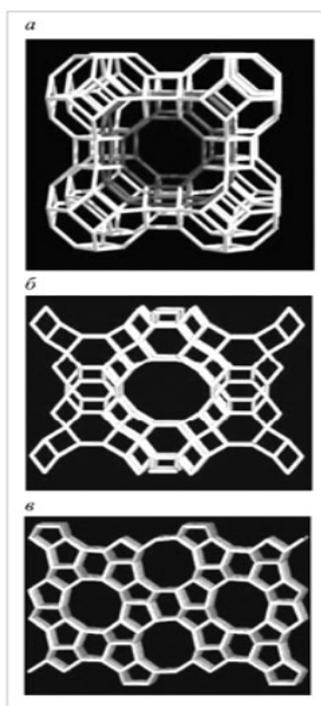


Рис. 4.9. Некоторые типы пористой структуры цеолитов [3]:

а – цеолит А; б – цеолит Y; в – цеолит ZSM-5

Мезопористые цеолиты обладают как микропорами (рис. 4.9), так и мезопорами (иерархическими системами пор) внутри одного кристалла, что было

бы очень полезно для массопереноса органических молекул.

Цеолиты представляют собой семейство высокоупорядоченных минеральных систем с явно выраженными порами и каналами (рис. 4.10). Из-за кристаллической структуры, состоящей из трехмерной тетраэдрической сети кремния и алюминия, связанных друг с другом общими атомами кислорода, цеолиты обладают довольно значительной естественной пористостью. Эти поры являются продуктом взаимосвязанных клеток, возникающих в результате тетраэдрического структурного расположения атомов.

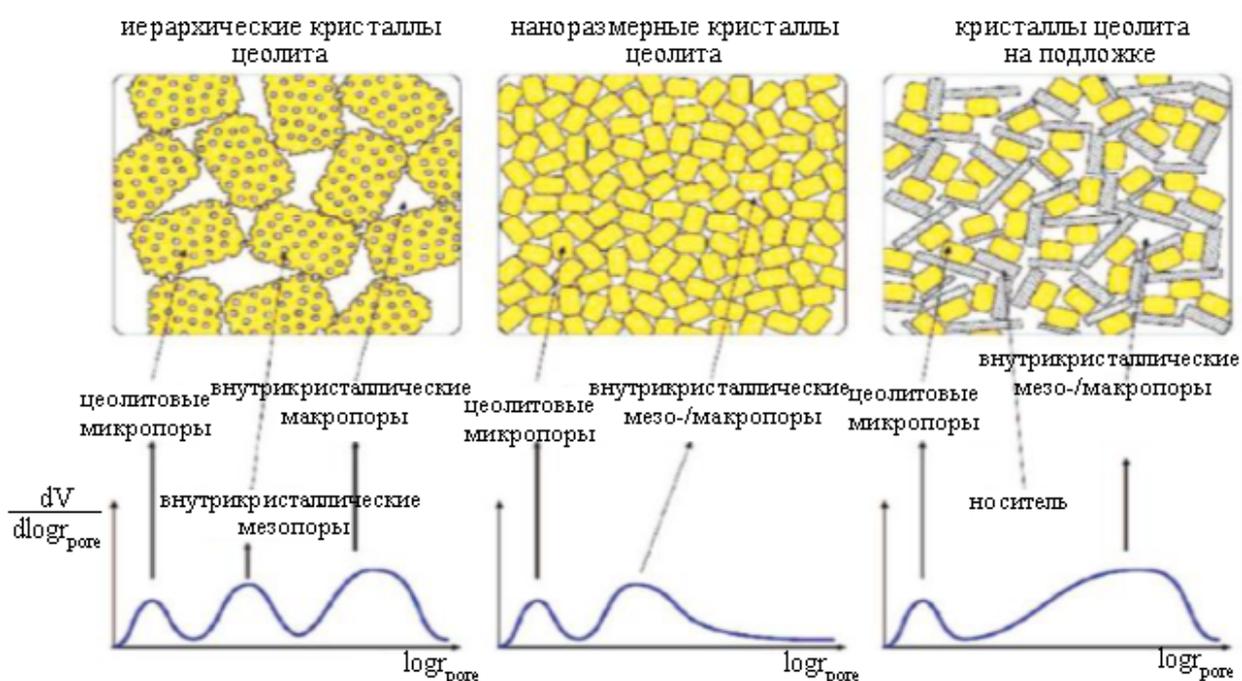


Рис. 4.10. Соотношение различных типов пор в иерархических цеолитных материалах

Таким образом, цеолиты с внутрикристаллическими мезопорами представляют собой алюмосиликаты с низкой плотностью каркаса, обладающие регулярной пористой структурой, наряду с наличием довольно сложных каналов (рис. 4.11).

Размер пор и каналов цеолитов колеблется от 4 до 12 Å (рис. 4.12), а система имеющихся каналов может быть одно-, двух- или трехнаправленной.

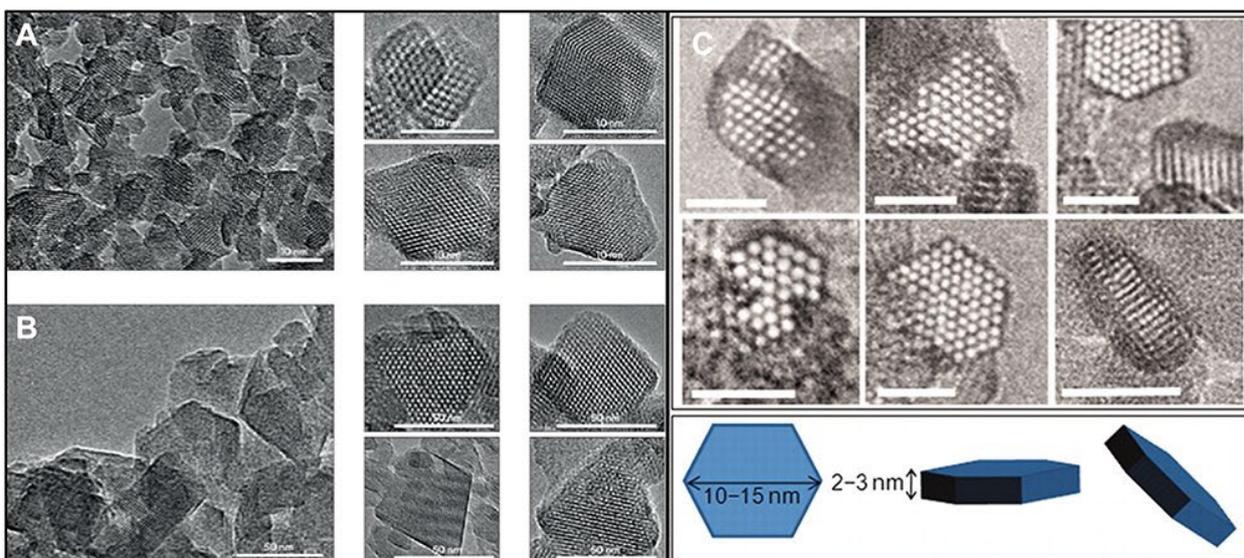


Рис. 4.11. ПЭМ-изображения наноразмерных цеолитов Y-10 (9 нм) (А) и Y-70 (38 нм) (В) типа [47].

Соответствующее изображение одиночного нанокристалла с большим увеличением (показано на вставках)

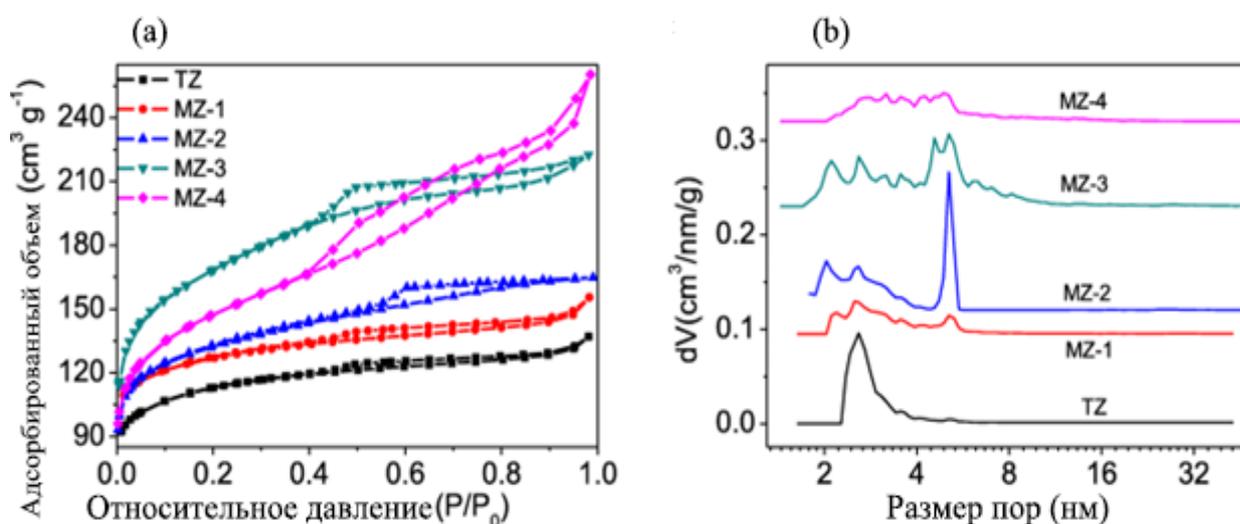


Рис. 4.12. а) изотерма сорбции N₂; б) распределение мезопор по размерам TZ и образцов MZ, полученных с различным количеством ST:

TZ - традиционный цеолит; MZ - мезопористый цеолит; ST – мезопор (шаблон) [93]

Различные структуры пор мезопористых материалов показаны на рис. 4.13.

В табл. 4.2 представлена классификация цеолитов по количеству тетраэдров, образующих поры и дающих доступ в их внутрикристаллическое пространство.

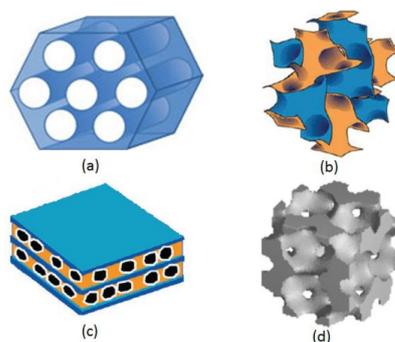


Рис. 4.13. Структура пор мезопористых материалов:
а) MCM-41/SBA-15; б) MCM-48; в) MCM-50; д) SBA-6

Таблица 4.2

Классификация цеолитов по размеру пор [38]

Классификация цеолитов	Количество атомов кислорода в открывающемся кольце	Диаметр пор (Å)	Пример цеолитов
Маленькие поры	8	$3 < \theta < 5$	Эрионит, А, ITQ-3
Среднепористые	10	$5 < \theta < 6$	ЗСМ-5, ЗСМ-11, ИТК-1
Большие поры	12	$6 < \theta < 9$	Х, Y, бета, морденит, ITQ-7, ITQ-21Ω
Очень большие поры	18	$9 < \theta$	МСМ-9, ВИП-5, ИТК-33

Классификация цеолитных материалов показаны на рис. 4.14.

Площадь поверхности, объем пор и средний диаметр пор являются важными характеристиками катализатора, которые сильно влияют на активность и селективность катализатора.

Необходимо отметить, что цеолит, представляющий собой кристаллический алюмосиликат с микропорами ($0 < \text{диаметр} < 2 \text{ нм}$) является наиболее широко используемым катализатором (рис. 4.15), а также носителем в современной химической промышленности.

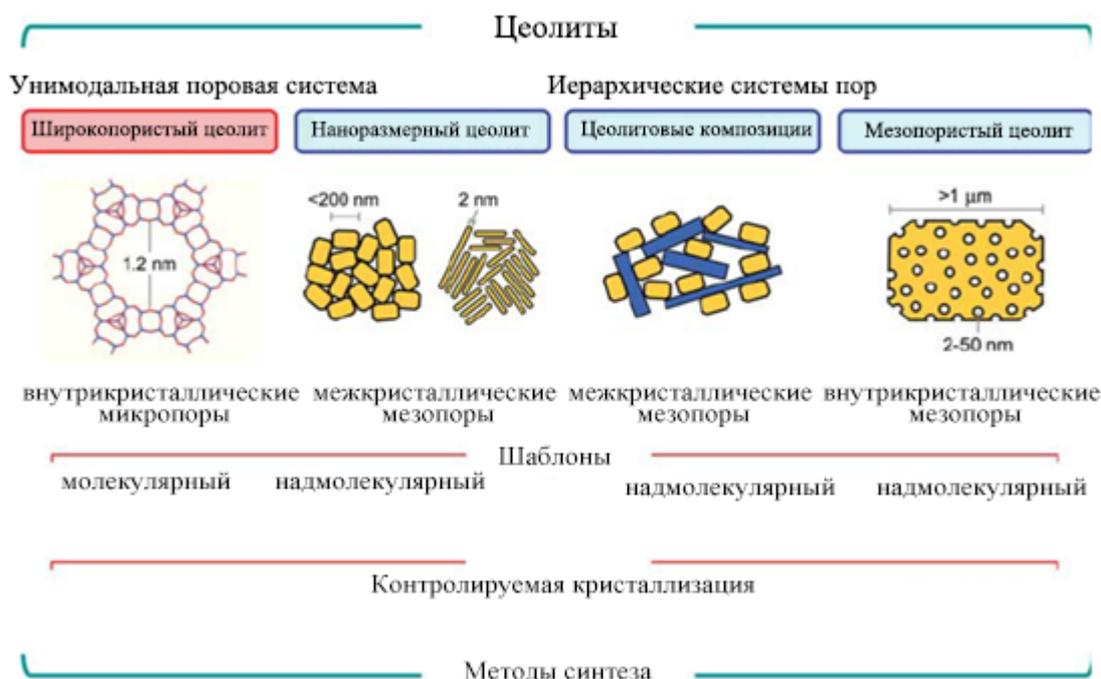


Рис. 4.14. Классификация цеолитных материалов с улучшенными транспортными характеристиками

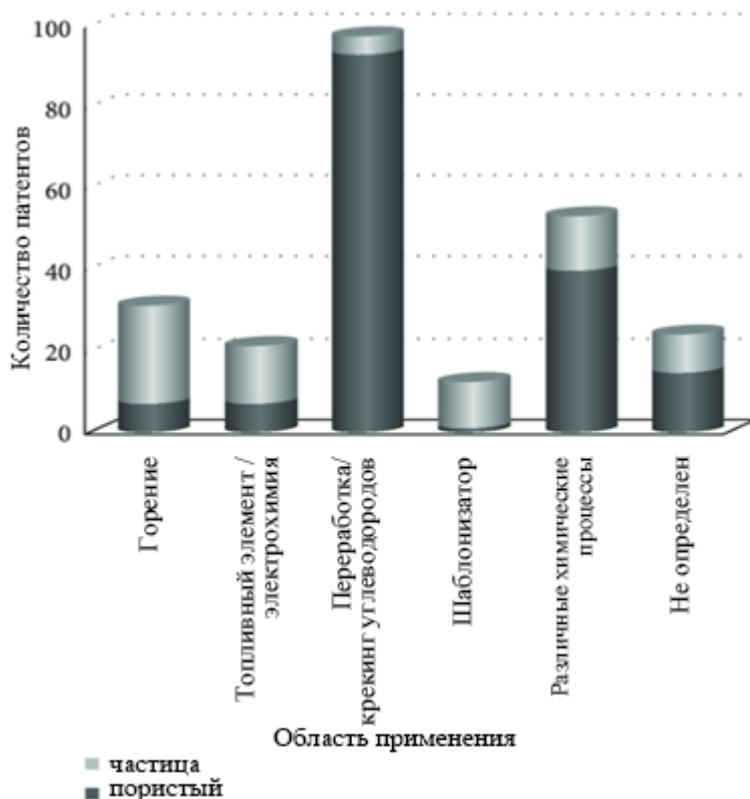


Рис. 4.15. Доля нанопористых катализаторов и катализаторов с наночастицами, используемых в химической промышленности. На основе исследования патентной базы данных Управления по патентам и товарным знакам США (<http://patft.uspto.gov>)

Микропоры цеолитов, как правило, открыты наружу, что позволяет перемещать вещество между их внутрикристаллическим пространством и окружающей средой.

Дополнительная мезо- или макропористость необходима для улучшения их массотранспортных свойств. Это приводит к лучшей доступности активных центров, расположенных в системе микропор цеолитов, и, таким образом, обеспечивают более эффективный контакт между углеводородами и катализатором.

При этом, цеолитовые полости являются реакционными нанососудами с каналами, в которых происходят химические реакции, а продукты реакции находятся под воздействием реакционных ограничений.

Реагенты проходят через катализаторы по сообщающимся между собой мезопорам и ускоряют протекание органических реакций [114].

Для молекулярных реагентов или продуктов реакции с размерами, сравнимыми с размером пор цеолита, на значение скорости и селективность реакций существенно влияет геометрическое соотношение между порами и форма молекул. Это свойство, известное как селективность по молекулярному сити или форме, является одной из наиболее важных характеристик цеолитов.

Трехмерные сети четко определенных микропор в цеолитах могут действовать как реакционные каналы, активность и селективность которых неизбежно будут повышаться за счет введения активных центров.

Однако, закупорка пор и дезактивация активных центров являются важнейшим недостатком при промышленном использовании цеолитных катализаторов.

Уменьшение размера кристаллов цеолита является прямым решением этой проблемы цеолитные носители. Наноразмерные кристаллиты обладают рядом других преимуществ: таких, как улучшенная кинетика химической реакции и большая площадь внешней поверхности.

4.4. Каталитические свойства цеолитов

Цеолиты представляют собой архетипические кристаллические твердые вещества с довольно большой площадью поверхности, а также порами и полостями нанометрового размера, которые позволяют с высокой точностью манипулировать каталитическими компонентами и путями диффузии реагентов и продуктов, а, следовательно, скоростью протекания химической реакции [49].

Так, структурные особенности, присущие цеолитам, и соответствующие им свойства (такие, как ионообменная способность, стабильная и очень регулярная микропористость, способность создавать дополнительную мезопористость) делают их уникальными нанокатализаторами.

Цеолиты, как носители катализатора определяющие влияют на его электронную и поверхностную структуру, форму, размер и определяют доступные активные центры, а значение скорости массопереноса в процессах химических реакций и доступную часть активных центров.

Доступность и расположение этих активных центров во многом определяют значения каталитической активности цеолитов. Так, активные центры, расположенные на внешней поверхности цеолита, обычно легко доступны, а их доступность же внутри микропористой системы зависит от размеров порового пространства по отношению к гостевой молекуле. Эта взаимосвязь, как правильно, довольно тесно связана с локальной геометрией активных центров, а также положением атомов алюминия и общим химическим окружением.

Изоморфное замещение Si алюминием вносит отрицательный заряд в кристаллические цеолиты. Катионные частицы с компенсацией заряда уравнивают этот заряд и позволяют цеолитам стабилизировать катионы, ионные промежуточные соединения, за счет взаимодействия с кислородом анионного каркаса, экспонированным на стенках канала.

В целом сильные кулоновские взаимодействия между адсорбированными наночастицами металлов и решеткой цеолита существенно изменяют геометрию и реакционную способность адсорбированных поверхностных наночастиц.

Реакции органических соединений на цеолитах включают превращение адсорбированных частиц через катионные переходные состояния, для которых разделение зарядов приводит к нестабильным частицам и высоким активационным барьерам. Этот заряд может быть делокализован через взаимодействия с каркасными кислородами; эти эффекты нелокальной сольватации снижают энергию активации, но сильно зависят от локальной структуры вокруг промежуточных соединений, адсорбированных на сайтах Al.

Цеолиты относятся к кислотным катализаторам. В частности, цеолитовая кислотность возникает вследствие дисбаланса электрических зарядов между звеньями оксида алюминия и кремнезема, которые чередуются в постоянном кристаллическом алюмосиликатном каркасе.

При чем катионообменные цеолиты обладают довольно разной кислотностью и поэтому катализируют разные химические реакции [86]. Так, кислотность, возникающая из-за присутствия кислотных центров Бренстеда или кислотных центров Льюиса в пористой структуре цеолита, определяет последующую активность цеолитов, как катализаторов, активность которых можно определить по концентрации кислотных центров, силе кислотности и доступности кислотных центров Бренстеда (рис. 4.16).



Рис. 4.16. Кислотный центр Бренстеда в цеолите

Низкая концентрация Al в структуре цеолита (с довольно высоким содержанием Si/Al) обычно приводит к снижению значений концентрации бренстедовских кислотных центров и увеличению силы одного кислотного центра.

Уменьшение количества атомов Al в цеолите, как правило, обуславливает относительно низкую величину плотности заряда гидроксильных групп в его каркасе и, следовательно, меньшее взаимодействие гидроксильных групп, что существенно облегчает перенос протона с поверхности узла и способствует повышению активности такого катализатора

Замена Si на Al (вместе с соответствующими компенсационными катионами) оказывает еще одно дополнительное влияние на такие физико-химические свойства цеолитов, как гидрофильность/гидрофобность [38].

Эти их свойства делают цеолиты довольно подходящими и эффективными катализаторами для различных органических превращений.

При этом селективность бифункциональных катализаторов на основе цеолитов зависит от соотношения их кислотной и гидродегидрирующей функций.

Так, цеолиты обладают значительными специфическими характеристиками: такими, как большая площадь поверхности и термическая стабильность, наличие активных кислотных и основных центров, высокая каталитическая активность, легко модифицируемая структура (с использованием различных функций и возможностью обмена металлов).

Поэтому другим структурным параметром, который необходимо учитывать на практике, является взаимодействие «наночастица – подложка» (рис. 4.17).

В частности, носитель катализатора зачастую играет решающую роль в стабилизации структуры металлических наночастиц, поскольку довольно сильно взаимодействующие подложки препятствуют вовлечению наночастиц в гидродинамическую миграцию [151-154].

Исследования каталитических реакций показали, что самые высокие выходы полезного продукта, а также высокая селективность и стабильность технологического процесса достигаются не только за счет определения критического размера, формы и состава наночастиц, но и в следствии оптимального выбора вмещающего нанокатализаторы материала [92].

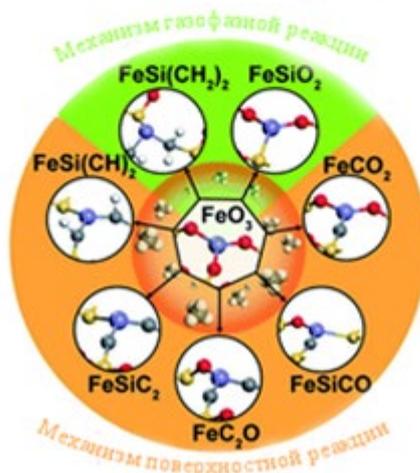


Рис. 4.17. Структурные изменения при уменьшении размера пористой подложки и металлических наночастиц и возможные механизмы дезактивации нанесенных металлических наночастиц

Таким образом, каталитическая активность цеолитов во многом зависит от особенностей строения и состава, в том числе от размеров пор, типа каналов и состава каркаса [114]. По сравнению с другими носителями катализатора цеолиты обладают важной и уникальной характеристикой, известной как селективность по форме (например, по реагентам, продуктам и переходным

состояниям).

Каталитические свойства цеолитов часто определяются микропористой структурой. Необходимо отметить, что химические реакции протекают не только на поверхности цеолитов, но зачастую и внутри их полостей (рис. 4.18). При этом, алюмосиликатные каналы и полости достаточно прочны, поэтому цеолиты могут служить эффективной средой для протекания в них различных химических реакций.

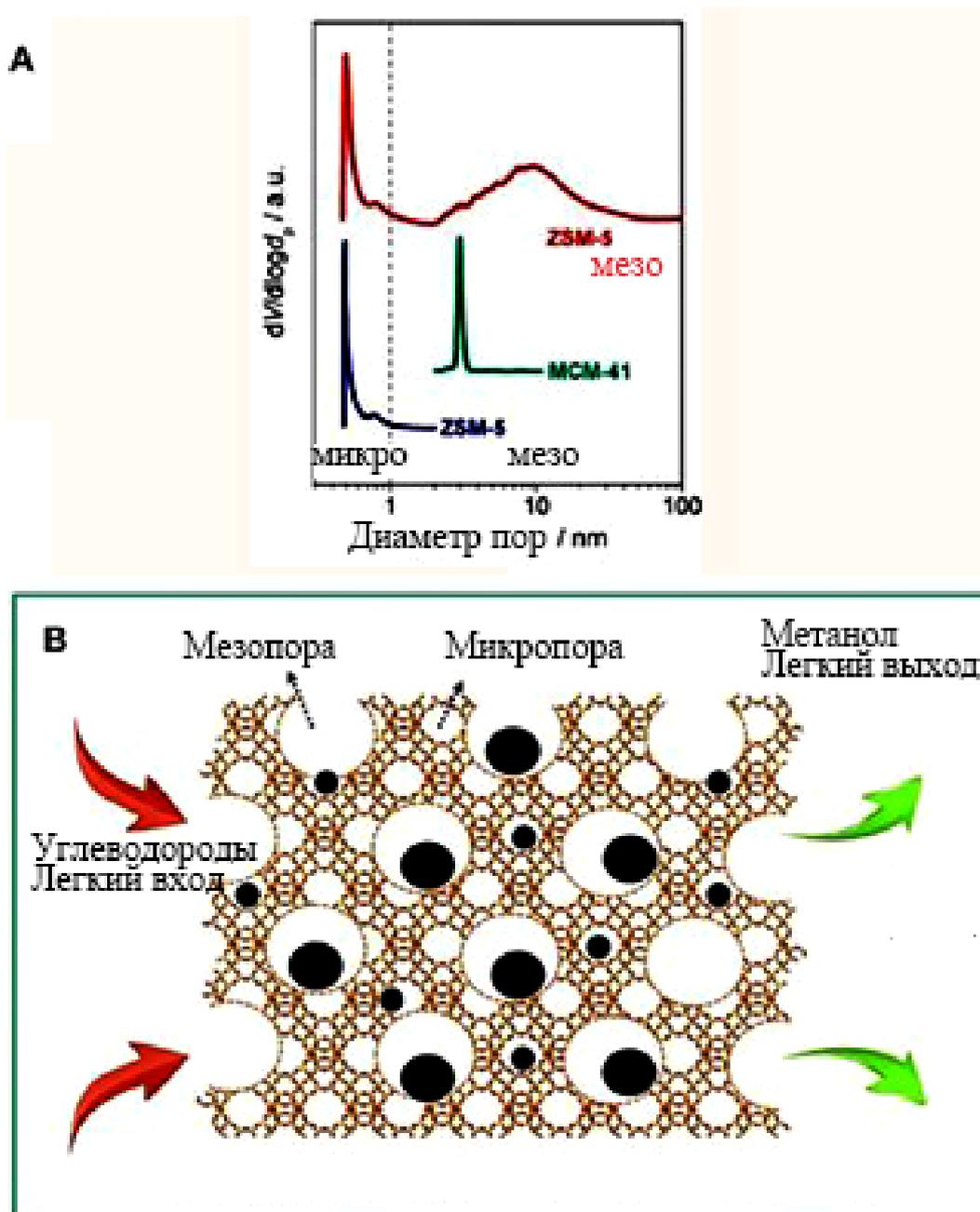


Рис. 4.18. Улучшенный массоперенос и эффективность наноограничения в цеолитах [119]

В цеолитах поры представлены, как прямыми, так и «синусоидальными» каналами. Прямые каналы имеют в сечении форму правильного круга (0,54-0,56 нм). Нанопористость цеолитов обеспечивает оптимальное взаимодействие гетерогенного твердого катализатора с реакционной смесью. Так, большая удельная поверхность в сочетании с высокой плотностью активных центров, как правило, позволяет эффективно использовать весь объем частиц нанокатализатора. Кроме того, средний диаметр пор этих цеолитов таков, что препятствует образованию углеводородов с числом атомов углерода в молекуле большим, чем 12, что обеспечивает высокую селективность процесса превращения парафиновых углеводородов и нафтеновых углеводородов, входящих в состав бензиновых фракций.

Иерархические цеолиты (обладающие мезопорами) обладают существенными преимуществами традиционных цеолитов и мезопористых материалов [73], которые могут значительно расширить область их эффективного применения в катализе благодаря увеличенной площади внешней поверхности, большому количеству поверхностных кислотных центров, уменьшенной длине диффузионного пути, а также высокой гидротермической стабильности.

Микропористые цеолитовые материалы характеризуются тем, что они кристаллизуются в самые разные структуры, обладают замечательной способностью обмениваться катионами и способностью поддерживать активные центры с контролируемой нуклеарностью.

Чтобы узнать, как размер наночастиц цеолитов и диаметр их пор влияет на каталитическую эффективность и какой размер оказывает наиболее сильное влияние на физико-химические процессы катализа, необходимо учитывать несколько основополагающих факторов [92].

Так, например, используя геометрический размер пор, задачи цеолитов в катализе включают три различных типа селективности (рис. 4.19):

- Реагентный селективный катализ: здесь только реагенты могут проникать в поры цеолита и превращаться в продукты.
- Селективный катализ продуктов: этот тип селективности связан со

скоростью диффузии продуктов из активных центров. Таким образом, здесь могут уйти только продукты.

- Катализ переходного состояния: при недостаточном объеме, доступном вокруг активного центра в каркасе цеолита, предотвращается образование крупных промежуточных соединений в переходном состоянии; это влияет на образующие продукты.

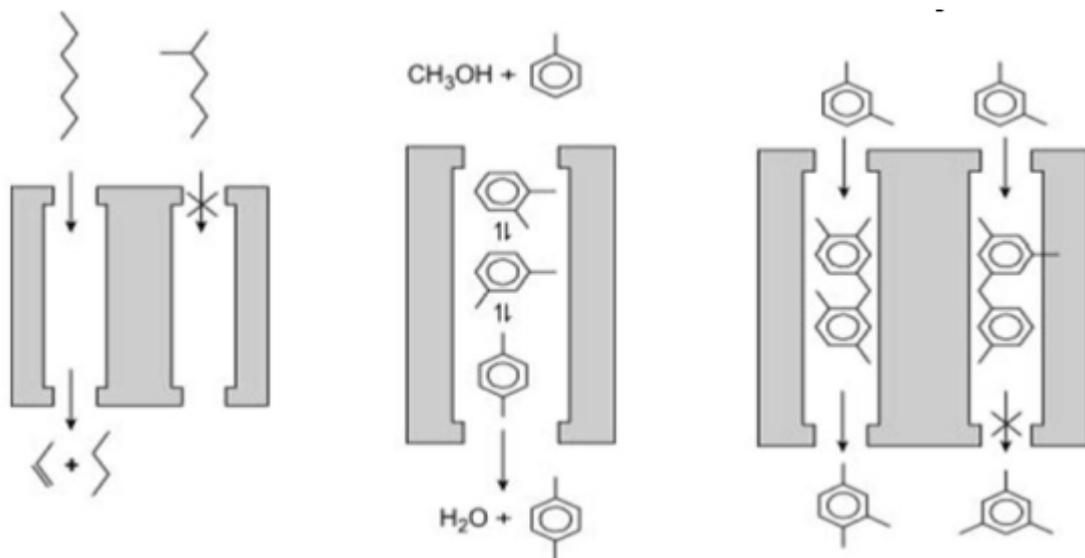


Рис. 4.19. Типы избирательности формы цеолитов [86]:

а) селективность по реагентам, б) селективность продукта, с) селективность состояния перевода

Кроме того, наличие сильных электрических полей и контролируемых адсорбционных свойств внутри пор цеолитов приводит к созданию уникального типа катализатора [38], который сам по себе можно рассматривать как каталитический микрореактор.

4.5. Допирование в цеолиты наночастиц железа

Наночастицы металлов проявляют необходимую активность в различных каталитических реакциях. Однако агрегация и спекание металлических наночастиц обычно вызывают потерю каталитической активности в реакционных процессах, осуществленных как на практике.

Инкапсуляция каталитически активных металлических наночастиц на неорганических носителях с большой площадью поверхности или внутри них во многом решает эти проблемы [119].

Внутренние наночастицы металла также участвуют в катализе, который недоступен в монопористых системах[22-23].

Преимущество существующей морфологии цеолитов заключается в том, что они могут инкапсулировать наночастицы металла, к которым имеют необходимый доступ молекулы органического вещества только меньшего диаметра, чем диаметр микропор цеолитной оболочки, что напрямую влияет на селективность осуществляемой химической реакции (рис. 4.20).

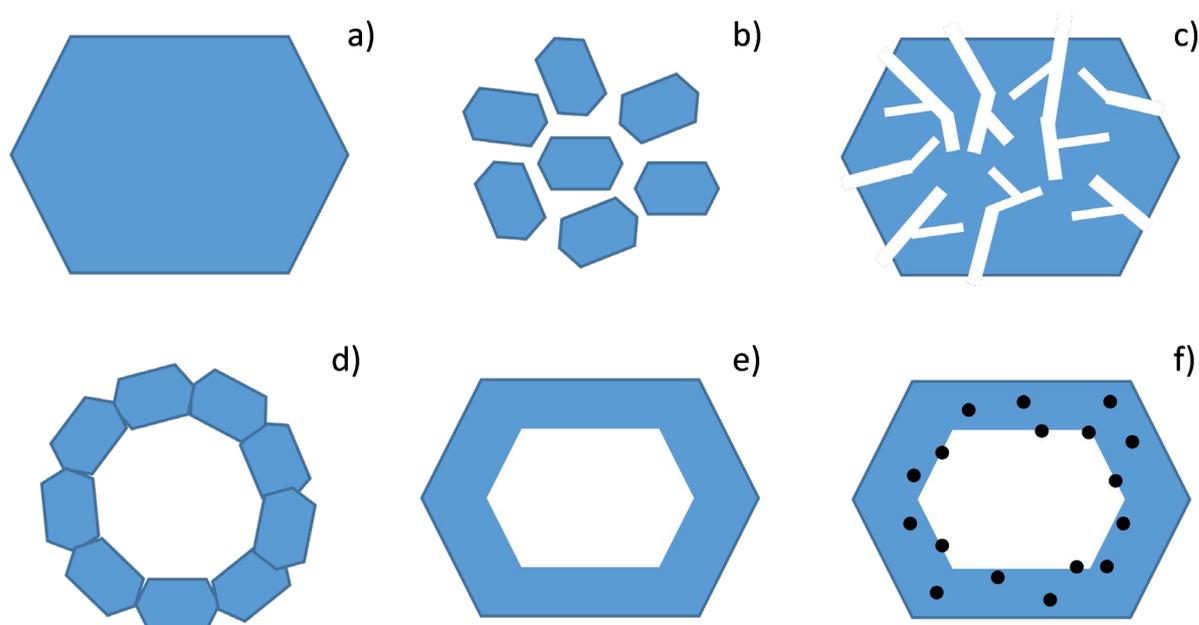


Рис. 4.20. Различные виды наноцеолитов [55]:

а) обычный цеолит; б) наноцеолит; в) мезопористый цеолит; г) поликристаллическая нанокапсула цеолита; д) полый монокристалл цеолита; е) полый кристалл цеолита с инкапсулированными металлическими частицами

При этом каркас цеолита также можно рассматривать как лиганд, стабилизирующий обмен катионов переходных металлов. Обладая кристаллическим и прочным характером, цеолитовый каркас способен вмещать различные каталитические частицы, находящиеся в четко определенной химической среде. Микропористые каналы и наноразмерные клетки цеолитов также обеспечивают

хорошую доступность активных центров и могут налагать определенные ограничения на адсорбированные реагенты, полезные для их последующей химической активации.

Потенциальная химическая модификация цеолиты свойств возможна путем изоморфного замещения тетраэдрических атомов в их кристаллическом каркасе.

Поры наряду с высокой удельной поверхностью и отрицательно заряженным каркасом позволяют вводить в них различные функционализирующие химические элементы (как предназначенные для осуществления только запланированных химических преобразований, так и для усиления их каталитических свойств).

При этом наночастицы железа могут быть иммобилизованы внутри как микропор, так и мезопор. Необходимо отметить, что в ходе иммобилизации на мезопористых цеолитах наночастиц железа могут распределяться не только внутри микропор, но и диспергироваться на внешней поверхности мезопор [114]. Они обеспечивают больше каталитически активных центров и более простые пути взаимодействия с катализаторами.

Микропористые цеолиты, благодаря их жесткому каркасу и пористой структуре, являются одними из идеальных неорганических носителей. Наночастицы железа можно легко инкапсулировать и стабилизировать в цеолитных каркасах, чтобы предотвратить нежелательную агрегацию во время катализа [114]. Полые катализаторы могут быть инкапсулированы наночастицами различных металлов (рис. 4.21).

Таким образом, цеолиты и близкородственные им материалы представляют собой идеальную основу для размещения в них наночастиц различных металлов. При этом каждый кристалл цеолита можно рассматривать как отдельный каталитический реактор [73]. Кроме того, катализаторы на основе цеолитов, допированные переходными металлами, привлекли значительное внимание, поскольку обычно они обладают довольно высокой селективностью по отношению к метанолу [87]. Хотя катионы различных металлов (таких как

Co, Ni, Rh, Au, Pd и т.д.) могут допироваться в цеолиты, однако последние исследования показали, что наиболее многообещающие результаты соответствуют включениям наночастиц железа.

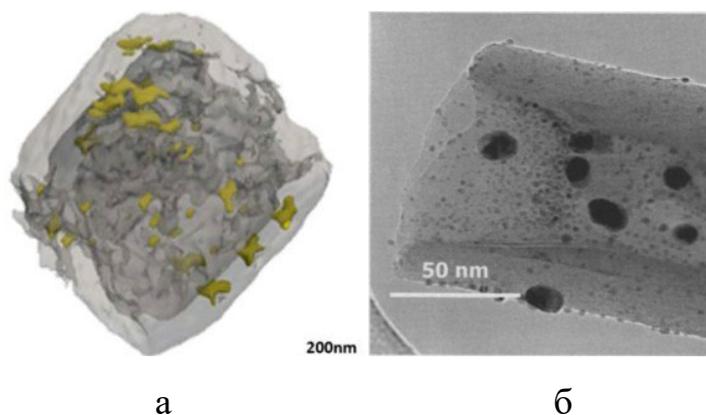


Рис. 4.21. ПЭМ-изображение:

(а) полого кристалла бета-цеолита инкапсулированного металлическими наночастицами [55]; (б) металлы, осажденные внутри углеродных нанотрубок [99].

Осуществление исследования показали присутствие большого разнообразия форм железа в природном цеолите: наличие высокодисперсных ионов Fe во внекаркасных позициях, октаэдрических ионов Fe - в олигомерных кластерах внутри каналов, а также более крупные кластеры оксида / гидроксида железа и Fe₂O₃ частицы, расположенные на внешней поверхности кристаллов цеолита.

В результате образуются агломераты частиц железа, переходящие в более крупные частицы (рис. 4.22).

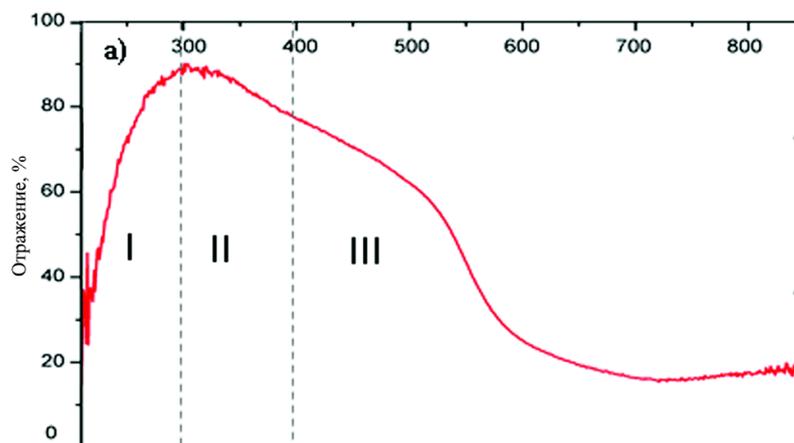


Рис. 4.22. УФ-видимые спектры образцов порошка Fe-SSZ-13: мономерные частицы железа располагаются в области 220–300 нм (I), димерные и олигомерные формы железа – в области 300–400 нм (II), а более крупные частицы оксида железа – в области >400 нм (III).

При этом железные активные центры оказываются довольно сильно рассеянными в кристаллической матрице цеолитов. Однако, кристаллический характер каркаса цеолитов позволяет предположить, что эти каталитические центры расположены в четко определенных кристаллографических позициях.

Внутренняя и внешняя поверхность цеолита действительно богата активными центрами (отрицательно заряженные каркасные атомы кислорода, дефектные силанолы и силанольные гнезда), способными стабилизировать атомы Fe с различными состояниями координации, зародышеобразования и окисления (рис. 4.23), что довольно сильно влияет на их каталитическую активность и избирательность химических реакций.

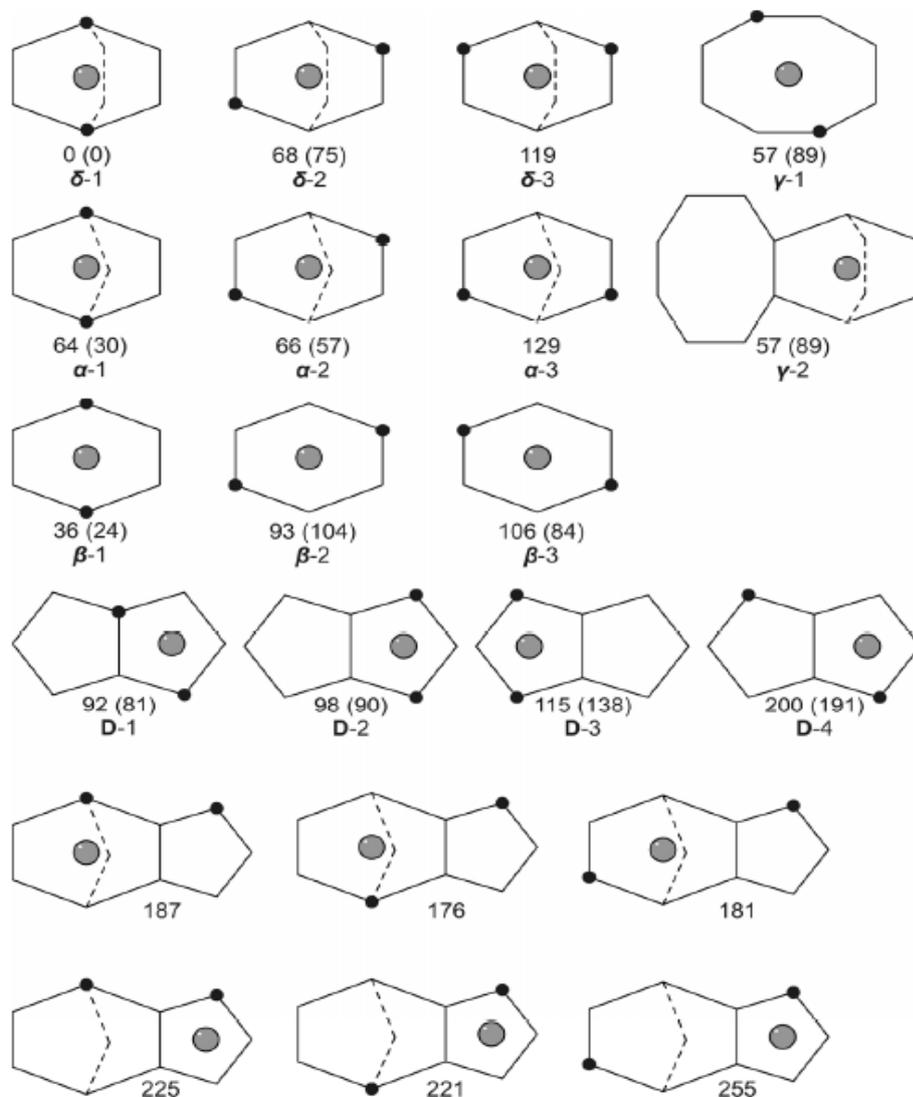


Рис. 4.23. Схематическое изображение различных катионных позиций цеолита с двумя атомами Al в решетке (черные сферы) и одним ионом Fe (серая сфера) [67]

Осуществление исследования показали присутствие в цеолитах значительного разнообразия форм железа: высокодисперсные ионы Fe во внекаркасных позициях, октаэдрические ионы Fe в олигомерных кластерах Fe_xO_y внутри каналов, а более крупные кластеры оксида/гидроксида железа и частицы Fe_2O_3 оказались расположены на внешней поверхности кристаллов цеолита.

Наночастицы железа в полостях (порах и каналах) цеолита могут сосуществовать в виде одноядерных, двухъядерных, олигоядерных катионных частиц или в виде нейтральных форм оксида железа [87]. Однако было установлено, что активный центр в реакции превращения метана в метанол представляет собой моноядерные частицы Fe (II), образованные в результате необратимого самовосстановления импрегнированных частиц Fe(III) после термической обработки.

Из-за слабого контроля над процессом введения металлов в матрицу цеолитов, в реальных катализаторах наночастицы обменно-содержащих переходных металлов зачастую довольно неоднородно распределяются по микропорам цеолита, что приводит к образованию изолированных ионов, димеров, олигомеров, оксидных кластеров и т.д. Идентификация активных центров для конкретного химического превращения в такой смеси с использованием обычных методов характеристики является очень сложной задачей.

Фактическое местонахождение обменных наночастиц Fe зависит от нескольких факторов, таких как заряд ионов Fe, методы загрузки, методы обмена, морфология цеолита, соотношение каркаса Si/Al и условия формирования наночастицы Fe (рис. 4.24).

Одновалентные катионы, как правило, обычно занимают цеолитовые кольца, содержащие однократно отрицательно заряженную решетку $[AlO_2]^-$. При этом их распределение слабо зависит от конфигурации локального каркаса цеолита и взаимного расположения ионов алюминия в решетке [67].

Однако для двухвалентных и многовалентных катионов Fe ситуация значительно сложнее [67].

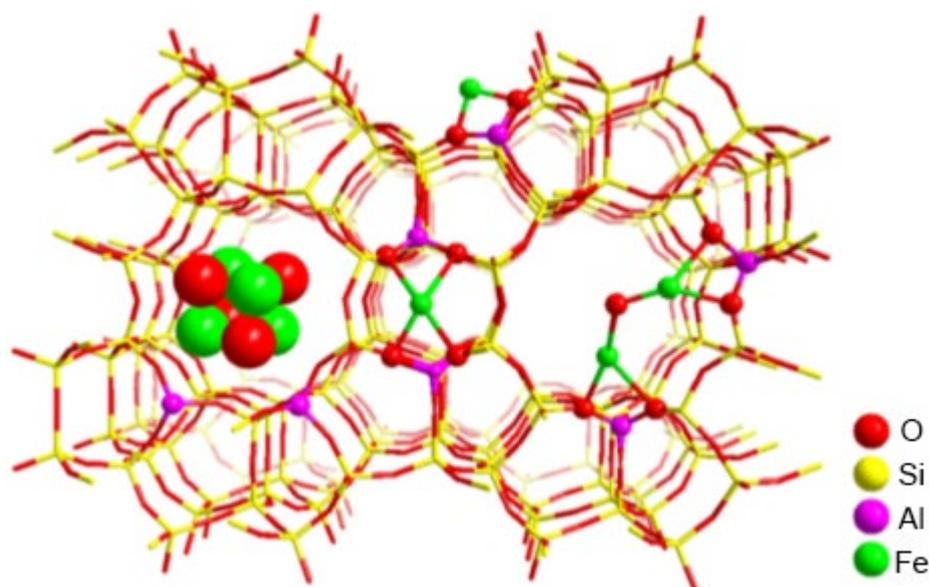


Рис. 4.24. Схематическое изображение Fe, заключенных в микропорах цеолита [67]: изолированный M^+ , M^{2+} , двухъядерный $[M(-O)M]^{2+}$ и M_xO_y кластеров в каналах цеолитов

В принципе, при низкой загрузке и для цеолитов с низким содержанием кремнезема, где почти все катионные позиции содержат два или более ионов Al, ионы переходных металлов предпочитают занимать обменные позиции, где они могут образовывать максимальное количество прямых координационных связей с атомами кислорода решетки. Отрицательно заряженные каркасные атомы кислорода $[AlO_2]^-$ тетраэдры предпочтительно координируются с катионами, чем с нейтральными $[SiO_2]$ тетраэдры. Это приводит к очаговым искажениям локальной структуры цеолита, и катионы располагаются не точно в центре цеолитовых колец.

В целом можно сделать вывод, что загрузка Fe в поры и на поверхность наночастиц цеолита не повреждает их кристаллическую структуру, т.к. железо равномерно распределяется в порах по своим размерам(рис. 4.25).

Fe-цеолиты представляют собой семейство катализаторов, в которых сильно разбавленные ионы металлов оказываются чрезвычайно активными.

Содержание железа в природном цеолите и его обменных формах Fe^{2+} и Fe^{3+} составляют 1,55 % и 2,68 %, соответственно. Допированные железом цеолиты Fe-ZSM-5 эффективно катализируют несколько реакций с углеводородами, с получением метанола.

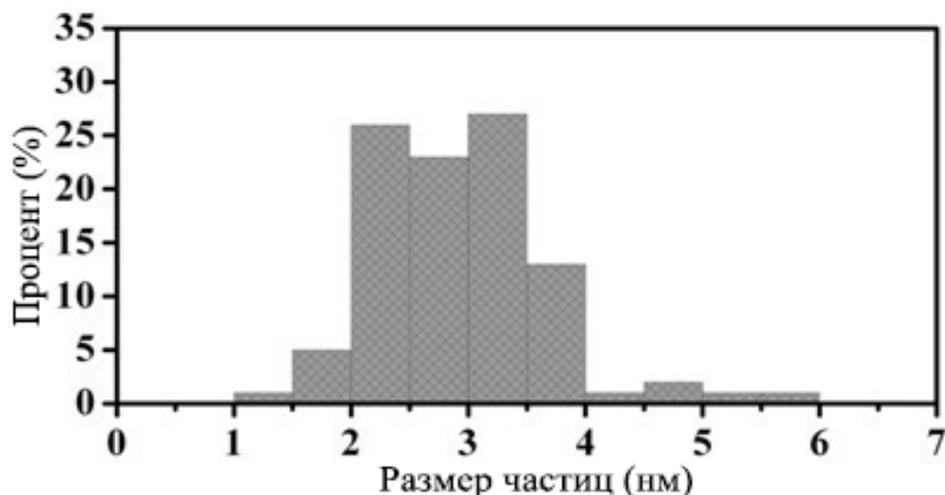


Рис. 4.25. Распределение наночастиц Fe^{2+} в порах цеолита по их размерам

Чтобы проследить влияние загрузки в цеолит металлического Fe на каталитическую активность было проведено сравнение характеристических пиков дифрактограммы XRD такого катализатора с основными пиками носителя.

Для определения природы и распределения ионов трехвалентного железа в поры цеолитов были проведены характеристики образцов с помощью УФ-видимой спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и результаты показаны на рис. 4.26.

Как видно на рис. 4.26а и 4.26б, оба УФ-видимых спектра имеют доминирующую полосу поглощения при ~ 225 нм из-за переноса заряда от кислорода к железу, что указывает на существование изолированных частиц Fe, которые внедряются в каркас цеолита с тетраэдрической координацией.

Это возможно, потому что включение металлического Fe в пору катализатора обеспечивает большее количество активных центров, играющих роль интенсификаторов в процессе химической реакции, так что вероятность реакции, протекающей в активном центре, будет гораздо выше.

Существование цеолитного кислотного центра Бренстеда и металлического активного центра приводит к тому, что допированный цеолитный катализатор обладает более активными каталитическими свойствами. Пустые d-орбитали, принадлежащие конденсированному металлу, функционируют как

центры кислоты Льюиса, которые могут принимать электронные пары от реагентов, поэтому разрыв связи С-С происходит гораздо легче.

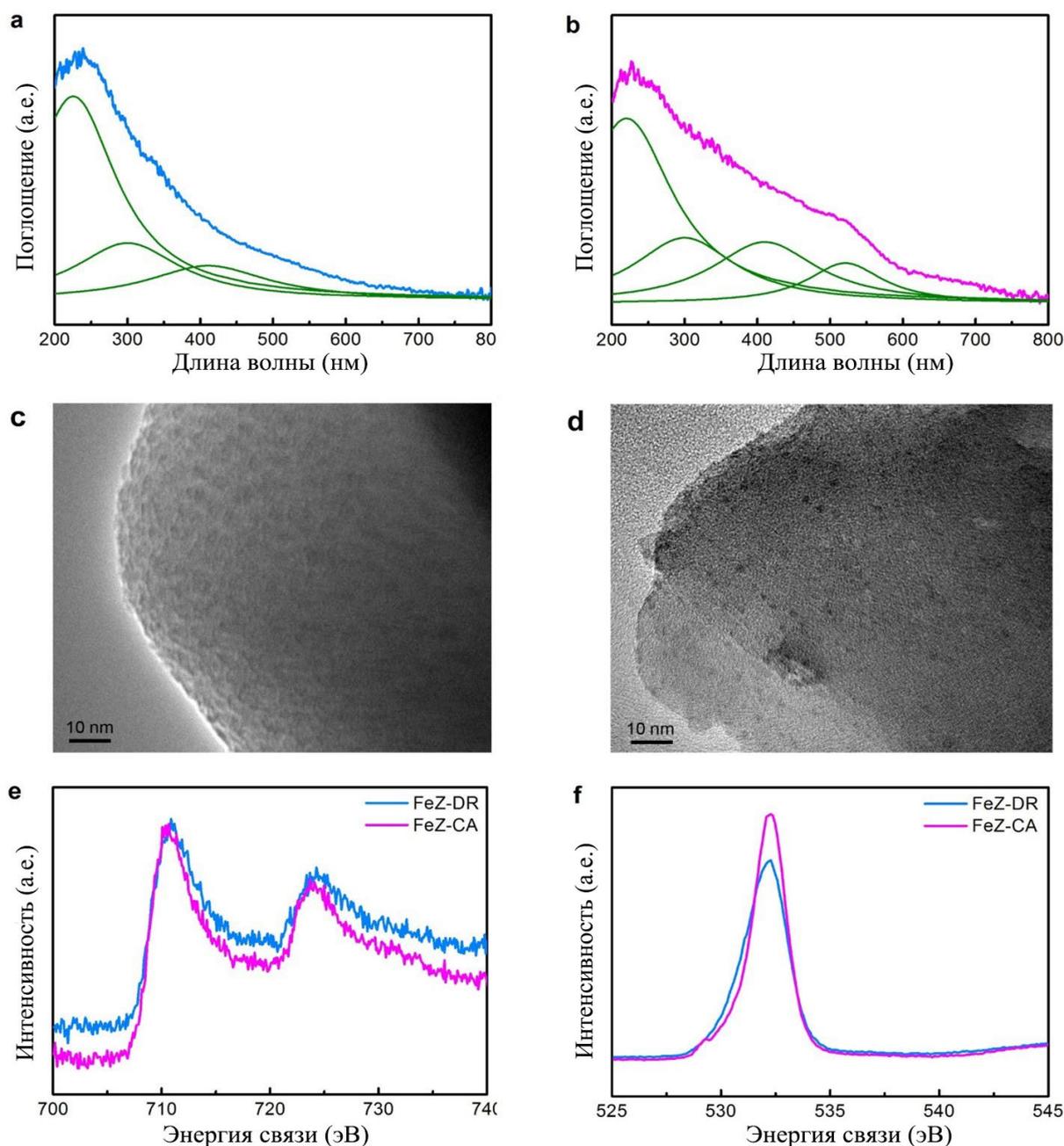


Рис. 4.26. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), допированных железом цеолитов [67]

Каталитическая активность природных цеолитов с железом определялась по преобразованию NO (рис. 4.27).

Таким образом, самую высокую каталитическую активность демонстрирует железо в форме Fe^{2+} . Кроме того, инкапсуляция металлов в пористую

структуру цеолитов обеспечивает некоторую их физическую защиту от поверхностных химических реакций, вызывающих коррозию катализатора, поскольку открытая площадь поверхности будет существенно ограничена.

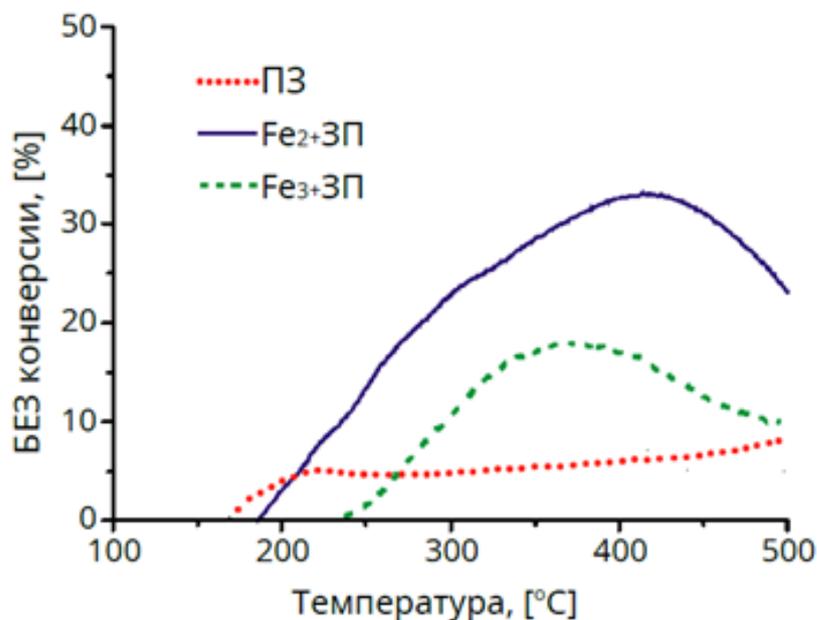


Рис. 4.27. Зависимость конверсии NO (%) [51] в зависимости от температуры реакции

Введение железа в поры цеолитов вызывает значительное изменение их морфологии (рис. 4.28).

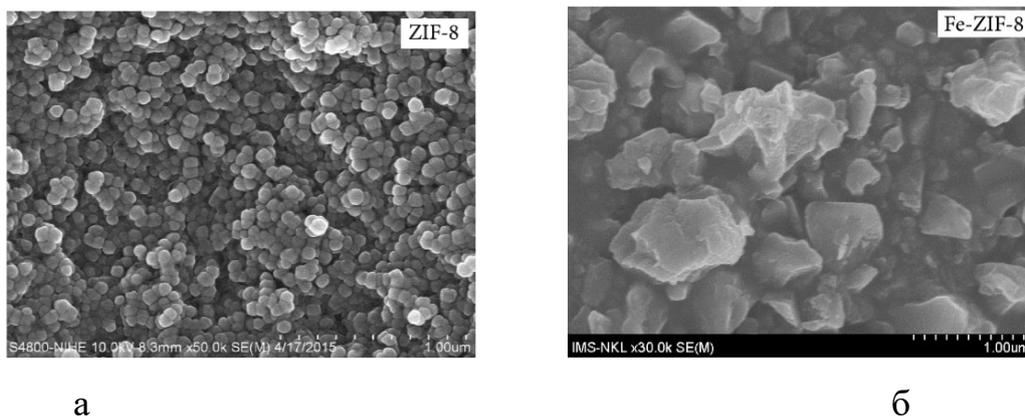


Рис. 4.28. Морфология модельного цеолита состояла из сферических частиц диаметром около 100 нм (а), тогда как у Fe-цеолита (б) наблюдались многоугольники с размерами около 0,1–100 нм [76]

Введение оксида железа в цеолит несколько снижает удельную его поверхность, а также диаметр и объем пор. Так, в частности, удельные площади

поверхности составляют 1380 и 1243 м²/г для модельного цеолита и Fe-цеолита, соответственно.

Однако общая производительность катализаторов довольно сильно зависит от дисперсии активной фазы (физико-химическое свойство, которое, как часто оказывается, очень трудно контролировать в случае железа).

Существует несколько физико-химических моделей, которые были разработаны для прогнозирования кинетики и процесса получения метанола на катализаторах на основе железа (рис. 4.29). При этом было установлено, что метан можно преобразовать в метанол с α -кислородом, которые образуются на центрах железа катализатора Fe/ZSM-5 при нормальной температуре с использованием N₂O в качестве окислителя.

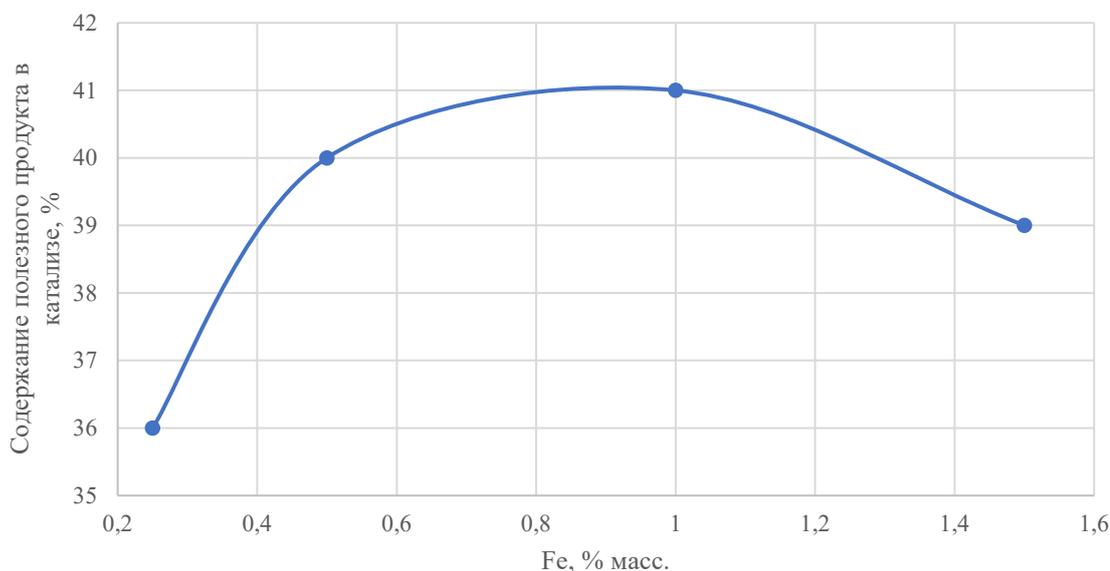


Рис. 4.29. Зависимость содержания образуемого полезного продукта от концентрации Fe в катализаторе

Поскольку изменение свободной энергии Гиббса отрицательно и сопровождается положительным изменением стандартной энтропии, то реакция адсорбции Fe протекает самопроизвольно с высоким средством.

4.6. Выводы

1. Была исследована схема атомной связи в цеолитных каркасах, состоящих из кристаллических оксидов металлов, строительные блоки которых представлены тетраэдрическим атомом (например, Si, P, Al, Ti, B, Ga, Ge, Fe и т. д.), связанным с двумя или четырьмя атомами кислорода, где каждый кислород соединяется с двумя тетраэдрическими атомами. Так, цеолиты клиноптилолит (VOU) и морденит (MOR) имеют довольно богатые кремнеземом каркасы, основанные на пяти связанных друг с другом кислородных кольцах: 5–1 для морденита и 4–4–1 для клиноптилолита. Регулярность структуры цеолитов подтверждается рентгеновской дифракцией, а также сканирующей электронной микроскопией с полевой эмиссией (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ).

2. Для эффективного обеспечения промышленных каталитических процессов химического превращения углеводородов в полезный продукт (в том числе – метанол) важное значение имеют полости кристаллы цеолита, из исследованных нами микрофотографий видно, что средний радиус кристалла цеолита составляет около 2 мкм, а средний диаметр мезопор составляет около 1,5 нм. Цеолит VOU имеет каналы, ограниченные двумя восьмикольцевыми окнами ($0,26 \times 0,47$ нм, $0,33 \times 0,46$ нм) и одним 10-кольцевым окном ($0,30 \times 0,76$ нм). MOR имеет восьми- и 12-кольцевые окна размерами $0,26 \times 0,57$ нм и $0,65 \times 0,70$ нм, соответственно. Диапазон размеров пор цеолитов, как правило, составляет 0,3–2 нм, а их суммарный объем обычно доходит до значений 0,1–0,35 см³/г. Цеолиты имеют вполне доступную внутреннюю поверхность (в диапазоне 300–1200 м²/г), что составляет почти полную площадь их поверхности.

3. Внутренняя и внешняя поверхность цеолита действительно богата активными центрами (отрицательно заряженными каркасными атомами кислорода, дефектными силанолами и силанольными гнездами и т.д.), зародышеобразования и окисления, что довольно сильно влияет на их каталитическую активность и избирательность химических реакций. В результате цеолиты

проявляют различные адсорбционные, молекулярно-ситовые и каталитические свойства. Так, активные центры, расположенные на внешней поверхности цеолита, обычно легко доступны, а их доступность же внутри микропористой системы зависит от размеров порового пространства по отношению к гостевой молекуле.

4. Наночастицы металлов проявляют необходимую активность в различных каталитических реакциях. При этом каркас цеолита необходимо рассматривать как лиганд, стабилизирующий обмен катионов переходных металлов. Обладая кристаллическим и прочным характером, цеолитовый каркас способен вмещать различные каталитические наночастицы, находящиеся в четко определенной химической среде. Микропористые каналы и наноразмерные клетки цеолитов также обеспечивают хорошую доступность активных центров и могут налагать определенные ограничения на адсорбированные реагенты, полезные для их последующей химической активации. Поры цеолитов, наряду с высокой удельной поверхностью и отрицательно заряженным каркасом, позволяют вводить в них различные функционализирующие химические элементы (как предназначенные для осуществления только запланированных химических преобразований, так и для усиления их каталитических свойств).

5. Наночастицы железа могут быть иммобилизованы внутри как микропор, так и мезопор цеолитной матрицы. При этом, в ходе иммобилизации на мезопористых цеолитах наночастицы железа могут распределяться не только внутри микропор, но и диспергироваться на внешней поверхности мезопор. Они обеспечивают большее число каталитически активных центров и более простые пути взаимодействия с катализаторами. Микропористые цеолиты, благодаря их жесткому каркасу и пористой структуре, являются одними из идеальных неорганических носителей. При этом допированный железом каждый кристалл цеолита можно рассматривать как отдельный каталитический реактор.

6. Исследования показали присутствие в цеолитах значительного разнообразия форм железа: высокодисперсные ионы Fe во внекаркасных позициях, октаэдрические ионы Fe в олигомерных кластерах Fe_xO_y внутри каналов, а более

крупные кластеры оксида/гидроксида железа и частицы Fe_2O_3 оказались расположены на внешней поверхности кристаллов цеолита.

7. Кроме того, было установлено, что загрузка железа, метод обмена, морфология цеолита, соотношение каркаса Si/Al и условия формирования наночастицы, существенно влияют на последующую эффективность каталитических процессов.

8. Была исследована каталитическая активность природных цеолитов с железом, при этом самую высокую каталитическую активность демонстрирует железо в форме Fe^{2+} . Содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} в природном цеолите составляют 1,55 % и 2,68 %, соответственно.

9. В ходе исследований была установлена численная параболическая зависимость содержания образуемого полезного продукта от концентрации Fe в катализаторе, характеризующиеся значениями от 35% (при 0,2% масс. Fe) до 41% (при 1% масс. Fe).

5 ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ РАБОТЫ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ ЦЕОЛИТА И ДОПОРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА

5.1. Эффективные работы нанокатализаторов

Наиболее изученным методом получения метанола является конверсия в синтез-газ, который основан на двухстадийном процессе [87]:

- 1) конверсия метана в синтез-газ;
- 2) синтез углеводородов с использованием реакции Фишера—Тропша или синтез метанола, с последующим преобразованием в кислородсодержащие углеводороды.

При переработке углеводородного сырья на ГПЗ и НПЗ основной проблемой технологической является довольно сильная связь С–Н. Так, энергия связи С–Н в метане равна 436 кДж/моль. Данное обстоятельство объясняется тем, что молекулы метана имеют синглетные фундаментальные состояния и их окисление O_2 является спин-запрещенной реакцией [87]. Поэтому простейший углеводород – метан, является наиболее трудным для технических процессов селективного окисления. В результате становится нелегко контролировать селективность одностадийного процесса окисления метана до метанола (рис. 5.1).

Существующие промышленные стратегии обычно используют непрямо́й многостадийный риформинг, который потребляет довольно много энергии и не обладает необходимой степенью селективности. В принципе, процедура прямо́го окисления связи С–Н может протекать с гораздо большей эффективностью, но уже с использованием катализаторов.

Следовательно, для активации реакции требуется соответствующий выбор катализатора.

Среди всех известных применений переработки углеводородов процесс мягкого селективного окисления углеводородов представляет наибольший интерес и считается одной из главных задач технологического катализа. Это связано с необходимостью разработки более устойчивых и энергоэффективных

способов функционализации очень инертных связей С–Н в углеводородном сырье.

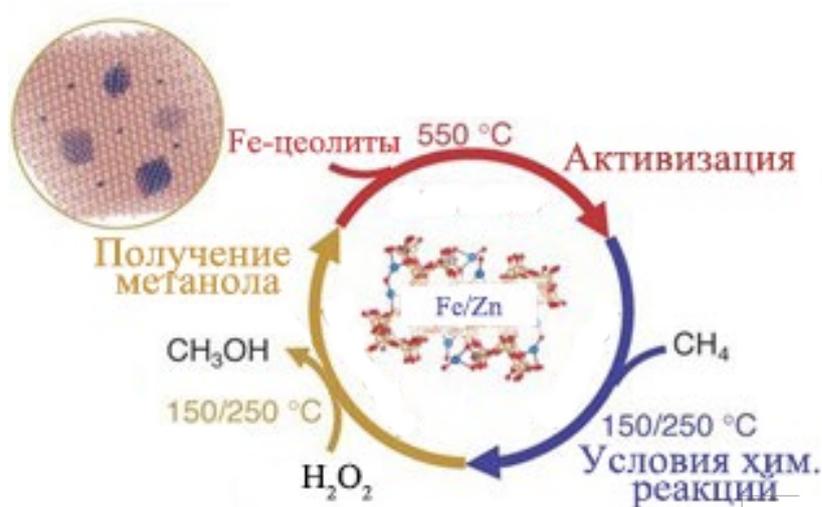


Рис. 5.1. Связь элементарных стадий реакции образования метанола с координационной средой катализатора

Обширные научные исследования были посвящены прямому каталитическому окислению метана в метанол, которое включает следующие технологии:

- гомогенные процессы без катализатора при высоких температурах, основанные на радикальных реакциях в газовой фазе;
- процессы с твердым катализом в газовой фазе;
- процессы с твердым катализатором в жидкой фазе;
- гомогенно-каталитические процессы в жидкой фазе в присутствии растворимых катализаторов;
- ферментативные каталитические процессы.

Осуществленные эксперименты показали, что при 5°C (минимальная температура, при которой реакционная способность была испытана) катализатор преобразовал ~80 % CH₄.

Разработка эффективных систем переработки горючих газов привела к тому, что в настоящее время используется технологический процесс, который работает с нанокатализаторами, служащими для преобразования «метгаза» (т.е. синтез-газа с адекватным молярным соотношением между CO и H₂) в метанол под рабочим давлением 50 до 100 бар и температурами в диапазоне от 513 до

533 К. Эффективная переработка попутных нефтяных газов осуществляется посредством вовлечения в этот химический процесс различных катализаторов, в том числе – цеолитов.

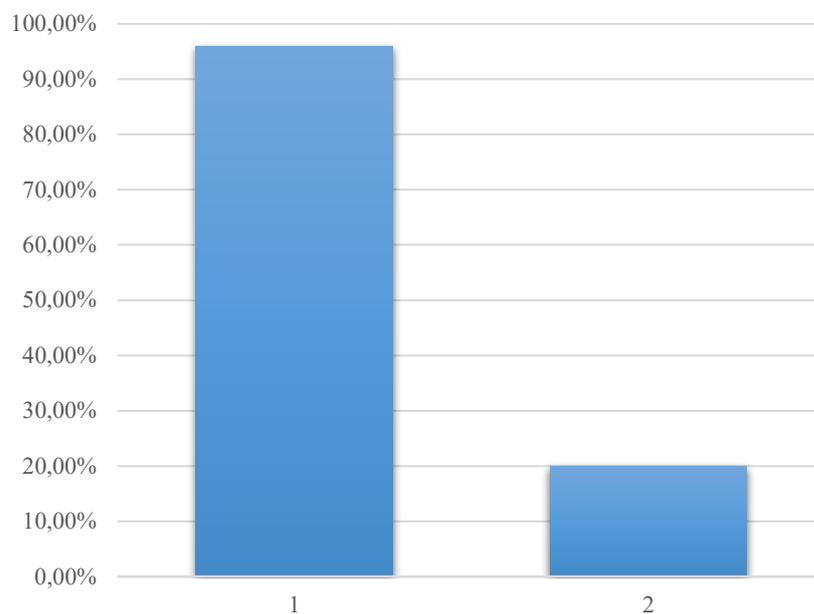


Рис. 5.2. Сопоставление активности Fe и цеолитов:

1 – каталитическая активность Fe; 2 – каталитическая активность геомаериала цеолита

С развитием нанотехнологий появился и принципиально новые подходы к более эффективному решению вопроса о полезном использовании ПНГ. Это обусловлено тем, что наноразмерные катализаторы обладают более повышенной активностью, а, следовательно, могут в сотни раз ускорять химические реакции. В результате, около 90 % продукции химической промышленности производят с использованием катализаторов, а объём их производства в мире достигает 800 тыс. т в год.

Общая цель использования нанокатализаторов состоит в том, чтобы существенно увеличить значение скорости намеченной химической реакции в технологических условиях ГПЗ и НПЗ. Как правило, это достигается кинетическими средствами и не влияет непосредственно на термодинамические свойства существующей химической системы. Введение нанокатализаторов увеличивает значение скорости реакции одним из трех способов: они могут снизить энергию

активации реакции, действовать как посредники и более эффективно объединять реакционноспособные частицы или создавать более высокий выход одного вещества при образовании двух или более продуктов [89].

Частичное и полное каталитическое преобразование метана на допированных Fe цеолитах в метанол является важным химическим процессом (рис. 5.3), используемыми в практике современной газопереработки.

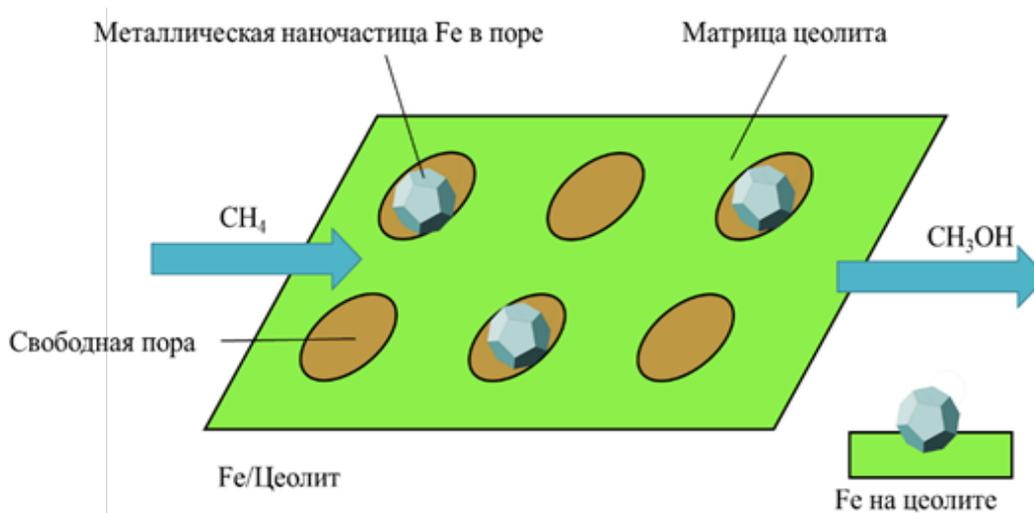


Рис. 5.3. Возможные пути реакции на цеолитном катализаторе, допированном Fe^{2+}

При этом, было установлено, что элементарные стадии химических реакций оказались тесным образом связаны с координационной средой поверхности нанокатализаторов. Химические реакции при катализе существенно ускоряются, как правило, за счет введения твердой фазы, которая в идеале содержит достаточно большое количество активных центров, служащих для обеспечения процессов адсорбции, химической реакции и десорбции образуемых продуктов [89].

Поскольку оптимизация катализатора требует некоторого увеличения количества активных центров, обеспечиваемого на основе увеличения площади его поверхности, то необходимо значительно уменьшить размер используемых при этом частиц катализатора. Однако, при этом и многие другие факторы (такие, как степень окисления, возможности межчастичного взаимодействия и их реакционная способность, а также химическая/физическая среда реакций)

также могут играть значимую роль в определении их возможной реакционной способности.

Современные катализаторы обычно состоят из многокомпонентных активных фаз, которые могут включать носитель, предназначенный для диспергирования, изоляции или иного улучшения структуры или свойств отдельных каталитических частиц, а также сами активные наночастицы (в наших исследованиях - Fe).

Ожидается, что оптимальный нанокатализатор продемонстрирует превосходные характеристики по следующим четырем параметрам [89]: а) селективность, б) активность (показывающая, сколько молекул сырья преобразуется катализатором в молекулы продукта в единицу времени), в) долговечность и г) восстанавливаемость.

5.2. Моделирование нанокатализаторов для получения метанола на примере Fe/MOR и Fe/ZSM-5

5.2.1 Математическое моделирование нанокатализаторов

В современной химической промышленности катализаторы играют ключевую роль, особенно в процессах органического синтеза и нефтепереработки. Цеолиты, как класс пористых материалов, широко используются в качестве катализаторов благодаря своей уникальной пористой структуре и регулируемым кислотным свойствам. Цеолиты, модифицированные оксидами металлов (MO⁺-ZSM-5), привлекают значительное внимание исследователей своими превосходными каталитическими характеристиками. Математическое моделирование, особенно квантово-химические расчеты и теория функционала плотности (ТФП), стало мощным инструментом для понимания и прогнозирования каталитических свойств катализаторов. В этой статье будет рассмотрено применение математического моделирования при изучении каталитических свойств цеолитов, модифицированных оксидами металлов, и обсужден его

вклад в понимание каталитических механизмов.

Применение математического моделирования в исследованиях катализа в первую очередь основано на квантовой химии и молекулярном моделировании. DFT — один из наиболее часто используемых методов, который описывает распределение электронной плотности путем аппроксимации обменно-корреляционной энергии, тем самым вычисляя электронную структуру и энергетические характеристики материалов. Расчеты DFT могут предоставить информацию о путях реакций, переходных состояниях и энергетических барьерах на атомном уровне, что имеет решающее значение для понимания механизмов каталитических реакций [31].

Пористая структура цеолитов оказывает существенное влияние на их каталитические характеристики. Математическое моделирование можно использовать для прогнозирования и оптимизации размера, формы и распределения пор цеолитов, а также распределения активных центров.

Введение оксидов металлов может изменить электронные свойства и кислотность цеолитов. С помощью расчетов DFT исследователи могут моделировать распределение и состояние ионов металлов внутри пор цеолита, а также их взаимодействие с реагентами.

Математическое моделирование можно использовать для прогнозирования каталитической активности и селективности различных цеолитов, модифицированных оксидами металлов. Сравнивая электронную структуру и адсорбционные характеристики различных оксидов металлов, можно предсказать их эффективность в конкретных реакциях.

Имитируя процесс реакции, математическое моделирование может помочь исследователям определить ключевые этапы и переходные состояния реакции. Это имеет решающее значение для понимания механизма работы катализатора и повышения каталитической эффективности.

В реакциях конверсии метана цеолиты, модифицированные оксидами металлов, проявляют превосходную каталитическую активность. Математическое моделирование выявило роль активных центров металлов в активации связей

СН и обеспечении реакционного превращения.

В процессе прямого синтеза метанола расчеты методом DFT показали, что тип и количество загружаемых оксидов металлов оказывают существенное влияние на скорость и селективность получения метанола. За счет оптимизации распределения оксидов металлов можно повысить выход метанола.

Математическое моделирование также используется для изучения применения цеолитовых катализаторов в других реакциях, таких как алкилирование, изомеризация и крекинг. Эти исследования помогают в разработке новых катализаторов и совершенствовании существующих каталитических процессов.

Математическое моделирование дает более глубокое понимание изучения каталитических свойств. Объединив экспериментальные данные с теоретическими расчетами, исследователи могут более точно прогнозировать и оптимизировать работу катализаторов.

Регулировка электронных свойств, кислотности и щелочности:

Введение оксидов металлов может изменить электронные свойства, а также кислотность и щелочность цеолитов, которые имеют решающее значение для активности и селективности катализатора. Математическое моделирование, особенно расчеты по теории функционала плотности (DFT), могут моделировать распределение и состояние ионов металлов в порах цеолита и предсказывать их взаимодействие с реагентами, тем самым обеспечивая теоретическую основу для каталитических характеристик модифицированных цеолитов.

Распределение активных сайтов: расчеты методом DFT могут помочь исследователям понять распределение оксидов металлов в порах цеолита и то, как эти активные центры взаимодействуют с молекулами реагентов. Такое распределение оказывает существенное влияние на эффективность и селективность каталитических реакций.

Прогнозирование каталитической эффективности: с помощью математического моделирования исследователи могут предсказать каталитическую активность и селективность цеолитов, модифицированных оксидами металлов. Модель предсказывает, как оксиды различных металлов будут вести себя в

конкретных реакциях, сравнивая их электронную структуру и адсорбционные свойства.

Понимание механизма реакции: математическое моделирование помогает исследователям определять ключевые этапы и переходные состояния реакций путем моделирования процесса реакции. Это имеет решающее значение для понимания механизма работы цеолитных катализаторов, модифицированных оксидами металлов, и повышения каталитической эффективности.

Руководство по проектированию катализатора: расчеты DFT могут предоставить подробную информацию о взаимодействии между молекулами реагентов и поверхностью катализатора, включая локальную электронную структуру места адсорбции, условия переноса заряда и энергию адсорбции. Эта информация имеет решающее значение для разработки цеолитных катализаторов, модифицированных оксидами металлов, со специфическими каталитическими свойствами.

Оптимизация работы катализатора: математическое моделирование может помочь исследователям определить оптимальную загрузку оксидов металлов, чтобы сбалансировать количество активных центров и эффективность пропускания пор, тем самым оптимизируя производительность катализатора.

Синергетические или антагонистические эффекты цеолитов, модифицированных оксидами мультиметаллов: когда в цеолитах сосуществуют несколько оксидов металлов, между ними могут возникать синергетические или антагонистические эффекты. Математическое моделирование может раскрыть природу этих взаимодействий и обеспечить теоретическую основу для приготовления цеолитных катализаторов, модифицированных оксидами мультиметаллов.

Таким образом, связь между модификацией оксидов металлов и математическим моделированием заключается в том, что математическое моделирование предоставляет мощный инструмент для понимания и прогнозирования того, как оксиды металлов изменяют электронную структуру цеолитов и кислот. Щелочность для улучшения каталитических характеристик. Это теоретическое руководство имеет большое значение для планирования экспериментов,

оптимизации катализаторов и промышленного применения.

Теория функционала плотности

Хотя метод Хартри-Фока значительно упрощает вычисление уравнения Шредингера на основе многоэлектронных систем посредством одноэлектронного приближения, для сложных систем с большим количеством электронов и большими изменениями волновой функции по-прежнему существует проблема, заключающаяся в том, что объем вычислений слишком велик и их решить невозможно. Появление теории функционала плотности (DFT) решило эту проблему. Теория функционала плотности была впервые предложена и применена в 1969 году Хоэнбергом и Коном. Этот метод полагает, что существует тесная связь между полной электронной энергией системы и полным распределением электронов, избегая промежуточного этапа обсуждения вопросов, связанных с электронами, с помощью многоэлектронных волновых функций, но заменяя волновую функцию электронной плотностью в качестве основного количества исследования. , используя функцию плотности для описания состояния системы. Метод DFT значительно упрощает N -электронную систему многих тел и преобразует $3N$ -мерные переменные в 3. По сравнению с методом HF его точность выше, а время расчета короче, и в последние годы он получил большее признание. Это вычислительный метод, который широко используется во многих областях исследований.

А) Теорема Хоэнберга-Кона и уравнение Кона-Шама

Теория функционала плотности возникла из модели Томаса-Ферми, предложенной Томасом и Ферми в 1927 году для описания многоэлектронной структуры одиночного атома с однородной моделью свободного электронного газа. В 1964 году Хохенберг и Кон сформулировали две фундаментальные теоремы, которые обеспечили прочную теоретическую основу для методов DFT.

Первая теорема Хоэнберга-Кона: для изометрической фермионной системы без учета спина энергия основного состояния является функционалом функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и уникальна. Эта теорема утверждает, что полная энергия, волновая функция и все другие свойства системы однозначно

определяются ее электронной плотностью. Теоретически, если определена точная электронная плотность системы, потенциальная энергия $V(\rho)$ системы также могут быть известны, кинетическая энергия $T(\rho)$ и полная энергия $E(\rho)$. Теорема утверждает, что энергия системы может определяться только функцией электронной плотности.

Вторая теорема Хоэнберга-Кона: для любой заданной многоэлектронной системы энергия основного состояния равна функционалу плотности энергии $E[\rho]$, принимающему минимальное значение точной функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Эта теорема дает вариационный метод теории функционала плотности, то есть после определения функционального представления энергии системы плотность основного состояния может быть получена с помощью его вариационных условий, тем самым получая все соответствующие физические величины основного состояния системы.

Две теоремы Хоэнберга-Кона составляют основу теории функционала плотности и превращают проблему решения уравнения Шредингера в задачу нахождения оптимальной электронной плотности.

Хотя теорема Хоэнберга-Кона утверждает, что плотность электронов в основном состоянии определяет свойства системы, она не дает конкретной формы функционала энергии. Кон и Шам ввели понятие орбиты в теорию функционала плотности, установили уравнение Кона-Шэма и решили его самосогласованным образом, что позволило теории функционала плотности реализовать конкретное приложение.

Основная идея уравнения Кона-Шэма состоит в том, чтобы установить вспомогательную систему без взаимодействия между электронами, которая имеет ту же плотность электронов в основном состоянии, что и многоэлектронная система, взаимодействующая с электронами. Заменяя кинетическую энергию исходной системы с кинетической энергией вспомогательной системы, цель решения. В этот момент гамильтониан, волновая функция основного состояния и оператор кинетической энергии вспомогательной системы могут быть выражены в виде уравнений 1, 2 и 3:

$$H_R = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^n V(r_i) \quad (1)$$

$$\psi_R(r) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\dots\varphi_n(r_n)| \quad (2)$$

$$T_R[\rho] = \sum_{i=1}^n \left\langle \varphi_i \left| \frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (3)$$

Основное состояние $F(\rho)$ невзаимодействующей системы с плотностью $\rho(r)$ можно аппроксимировать уравнением 4.

Три члена в правой части уравнения представляют собой кинетическую энергию вспомогательной системы, энергию электронной корреляции и обмен, который включает в себя все взаимодействия реальной системы связанной энергии.

$$F(\rho) = T_R(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (4)$$

Энергия корреляции взаимодействия $E_{xc}[\rho]$ может быть определена как уравнение 5. Из этой формулы $E_{xc}[\rho]$ включает разницу кинетической энергии между реальной системой и вспомогательной системой, а также разницу между электронным взаимодействием и классическим кулоновским взаимодействием. в реальной системе разница.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_R[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (5)$$

Исходя из этого, полная энергия может быть выражена уравнением 6:

$$E_V[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + T_R[\rho] + J[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (6)$$

Если принять энергию в виде $\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr'$, корреляции электрона за

$$\int \rho(r) dr = N$$

, знаменитое уравнение Кона-Шэма 7 можно получить, применив эту формулу к изменению орбиты на основе ограничений:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(\rho) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (7)$$

Уравнение Кона-Шэма переводит проблему многоэлектронной системы в проблему одноэлектронной системы и приписывает всю сложность электронного взаимодействия корреляционному члену взаимодействия $E_{xc}[\rho]$, который содержит много неклассических членов, до сих пор нет подходящей функции, которую можно было бы использовать для точного описания ассоциации обмена. Следовательно, ключевой проблемой при расчете DFT становится вопрос о том, как поступить с термином взаимодействия.

Б) Обработка взаимосвязанных элементов

В настоящее время различие между различными методами DFT в основном сосредоточено на обработке элемента взаимной корреляции $E_{xc}[\rho]$. Хотя точная форма элемента взаимной корреляции до сих пор не получена, его можно просто аппроксимировать различными методами.

а) Приближение локальной плотности

Наиболее простым методом приближенного решения является метод локальной плотности (LDA), предложенный Коном и Шамом, т.е. в качестве приближенного значения соответствующей неоднородной системы используется обменно-корреляционный функционал однородного электронного газа с той же плотностью, метод. В приближении LDA энергия взаимной корреляции может быть выражена уравнением 8. где $E_x^{LDA}[\rho]$ и $E_c^{LDA}[\rho]$ представляют обменную энергию и корреляционную энергию соответственно, а уравнение показывает, что кросскорреляционная энергия определяется только плотностью заряда и не имеет никакого отношения к изменению плотности.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_x[\rho]\rho(r)dr + \int \varepsilon_c[\rho]\rho(r)dr \quad (8)$$

При наличии внешнего магнитного поля и спиновой поляризации метод также может быть расширен до приближения локальной плотности собственного вращения (LSDA), где соответствующая обменная энергия может быть выражена в виде уравнения 9, где $\rho_\alpha(r)$ и $\rho_\beta(r)$ представляют плотность электронов со спином вверх и вниз соответственно.

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (9)$$

Метод аппроксимации локальной плотности прост и практичен, поэтому он способствует широкому применению теории функционала плотности и может дать хорошие результаты для общей аппроксимации локальной плотности системы. Однако этот метод завышает энергию корреляции и занижает полную обменную энергию, что приводит к большей ошибке для более слабой системы связи.

б) Обобщенная градиентная аппроксимация

В основе LDA лежит модель идеального однородного электронного газа, а приближение обобщенного градиента учитывает неоднородность электронной плотности, что дополнительно повышает точность расчета и решает проблему погрешности результатов, получаемых LDA. В GGA обменно-корреляционная энергия зависит как от электронной плотности, так и от градиента электронной плотности. В приближении GGA в качестве новой переменной вводится градиент электронной плотности, а энергия корреляции обменной энергии может быть выражена уравнением 10:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r), \nabla\rho_\beta(r)] dr \quad (10)$$

В настоящее время приближение обобщенного градиента можно разделить на две категории: одна — это функционал, который соответствует большому

количеству вычислительных данных в качестве параметров, включая B88 и MPW91, а другой — это функционал, который не учитывает экспериментальные параметры, такие как B86, LG и BLYP. Различные схемы аппроксимации обобщенного градиента имеют тенденцию давать совершенно разные результаты вычислений.

в) Гибридный функционал плотности

В дополнение к широко используемым LDA и GGA, DFT также включает гибридный функционал плотности, который учитывает обменные энергии, точно обработанные в методе HF, и использует гибридный метод для включения обменного функционала в форме HF в E_{xc} , как в уравнениях 11 и 12:

$$E_{xc}^{hybridDFT} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_c^{LSDA} + c\Delta E_c^{NL} \quad (11)$$

$$E_{xc}^{hybridDFT} = (1-a)(E_x^{LSDA} + \Delta E_x^{HF}) + a\Delta E_x^{HF} + E_c^{LSDA} + \Delta E_c^{NL} \quad (12)$$

Функционалы, основанные на уравнении 23, включают B3LYP, B3PW91, O3LYP и т.д., а функционалы, основанные на уравнении 24, включают B1PW91, B1LYP и т.д.

В диссертационной работе для изучения механизма протекания реакции получения метанола с использованием нанокатализаторов принимается специальная компьютерная программа Dmol3. Перед поиском переходного состояния для достижения точности расчета необходимо оптимизировать структуры реагентов и продуктов, а затем реакцию выведет через поиск переходного состояния. Сопоставляя данные и строя соответствующий график, можно получить соответствующие численные свойства химической реакции и сделать обоснование выводы.

Все расчеты DFT, описанные в этом разделе, используют программный модуль DMol3 в Material Studio, работающий на основе функционала Perdew Burke-Ernzerho (PBE), обобщенного приближения градиента (GGA) и базиса DNP, установленного для корректировки соответствующих обменных энергий, а все электроны были обработаны с DFT Semi-core Pseudopots.

Параметры геометрической оптимизации и структурных свойств установлены следующим образом: конвергенция по энергии составляет 2×10^{-5} га, максимальное напряжение составляет 0,004 га/Å, а максимальное смещение составляет 0,005 Å.

Все расчеты частот промежуточных и переходных состояний были выполнены с использованием одного и того же базового набора для определения минимальной (без мнимых) частоты и седловых точек первого порядка (мнимые частоты, представляющие желаемые координаты реакции). Переходные состояния (TS) были определены с использованием метода LST/QST и скорректированы с помощью ZPE. Наконец, оптимальный путь реакции определяется на основе теории внутренней координаты реакции (IRC).

Соответствие между цветами и молекулами в этой главе показано в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Соответствие элемента и цвета, представленные в этой главе

Нумерация	Цвет	Элемент
1	Желтый	Кремний
2	Красный	Кислород
3	Белый	Водород
4	Серый	Углерод
5	Розовый	Алюминий
6	Шаровый	Железо

Частичное окисление метана и перекиси водорода с получением метанола является отличным реакционным путем, но сильные окислительные свойства перекиси водорода приводят к несколько низкой скорости производства метанола (в результате реакции метана и перекиси водорода). Поэтому нанокатализатор должен быть выбран с функцией обязательного контроля выбора пути образуемого продукта.

5.2.2. Получение метанола из метана с помощью Fe/MOR

Морденит (MOR) представляет собой молекулярное сито с высоким содержанием кремния и двумя поровыми каналами.

Морденит -- богатый кремнеземом крупнопористый цеолит, довольно часто встречается в природе в виде минерала, однако синтетические мордениты более лучше подходят для обеспечения технологических процессов (с точки зрения их чистоты, служащей для удовлетворения довольно строгих требований к адсорбционным и каталитическим процессам). Первое заявление о синтезе морденита было сделано Р.Дж. Леонардом в 1927 году. Структура морденита с двумерными порами была определена В.М. Meier в 1961 г. Система пор морденита состоит из основных каналов размером $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$, которые соединены извилистыми порами размером $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$, образующими так называемые «боковые карманы». Элементарная ячейка натриевой формы морденита имеет следующие размеры: $a = 18,13 \text{ \AA}$, $b = 20,49 \text{ \AA}$ и $c = 7,52 \text{ \AA}$, а ее химический состав представлен в виде $(\text{Na}_2\text{O})_4 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_4 \cdot (\text{SiO}_2) \cdot 40,24\text{H}_2\text{O}$.

На практике морденит, из-за его однородности, небольшого размера пор, большой площади внутренней поверхности, гибкого каркаса и контролируемого химического состава, широко используется в химическом катализе, а также при разделении и очистке полученных продуктов.

Благодаря своей высокой термической и кислотной стабильности морденит используется в качестве нанокатализатора для осуществления таких важных реакций, как гидрокрекинг, гидроизомеризация, алкилирование, риформинг, депарафинизация и производство диметиламинов. Эти химические реакции предпочтительно происходят на поверхности основного канала из-за диапазона размеров каналов в структуре морденитного цеолита.

Физико-химические свойства морденита можно изменить, регулируя различные его параметры, (такие, как источник алюминия, наличие зародышей, использование низких температур, более длительное время кристаллизации и различные соотношения кремнезема и глинозема). Следует отметить, что цеолиты

типа морденита с высоким содержанием кремнезема предпочтительны, когда реакции протекают при высоких температурах и, в частности, когда участвуют кислотные компоненты.

Лабораторные эксперименты проводились путем упрощения кольцевой структуры MOR. Чтобы сэкономить вычислительное время, количественные расчеты проводили для реакции одиночного кольца (рис. 5.5).

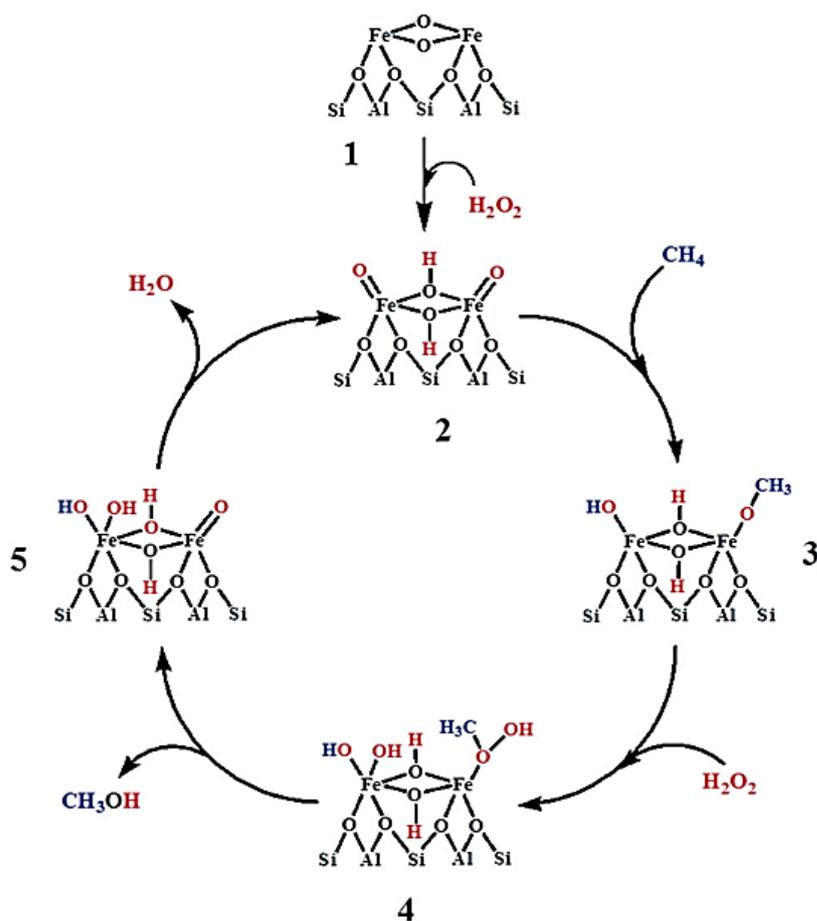


Рис. 5.4. Цикл реакции получения метанола с помощью Fe/MOR [61]
 1- молекула Fe/MOR 2- молекула Fe/MOR после активизации с H_2O_2 3- Fe/MOR+ молекула метан 4- прикрепление молекулы H_2O_2 5- молекула Fe/MOR после образованием молекулы метанола

Были смоделированы химические процессы и рассчитаны в соответствии со следующими путями реакции (рис. 5.6-19).

Результаты расчета энергии реакции в этом разделе показаны на следующей таблице 5.2.

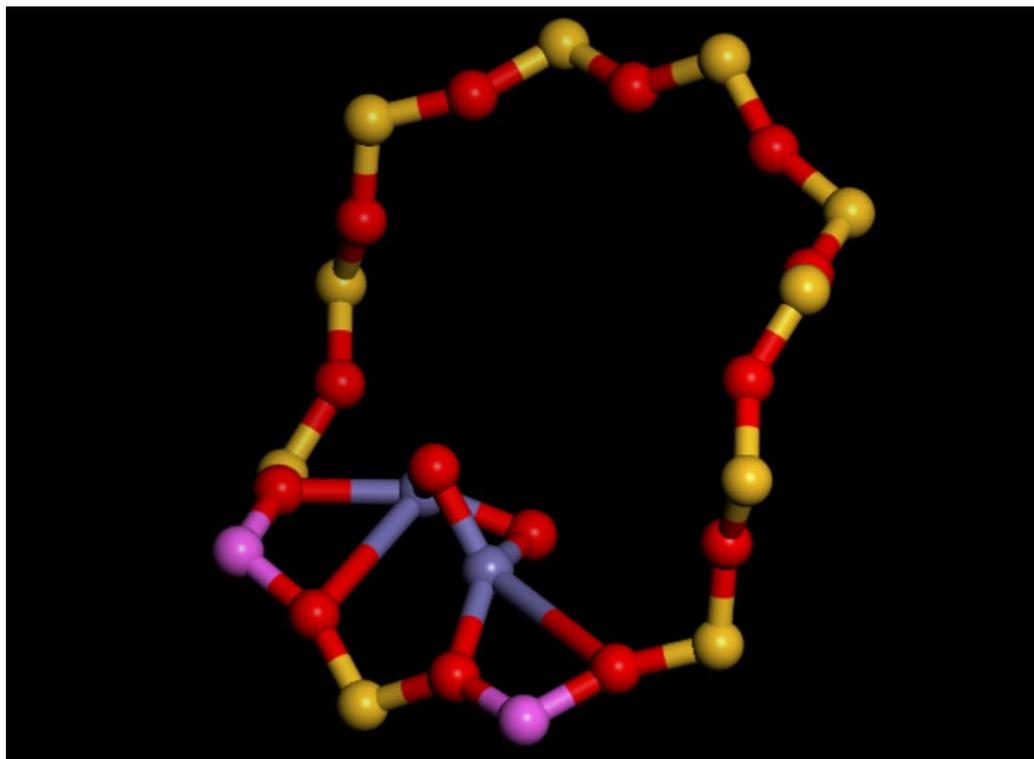


Рис. 5.5. Структура Fe/MOR

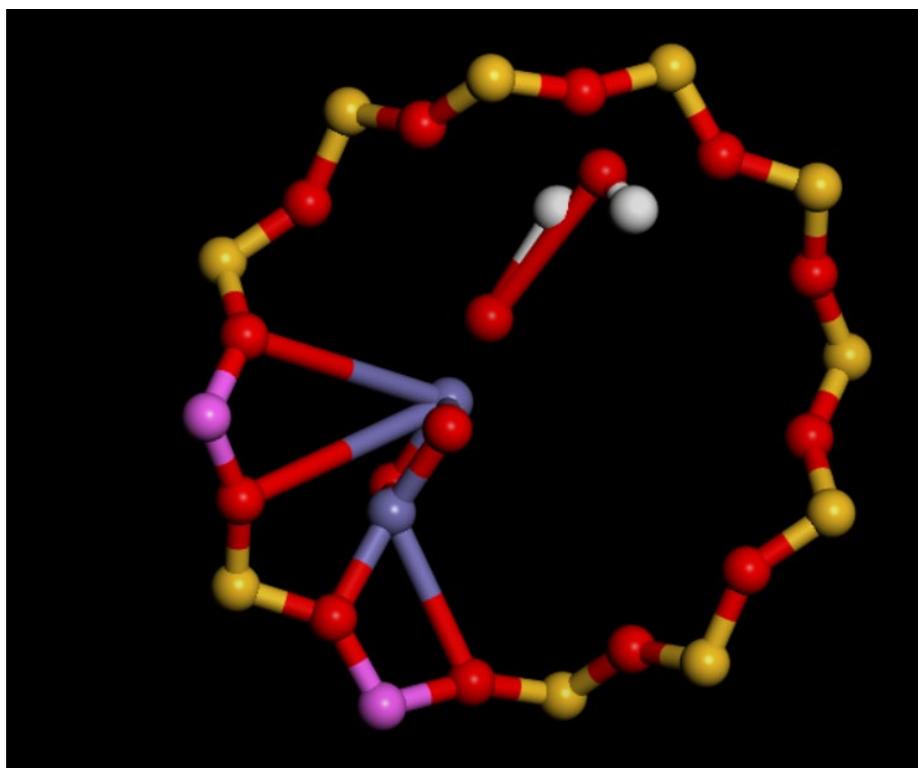


Рис. 5.6. Реагенты реакции 1 от рис. 5.4

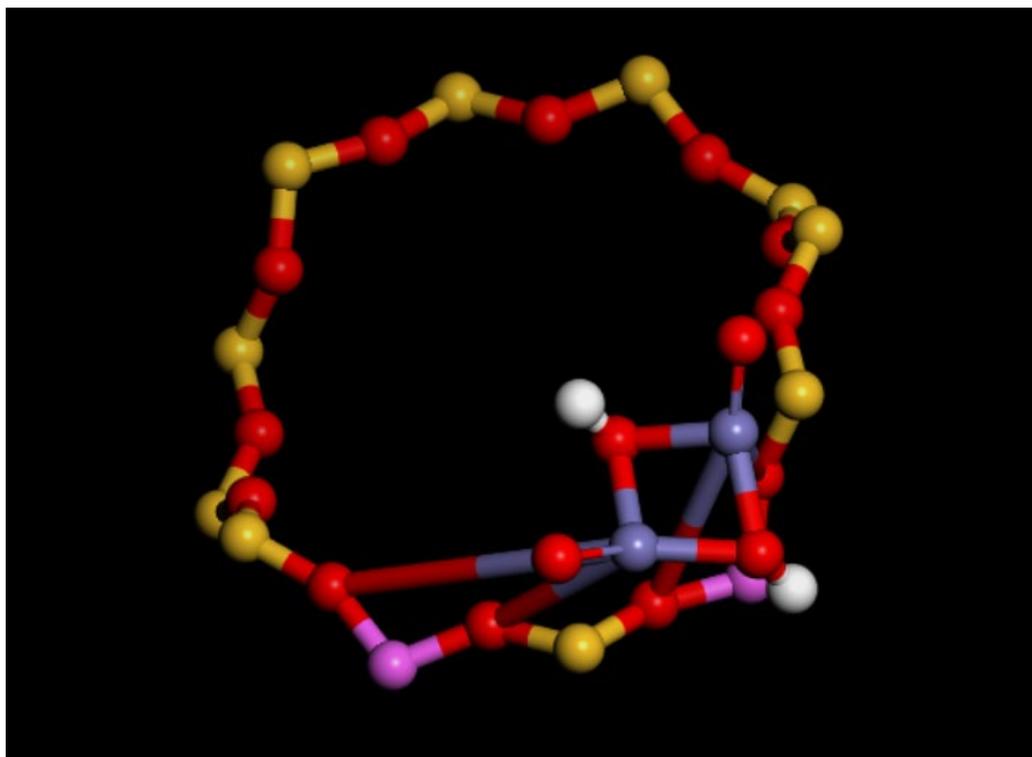


Рис. 5.7. Продукт реакции 1 от рис. 5.4

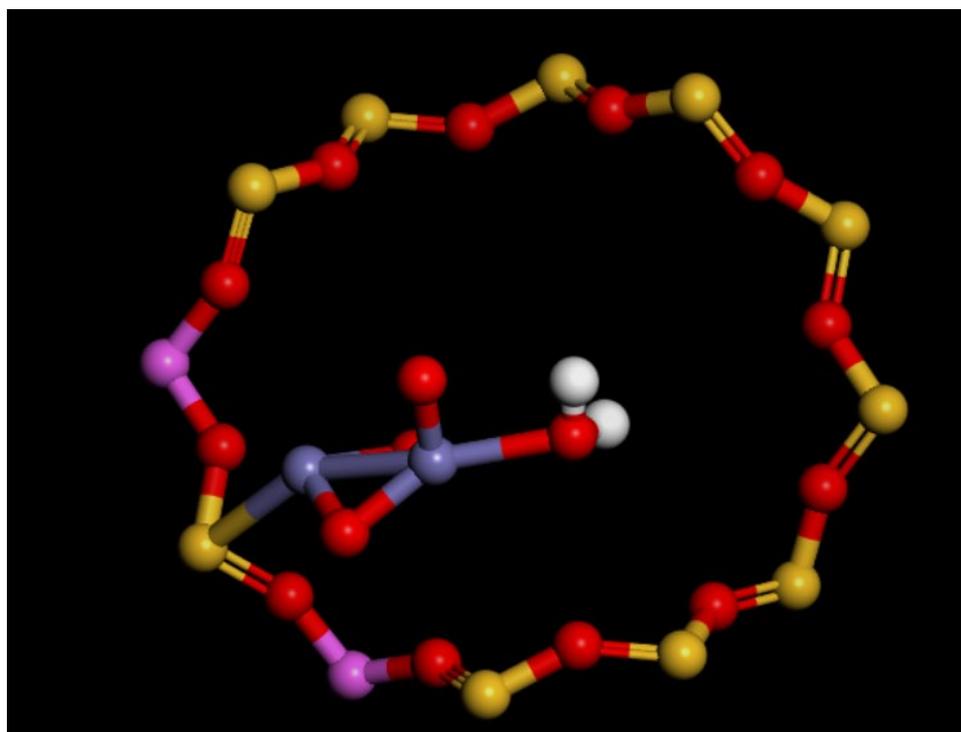


Рис. 5.8. Переходное состояние реакции 1 от рис. 5.4

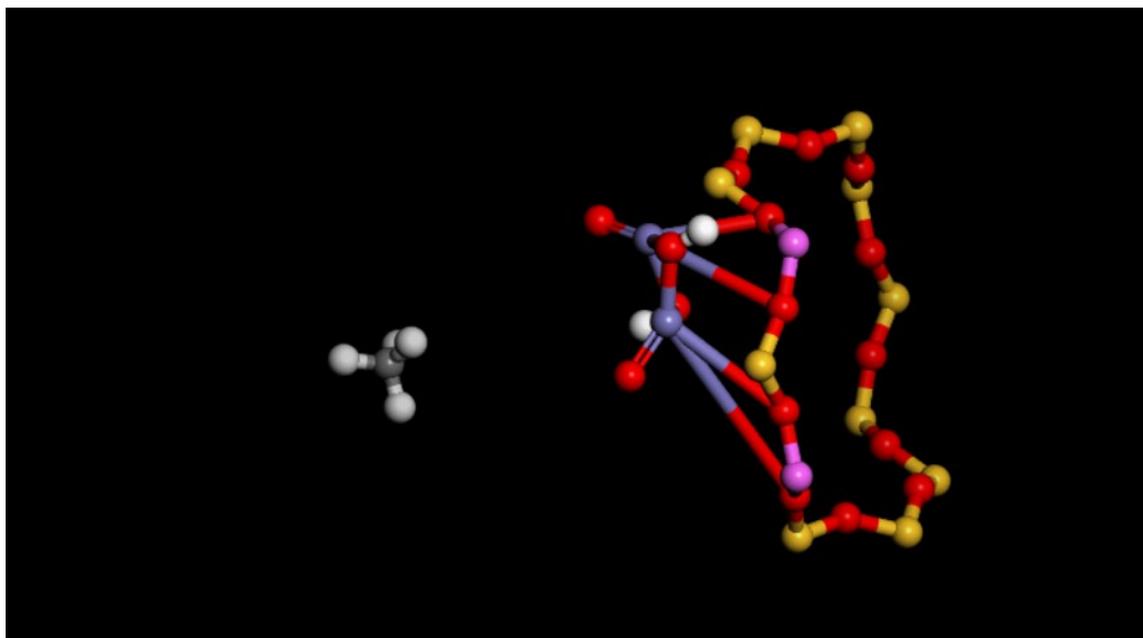


Рис. 5.9. Реагенты реакции 2 от рис. 5.4

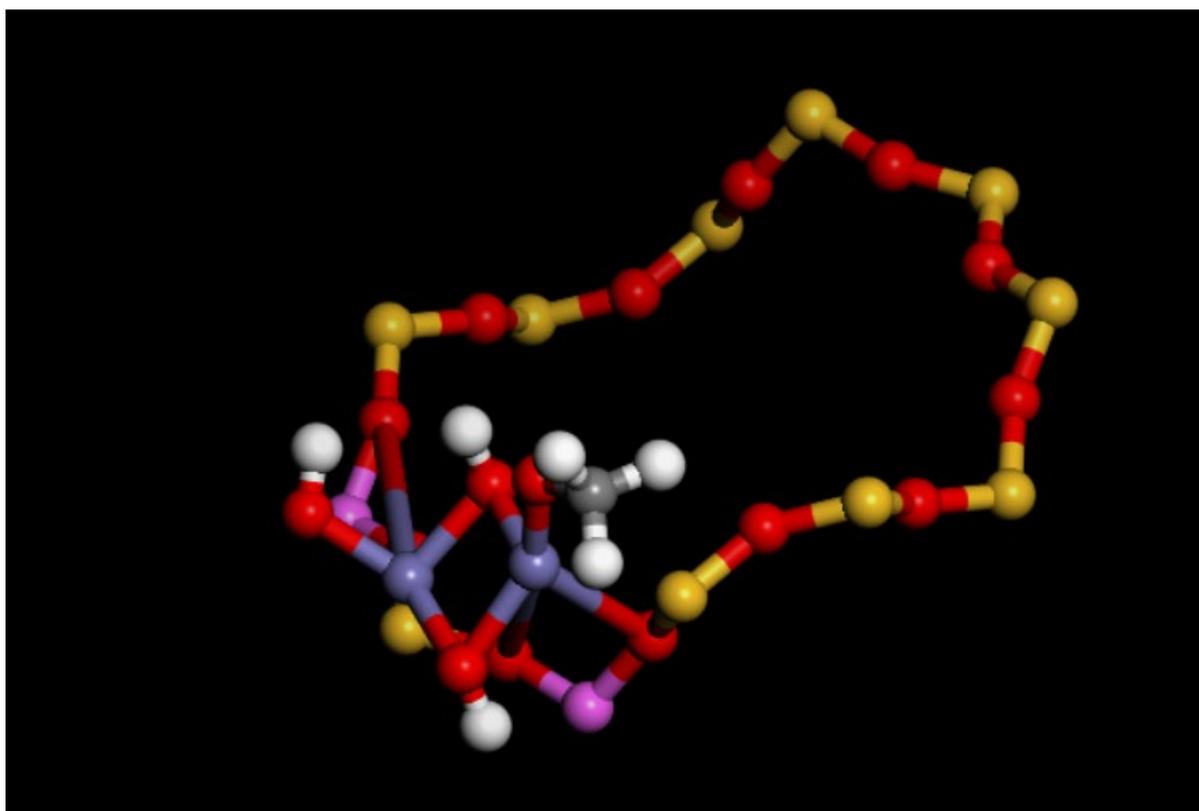


Рис. 5.10. Продукт реакции 2 от рис. 5.4

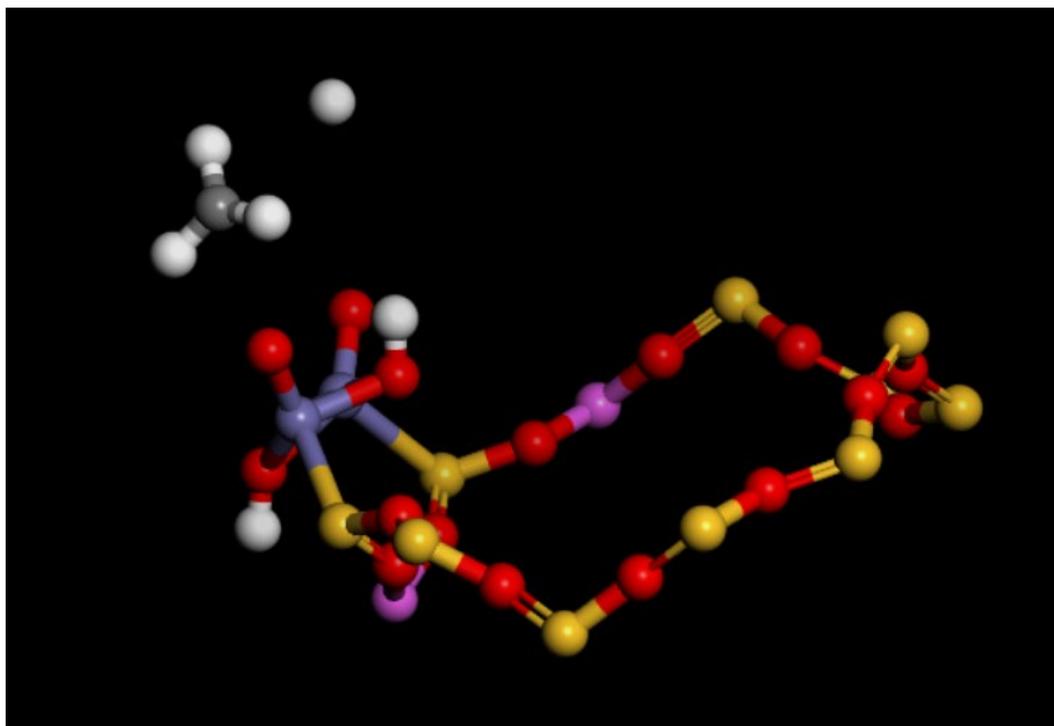


Рис. 5.11. Переходное состояние реакции 2 от рис. 5.4

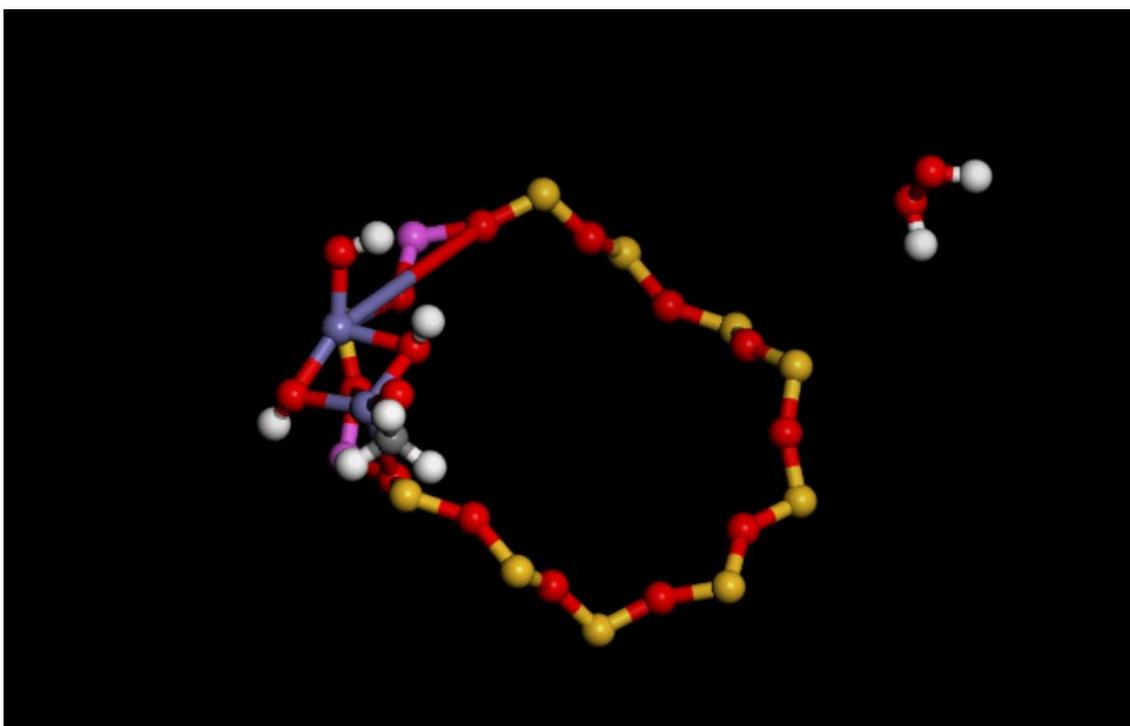


Рис. 5.12. Реагенты реакции 3 от рис. 5.4

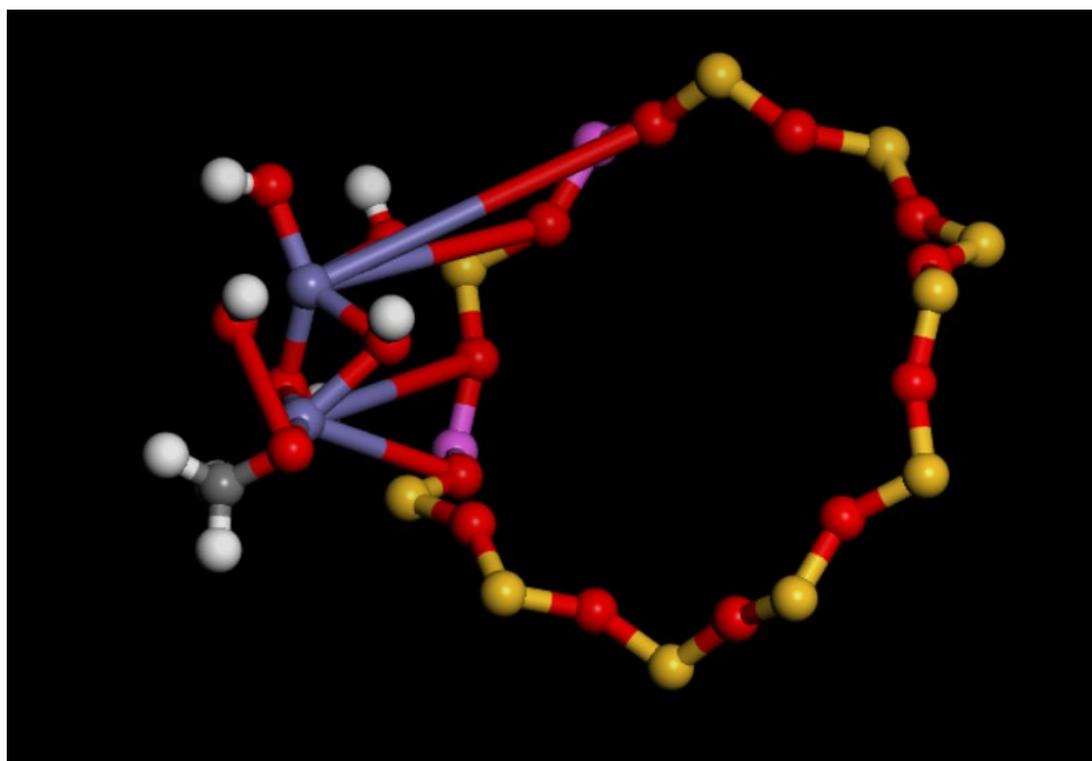


Рис. 5.13. Продукт реакции 3 / реагенты реакции 4 от рис. 5.4

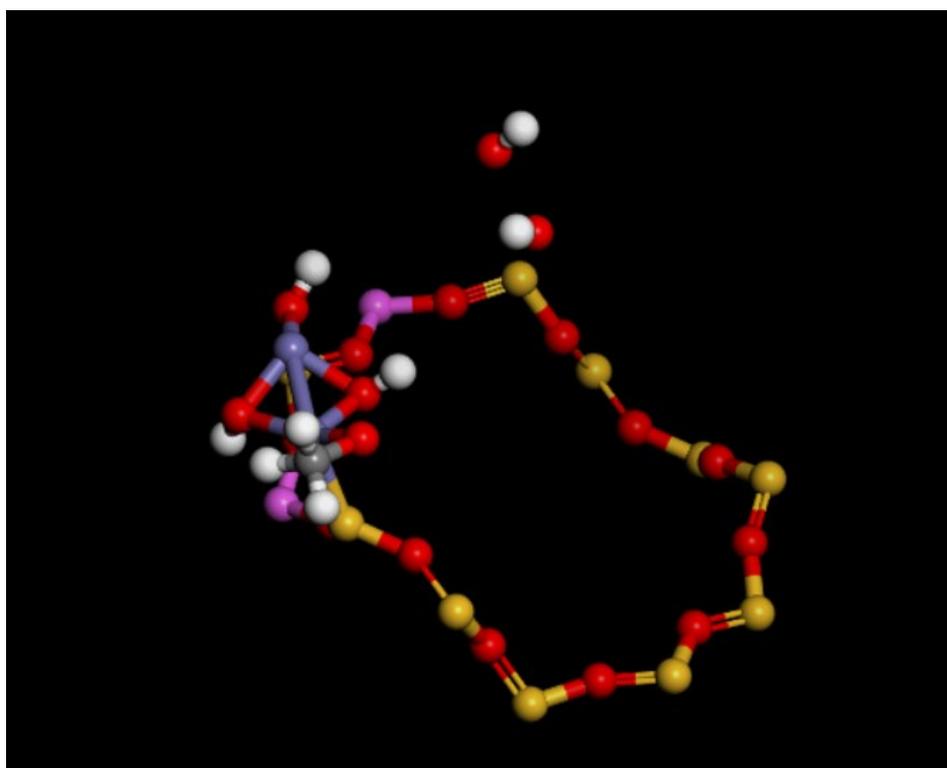


Рис. 5.14. Переходное состояние реакции 3 от рис. 5.4

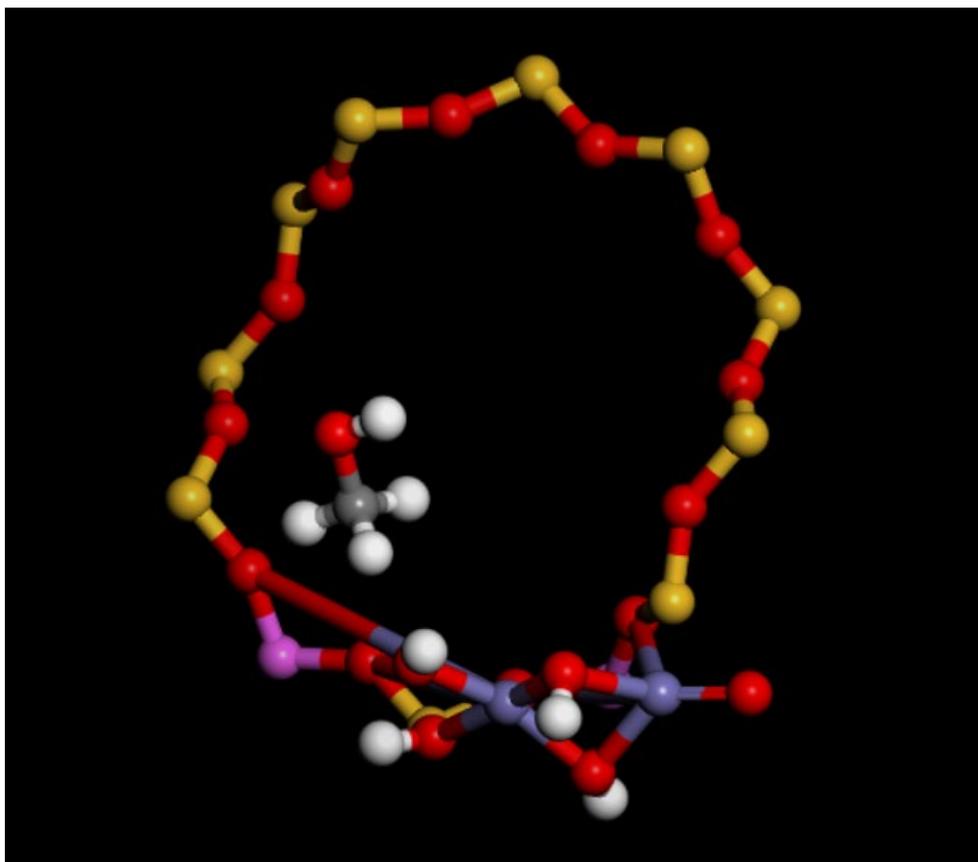


Рис. 5.15. Продукт реакции 4 / реагенты реакции 5 от рис. 5.4

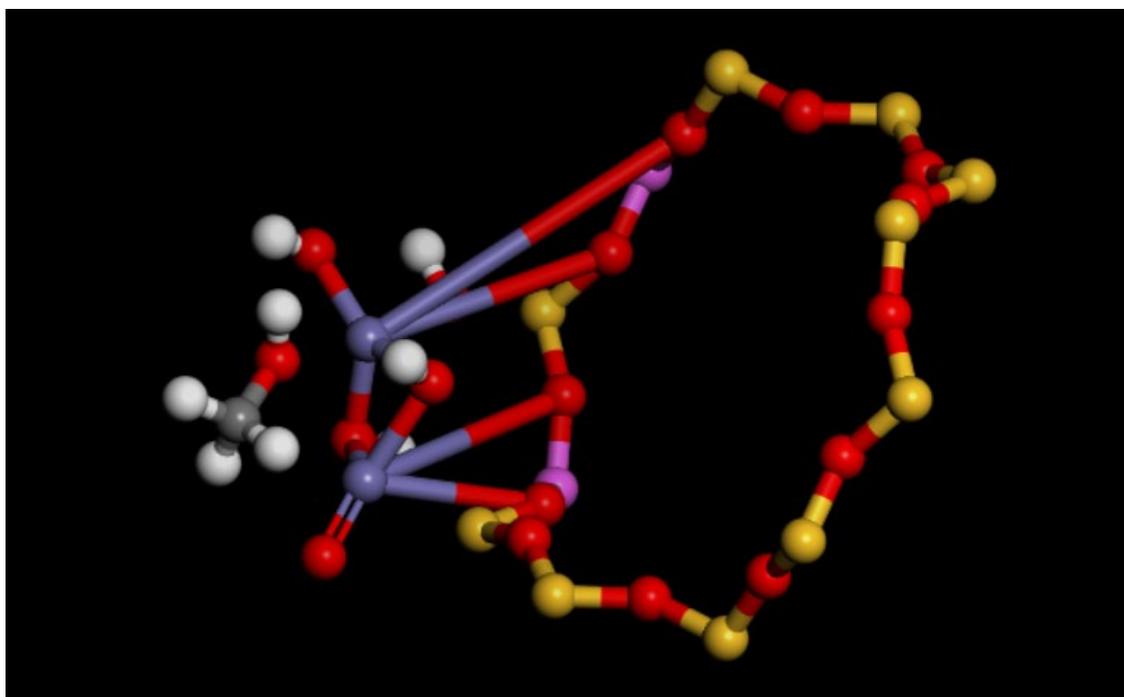


Рис. 5.16. Переходное состояние реакции 4 от рис. 5.4

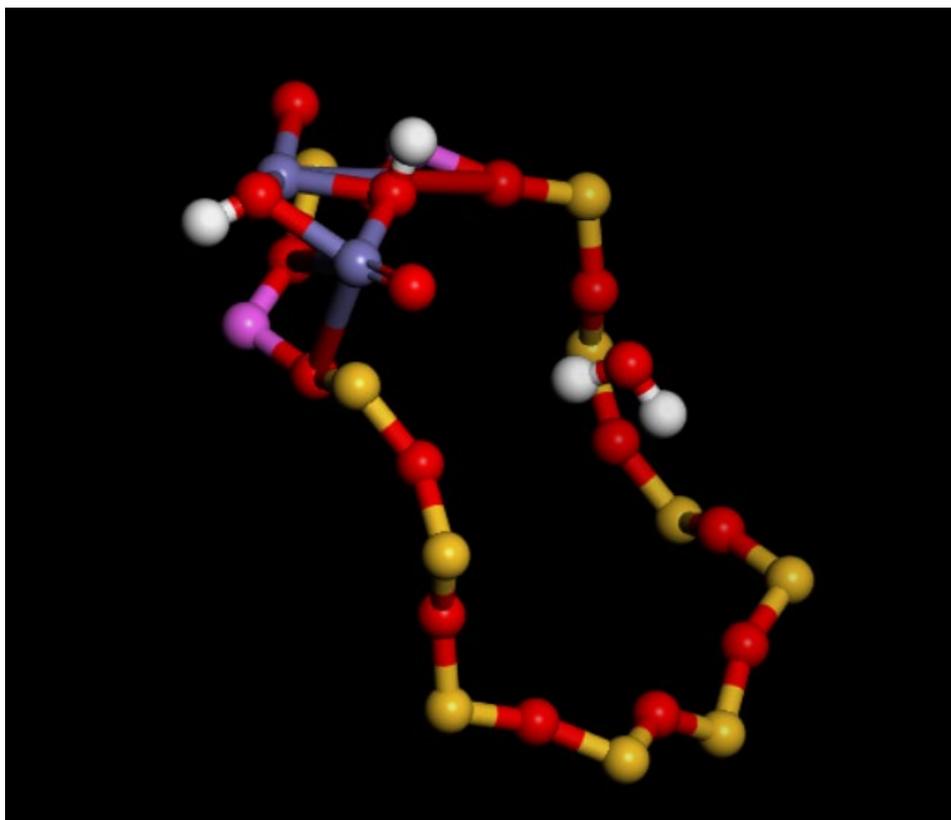


Рис. 5.17. Продукт реакции 5 от рис. 5.4

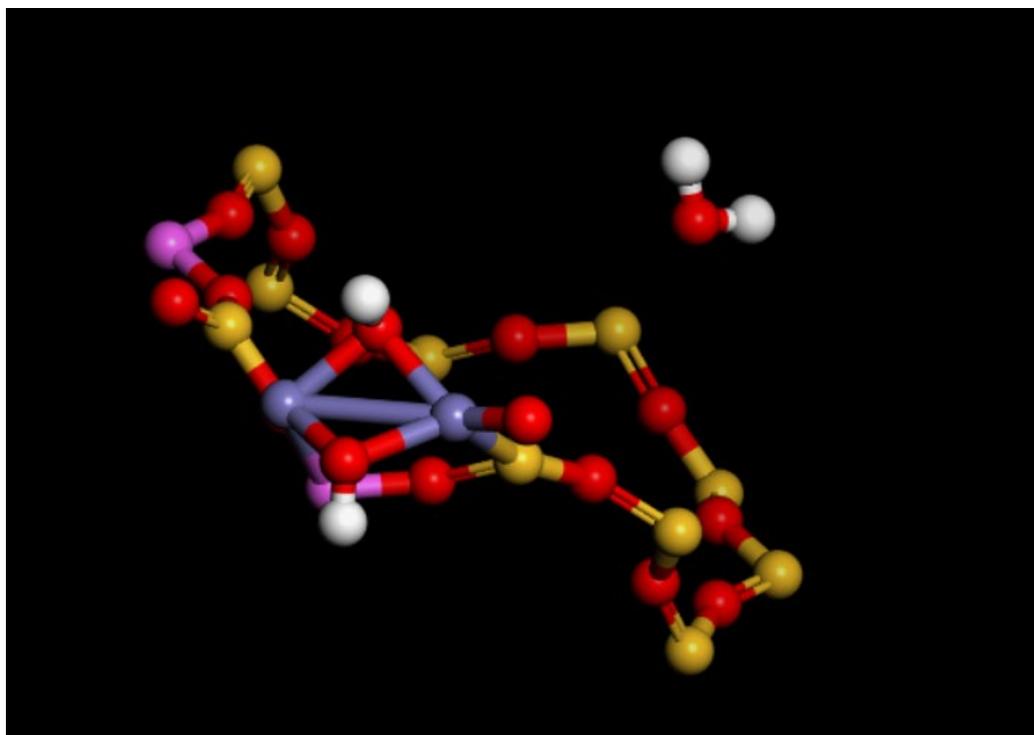


Рис. 5.18. Переходное состояние реакции 5 от рис. 5.4

Таблица 5.2

Энергия реакции цикла 1-5 (единица кДж/моль)

Нумерация	Энергия реакции	Энергия барьера
1	-57,7	59,2
2	-35,8	553
3	-441	168
4	78	175
5	-28,8	9,02
Итого	-485,3	--

Примечание: (1-активизация Fe/MOR с использованием H₂O₂, 2- участие реакции с молекулы метан 3-участие реакции с молекулы H₂O₂, 4- образование молекулы метанола 5-образование молекулы воды)

Общая реакция на нанокатализаторе является экзотермической реакцией, которая подчиняется общим законам термодинамики. Вторая реакция протекает с самым высоким энергетическим барьером и может рассматриваться здесь как ключевой этап в управлении скоростью химической реакции. Из переходного состояния молекулы метана в переходном состоянии образовали атомы метила и водорода, что указывает на разрыв сигма-связи метана. Энергетический барьер, необходимый для отрыва последующих реакций адсорбции и синтеза от объема катализатора, относительно невелик.

5.2.3. Получение метанола из метана с помощью Fe/ZSM-5

ZSM-5, цеолит Socony Mobil-5, представляет собой алюмосиликатный цеолит, принадлежащий к семейству пентасиловых цеолитов. Его химическая формула представляет собой Na_nAl_nSi_{96-n}O₁₉₂·16H₂O (0 < n < 27). Запатентованный компанией Mobil Oil в 1975 г., он широко используется в нефтяной промышленности в качестве гетерогенного нанокатализатора реакций изомеризации углеводородов.

ZSM-5 состоит из нескольких единиц пентасила, связанных вместе

кислородными мостиками с образованием цепей пентасила. Единица пентасила состоит из 8 пятичленных колец. В этих кольцах вершинами являются Al или Si, и предполагается, что O связан между вершинами. Цепочки пентасила соединены между собой кислородными мостиками и образуют гофрированные листы с 10 кольцевыми отверстиями. Подобно единицам пентасила, каждая 10-кольцевая дыра имеет Al или Si в качестве вершин с O, который, как предполагается, связан между каждой вершиной. Каждый гофрированный нанолист соединен кислородными мостиками, образуя структуру с прямыми 10-кольцевыми каналами, идущими параллельно гофрам, и синусоидальными 10-кольцевыми каналами, перпендикулярными нанолистам. Соседние слои нанолистов связаны точкой инверсии. Расчетный размер пор канала, идущего параллельно гофрам, составляет 5,4–5,6 Å. Кристаллографическая элементарная ячейка ZSM-5 имеет 96 позиций T (Si или Al), 192 позиции O и ряд компенсирующих катионов в зависимости от отношения Si/Al, колеблется от 12 до бесконечности. Структура орторомбическая (пространственная группа $Pnma$) при высоких температурах, но фазовый переход в моноклинную пространственную группу $P21/n.1.13$ происходит при охлаждении ниже температуры перехода, расположенной между 300 и 350 K.

Нанокатализатор ZSM-5 был впервые синтезирован Аргауэром и Ландольтом в 1969 г. Это цеолит со средними порами, каналы которых определяются десятичленными кольцами.

ZSM-5 имеет высокое соотношение кремния и алюминия. Всякий раз, когда катион Al^{3+} заменяет катион Si^{4+} , требуется дополнительный положительный заряд, чтобы материал оставался нейтральным по заряду. С протоном (H^+) в качестве катиона материал становится очень кислым. Таким образом, кислотность пропорциональна содержанию Al. При этом регулярная трехмерная структура и кислотность ZSM-5 могут быть использованы для катализируемых кислотой реакций (таких, как изомеризация углеводородов и алкилирование углеводородов). Одной из таких реакций является изомеризация метаксилола в параксилон.

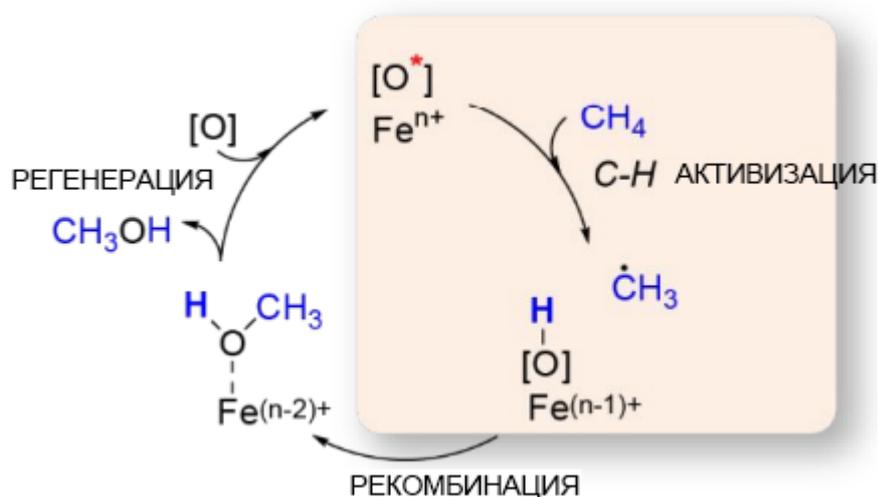


Рис. 5.19. Цикл реакции получения метанола с помощью Fe/ZSM-5 (активизация С-Н, рекомбинация и регенерация) [98]

1- активизация С-Н связи и образование свободного радикала 2-миграция и прикрепление свободного радикала 3- образование молекулы метанола и регенерация Fe/ZSM-5

В порах цеолита ZSM-5 параксилол имеет гораздо более высокий коэффициент диффузии, чем метаксилол. Когда реакция изомеризации протекает в порах ZSM-5, параксилол может проходить вдоль пор цеолита, очень быстро диффундируя из такого нанокатализатора. Эта селективность по размеру позволяет быстро протекать реакции изомеризации с высоким выходом.

В этом разделе мы моделируем и исследуем две возможные конфигурации Fe/ZSM-5, структуры которых были получены в большой полости ZSM-5, названы А и В, в соответствии с положением центра активации.

Общий путь реакции расчета показан на рисунке 5.18.

Для удобства выражения активизацию С-Н записывают как реакцию 1, рекомбинацию – реакция 2, получение метана – реакция 3.

5.2.4. Исследования реакции на структуре А.

Далее выполняют модельные расчеты на основе путей химической реакции, описанных выше. Моделирование и результаты представлены на рис. 5.20-27.

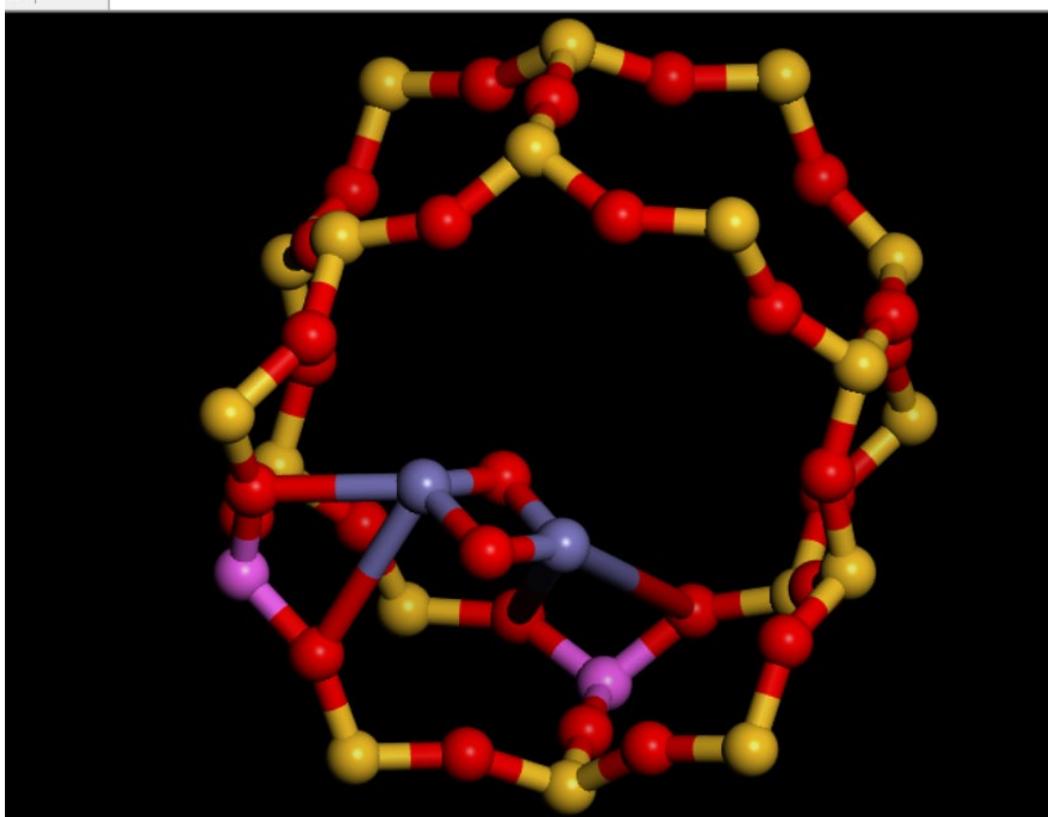


Рис. 5.20. Структура Fe/ZSM-5 (A)

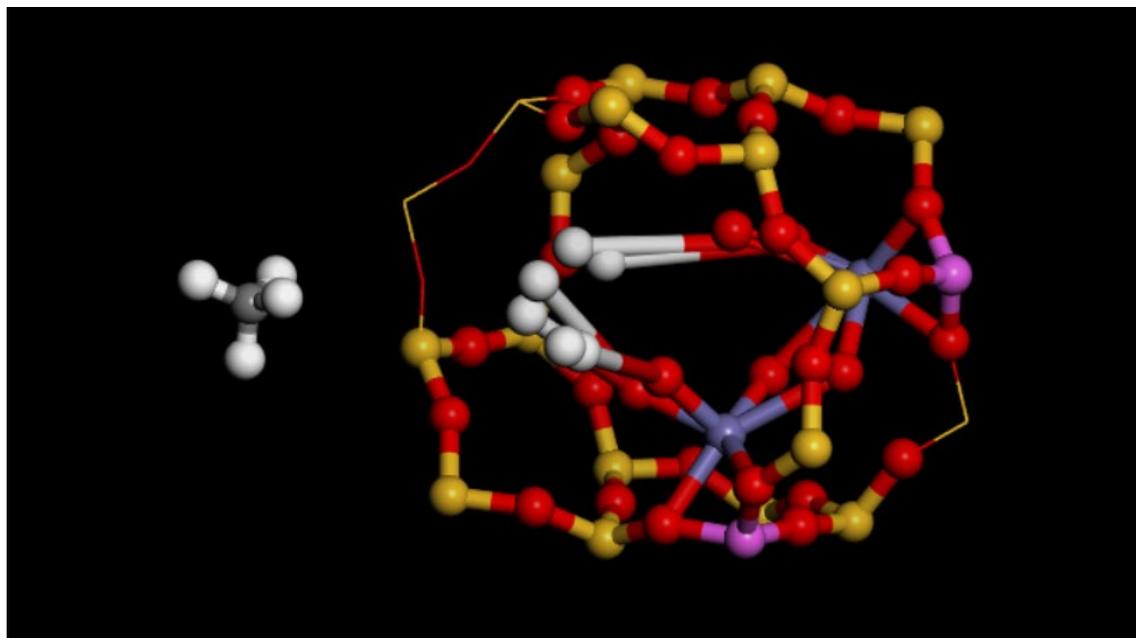


Рис. 5.21. Реагенты реакции 1 от рис. 5.19

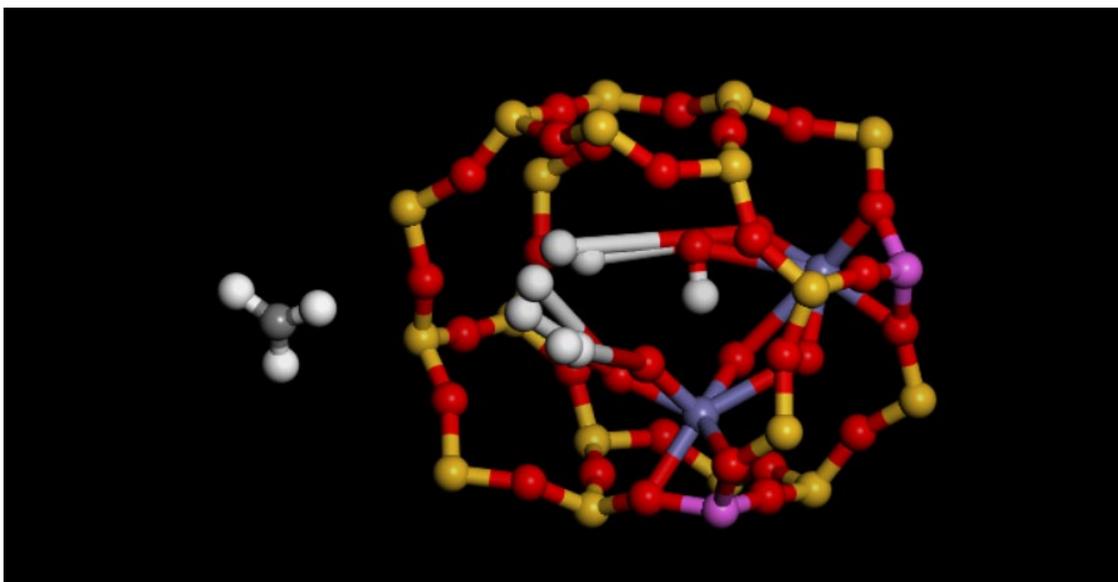


Рис. 5.22. Продукты реакции 1/ реагенты реакции 2 от рис. 5.19

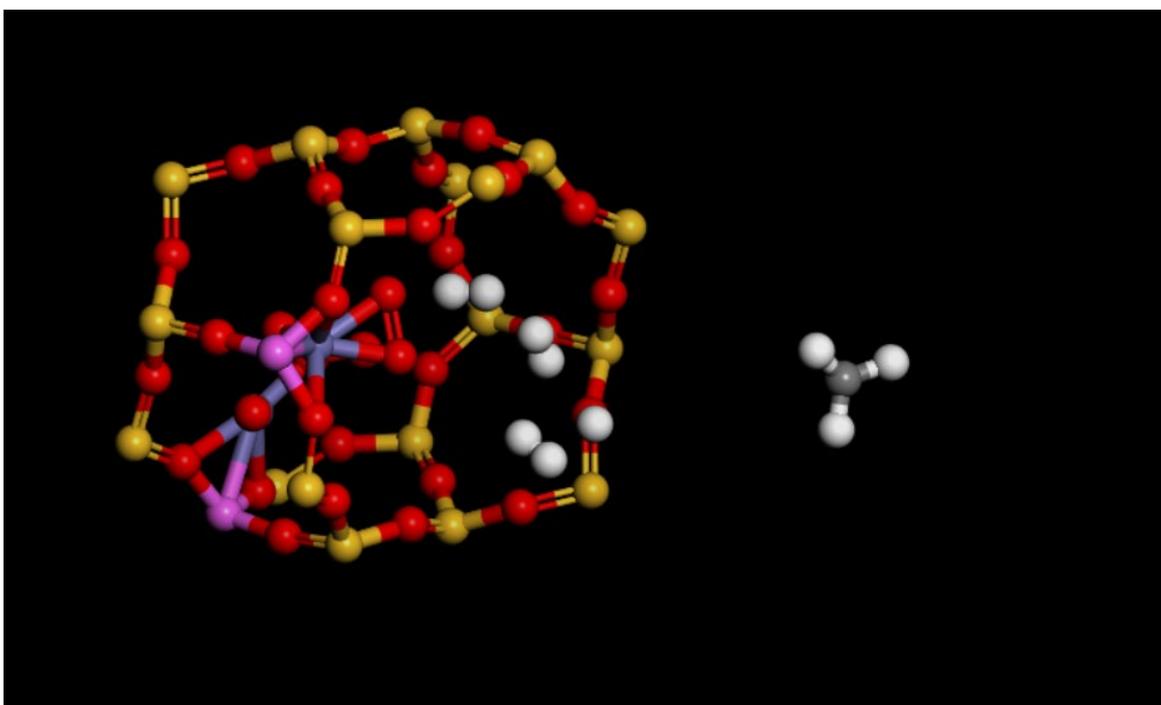


Рис. 5.23. Переходное состояние реакции 1 от рис. 5.19

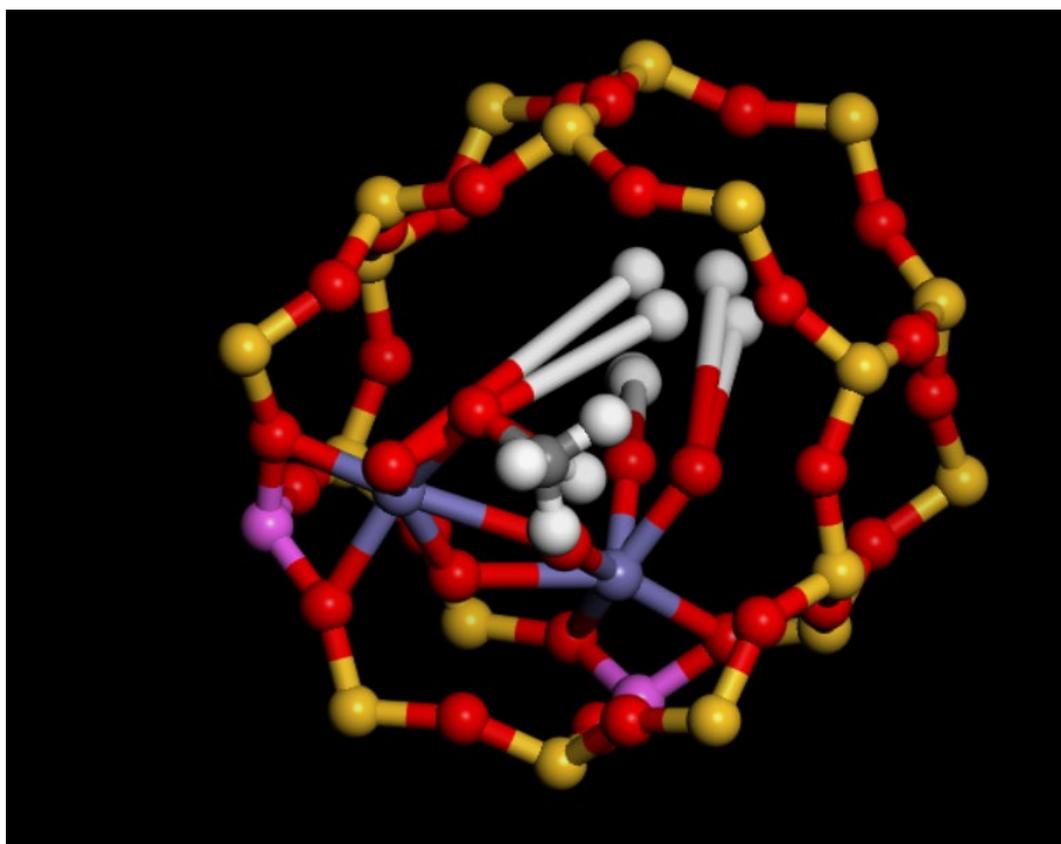


Рис. 5.24. Продукты реакции 2/ реагенты реакции 3 от рис. 5.19

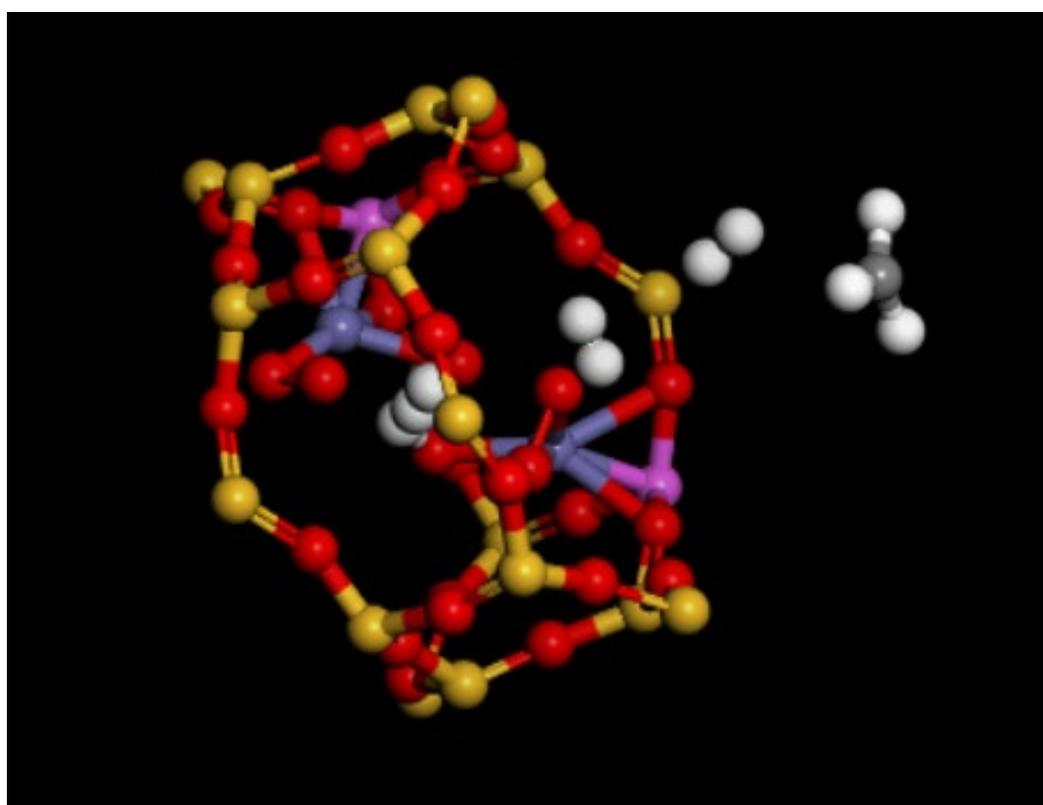


Рис. 5.25. Переходное состояние реакции 2 от рис. 5.19

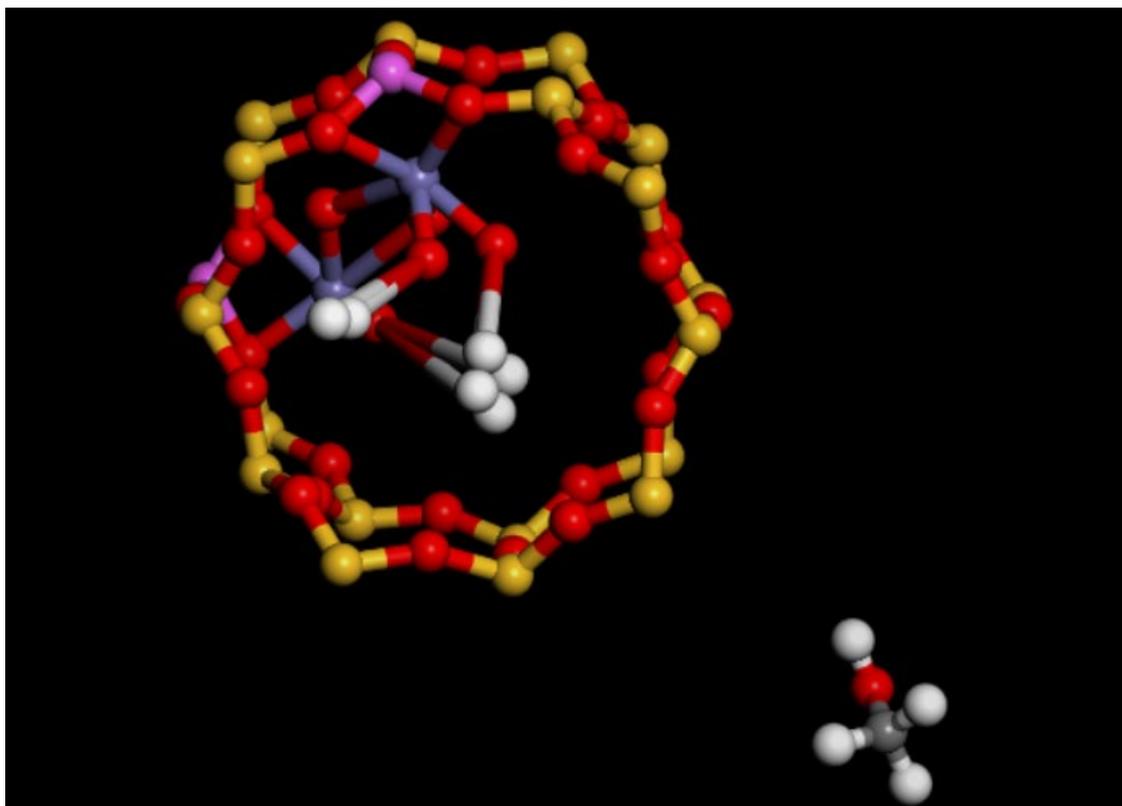


Рис. 5.26. Продукты реакции 3 от рис. 5.19

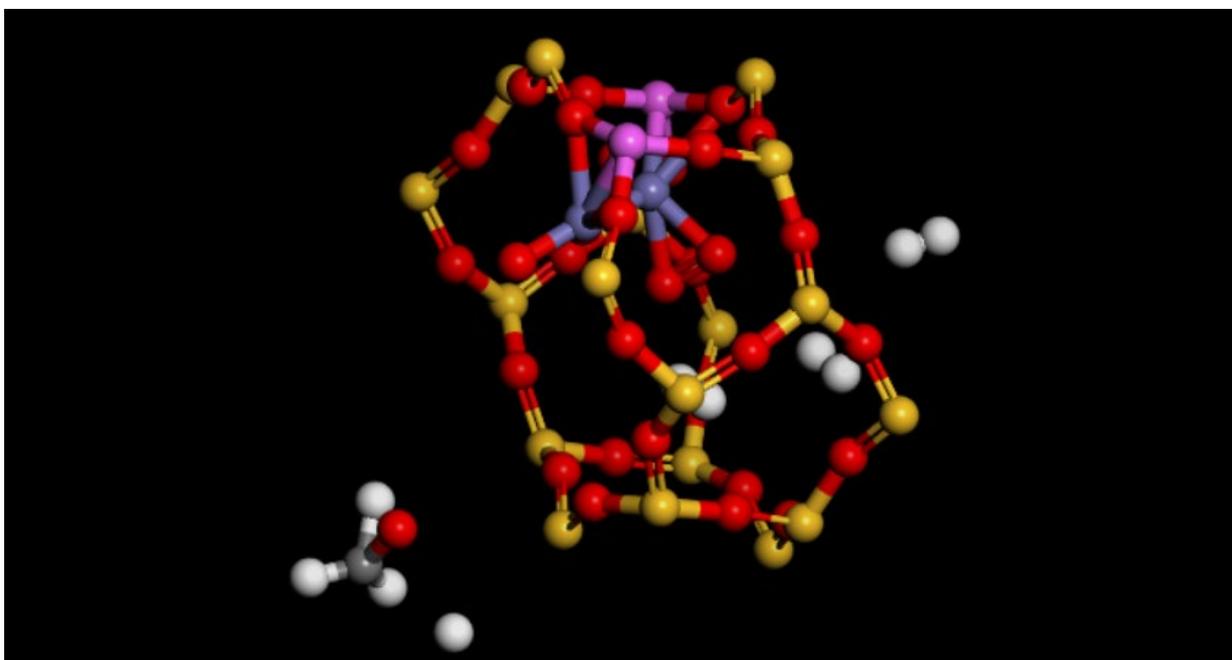


Рис. 5.27. Переходное состояние реакции 3 от рис. 5.19

Расчеты энергии представляются ниже.

Общая химическая реакция на катализаторе является экзотермической реакцией, а процесс ее протекания на катализаторе следует общим законам термодинамики. Результаты указаны в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Энергия реакции цикла 1-3 (Fe/ZSM-5A единица кДж/моль)

Нумерация	Энергия реакции	Энергия барьера
1	175	596
2	-265	18,6
3	-89,5	539
Итог	-220	--

Примечание: 1- активизация Fe/ZSM-5 (A) с молекула метаном 2- миграция молекулы метана 3- образование молекулы метанола

Первая химическая реакция протекает с самым высоким энергетическим барьером и может рассматриваться здесь как критический этап в управлении ее скоростью. Из переходного состояния молекулы метана образуют атомы метила и водорода, что свидетельствует о разрыве σ -связи метана.

Реакционный барьер окончательного адсорбционного синтеза является вторым по величине, что указывает на то, что значение энергии, необходимой для десорбции, очень велико.

5.2.5 Исследования реакции на структуре В

В дальнейшем моделируем и вычисляем конфигурацию В (рис. 5.28-35).

Кольцевая структура, прикрепленная к активному центру, немного меньше.

Результаты представленные здесь аналогичны приведенным выше результатам, разница лишь в том, что энергия происходящей химической реакции несколько меньше, потому что взаимное расположение молекул относительно близко, а значение общего отталкивания больше.

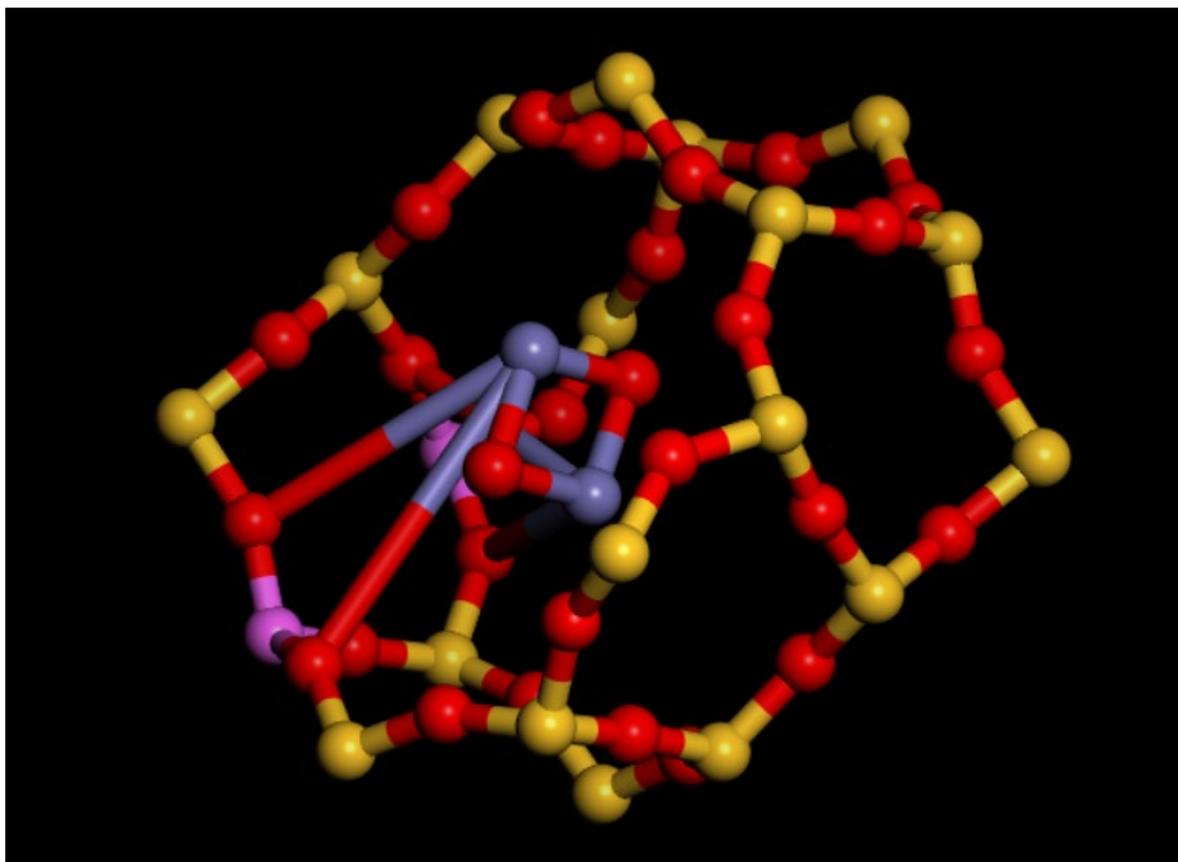


Рис. 5.28. Структура Fe/ZSM-5 (B)

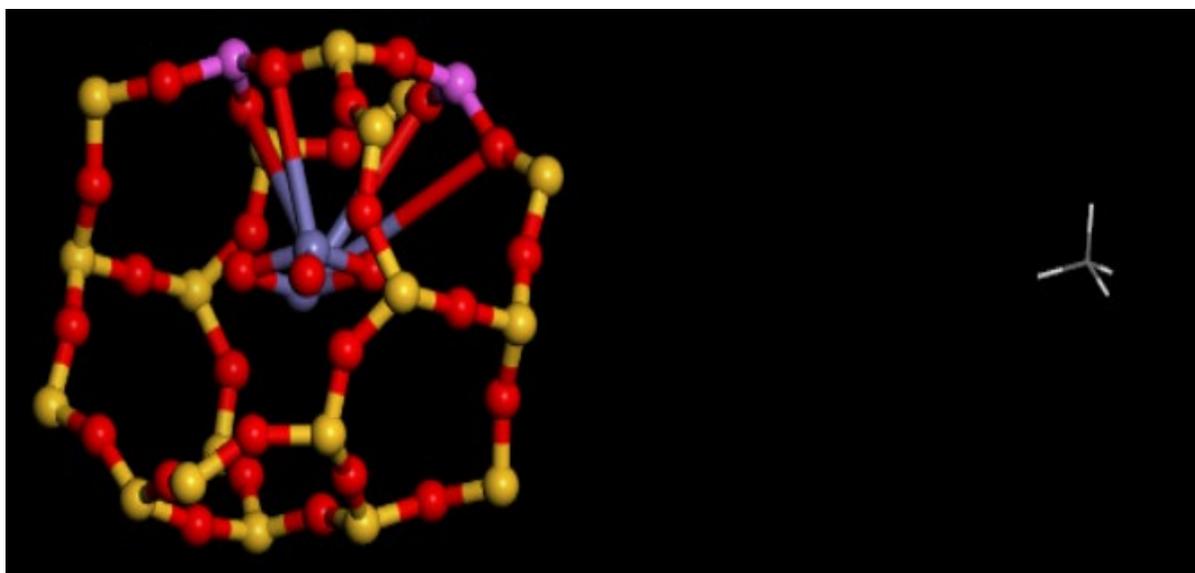


Рис. 5.29. Реагенты реакции 1 от рис. 5.19

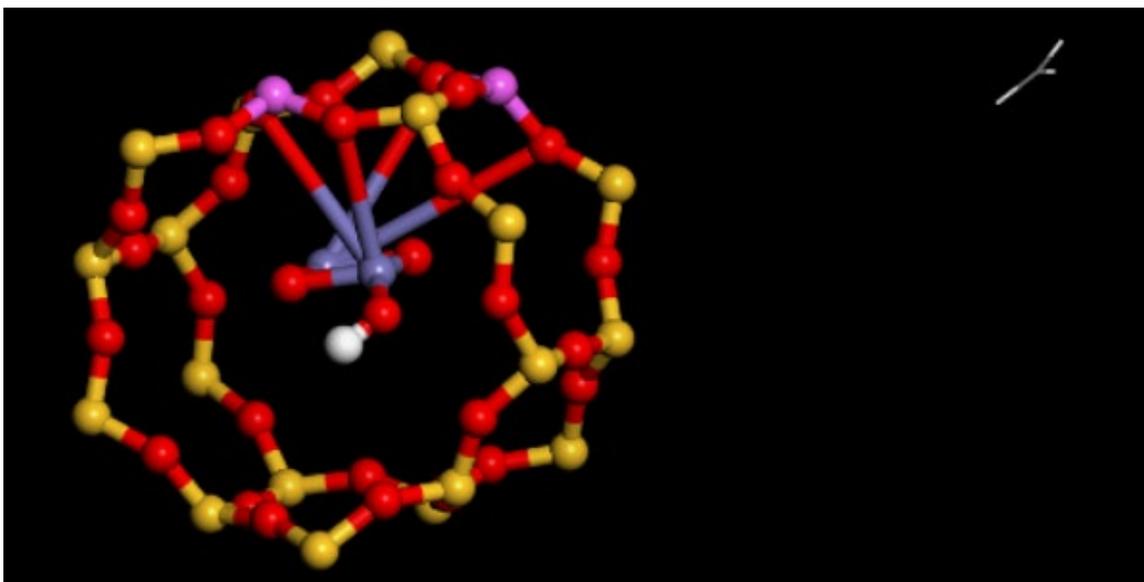


Рис. 5.30. Продукты реакции 1/ реагенты реакции 2 от рис. 5.19

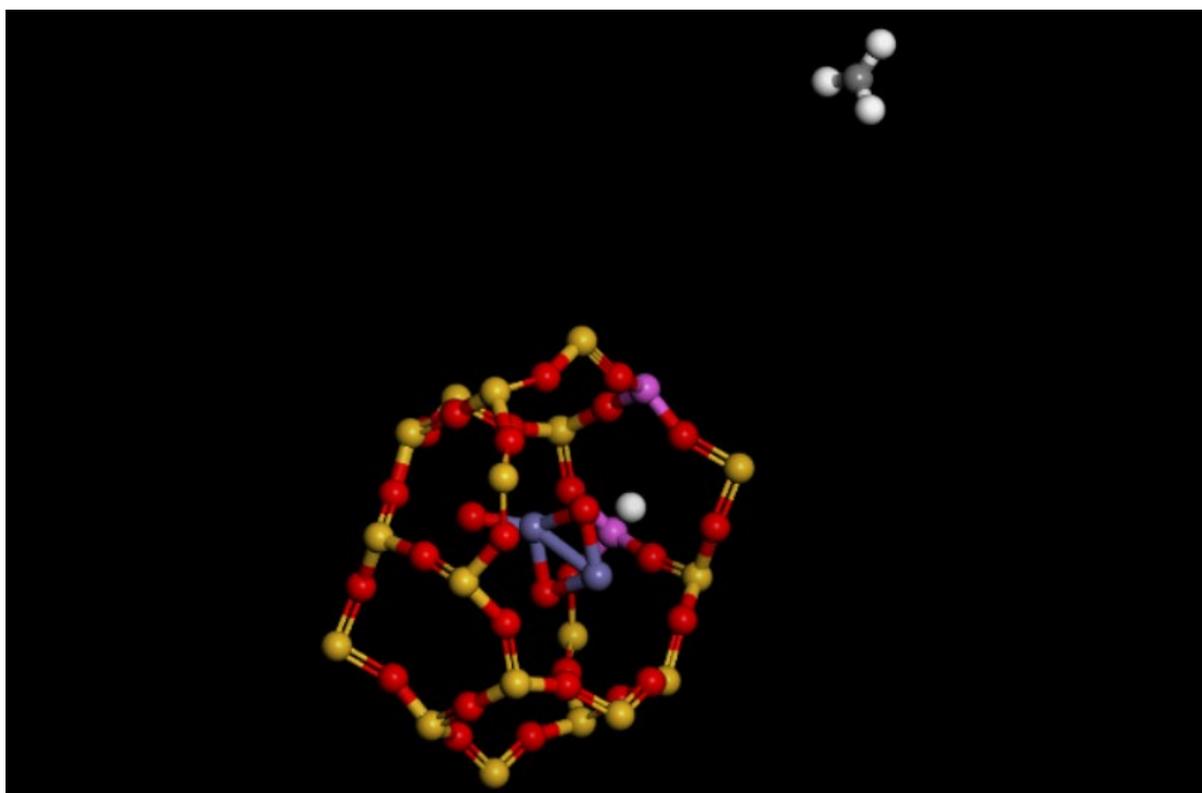


Рис. 5.31. Переходное состояние реакции 1 от рис. 5.19

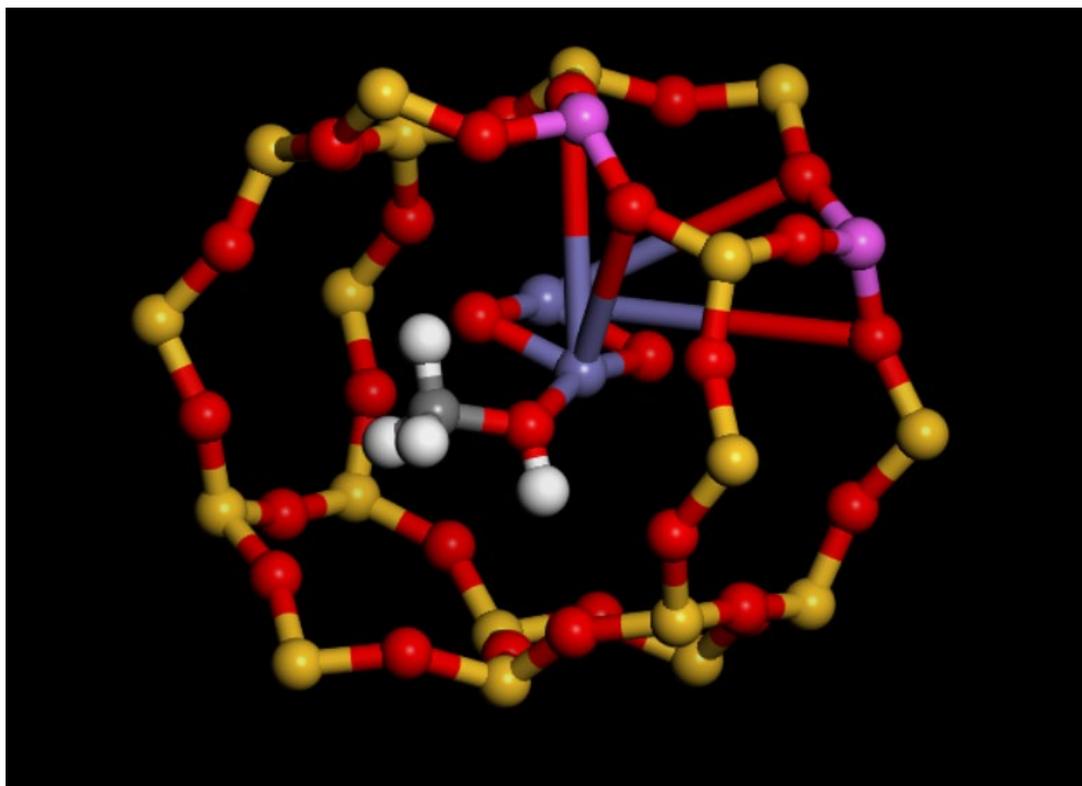


Рис. 5.32. Продукты реакции 2/ реагенты реакции 3 от рис. 5.19

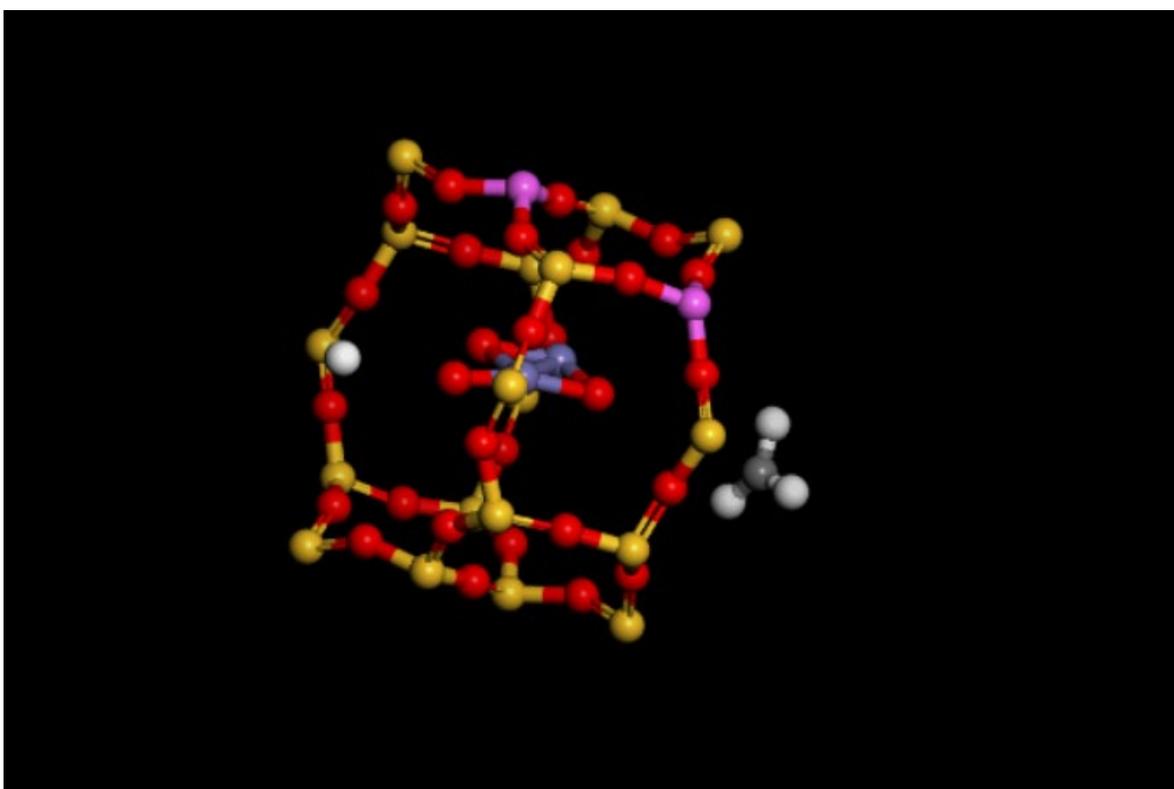


Рис. 5.33. Переходное состояние реакции 2 от рис. 5.19

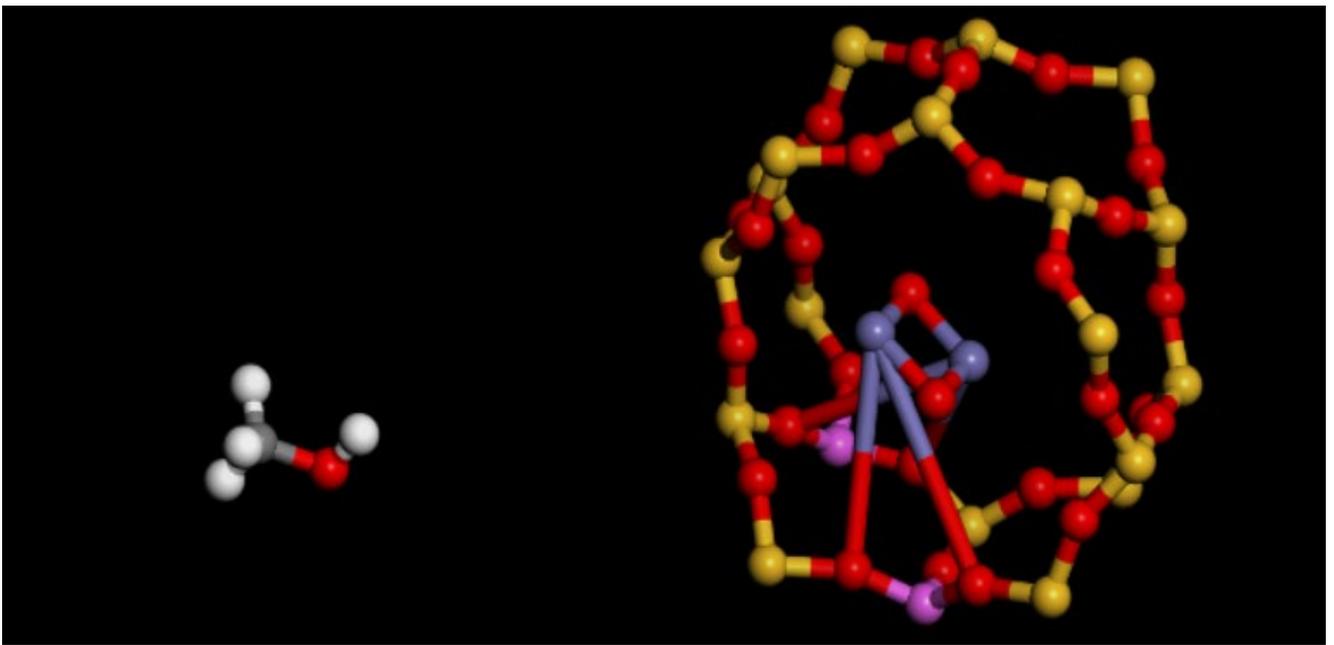


Рис. 5.34. Продукты реакции 3 от рис. 5.19

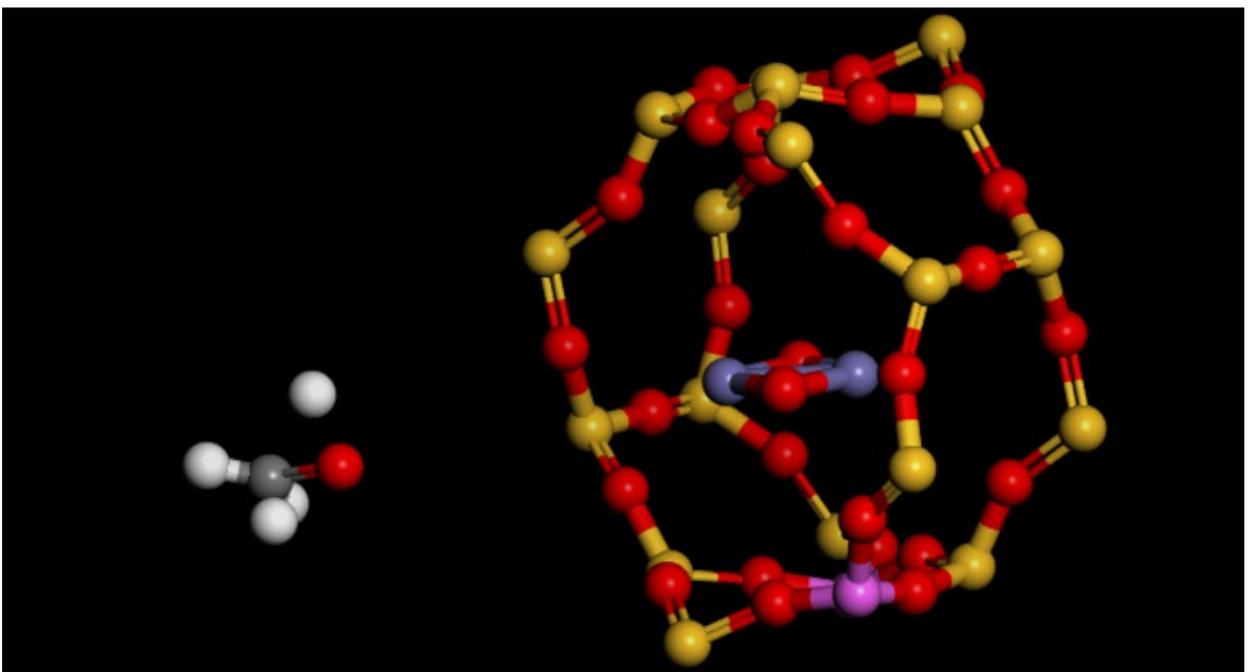


Рис. 5.35. Переходное состояние реакции 3 от рис. 5.19

Также представляют таблицу энергии реакций (табл. 5.4).

Результаты расчета трех структур сравниваются друг с другом и без пользования нанокатализатора (табл. 5.5).

Очевидно, что при действии разных катализаторов энергия реакции каждой новой реакционной системы принципиально различна.

Таблица 5.4

Энергия реакции цикла 1–3 (Fe/ZSM-5B единица кДж/моль)

Нумерация	Энергия реакции	Энергия барьера
1	164	588
2	-252	14,3
3	-78,9	506
Итог	-166,9	--

Примечание: 1- Активизация Fe/ZSM-5 (A) с молекула метаном 2- Миграция молекулы метана 3- образование молекулы метанола

Таблица 5.5

Сравнение энергии реакций с помощью нанокатализаторов / без катализатора

Катализатор	Экспериментальное значение (кДж/моль)
Fe/MOR	-485,3
Fe/ZSM-5A	-220
Fe/ZSM-5B	-166,9
--	-326

В процессе реакции регулирования направления нанокатализатор играет важную определенную роль. И группа ZSM-5, как правило, сильнее, чем группа MOR, и приведенная энергия активации будет меньше, чем у группы MOR. Однако ZSM-5 имеет на несколько шагов больше для контроля скорости химической реакции, чем MOR, и для увеличения скорости этой реакции необходимы дальнейшие усовершенствования.

5.3. Выводы

1. С развитием нанотехнологий появились и принципиально новые подходы к более эффективному решению вопроса о полезном использовании ПНГ. Это обусловлено тем, что наноразмерные катализаторы обладают более

повышенной активностью, а, следовательно, могут в сотни раз ускорять химические реакции. В результате, около 90 % продукции химической промышленности производят с использованием катализаторов, а объём их производства в мире достигает 800 тыс. т в год.

2. Общая цель использования нанокатализаторов состоит в том, чтобы существенно увеличить значение скорости намеченной химической реакции в технологических условиях ГПЗ и НПЗ. Как правило, это достигается кинетическими средствами и не влияет непосредственно на термодинамические свойства существующей химической системы. Введение нанокатализаторов увеличивает значение скорости реакции одним из трех способов: они могут снизить энергию активации реакции, действовать как посредники и более эффективно объединять реакционноспособные частицы или создавать более высокий выход одного вещества при образовании двух или более продуктов

3. При этом, было установлено, что элементарные стадии химических реакций оказались тесным образом связаны с координационной средой поверхности наночастиц. Химические реакции при катализе существенно ускоряются, как правило, за счет введения твердой фазы, которая в идеале содержит достаточно большое количество активных центров, служащих для обеспечения процессов адсорбции, химической реакции и десорбции образуемых продуктов

4. Современные катализаторы обычно состоят из многокомпонентных активных фаз, которые могут включать носитель (в нашем исследовании – цеолиты), предназначенный для диспергирования, изоляции или иного улучшения структуры или свойств отдельных каталитических частиц, а также сами активные наночастицы (в наших исследованиях - Fe).

5. В диссертационной работе для изучения механизма протекания реакции получения метанола с использованием нанокатализаторов использовалась специальная компьютерная программа Dmol3. Перед поиском переходного состояния для достижения точности расчета необходимо было оптимизировать структуры реагентов и продуктов, а затем реакция была выведена через поиск переходного состояния. Сопоставляя полученные данные и строя

соответствующий график, были получены соответствующие численные свойства химической реакции и сделано обоснование. Все расчеты DFT, описанные в этом разделе, используют программный модуль DMol3 в Material Studio, работающий на основе функционала Perdew Burke-Ernzerho (PBE), обобщенного приближения градиента (GGA) и базиса DNP, установленного для корректировки соответствующих обменных энергий, а все электроны были обработаны с DFT Semi-core Pseudopots.

6. Было определено, что из переходного состояния молекулы метана образовали атомы метила и водорода, что указывает на разрыв σ -связи в молекулах метана. При этом энергетический барьер, необходимый для отрыва последующих реакций адсорбции и синтеза от объема катализатора, оказался не большим.

7. В процессе регулирования направления протекания химической реакции нанокатализатор играет важную определенную роль. При этом группа ZSM-5 оказалась, как правило, сильнее, чем группа MOR, и приведенная энергия активации оказалась меньше, чем у группы MOR. Однако ZSM-5 имеет несколько больше возможностей для контроля скорости химической реакции, чем MOR, и для увеличения скорости этой реакции необходимы дальнейшие усовершенствования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена целесообразность применения комплекса аналитических исследований, включающего многомерный информационный обзор (сбор и анализ печатной информации, в том числе – достижений известных ученых), применение приборной базы, соответствующих математических методов (моделей с сосредоточенными и распределенными параметрами), и компьютерного метода исследования (на основе специальной программы «Material Studio», позволяющего не только определить контуры области, исследований, но и выявить итерационным путем наиболее оптимальное направление дальнейшего развития выбранной научной темы, в отношении химического состава, размеров и формы наночастиц, используемых в катализаторах для получения метанола из природных горючих газов, получаемых при разработке месторождений нефти или образующихся в технологических процессах ГПЗ и НПЗ.

2. Теоретическое обоснование эффективности работы нанокатализаторов показало, что большую привлекательность наночастиц железа, занимающих в ряду неблагородных металлов 2-е место, уступая на 20-25% лишь никелю, каталитическая активность которых определяется, прежде всего, их размером, формой и структурой.

3. Исследование физико-химических и каталитических свойств наночастиц железа в катализаторах позволили определить их физико-химические свойства и выявить их оптимальную форму, размер, морфологию и модификацию поверхности, где преобладающей морфологией являются многоугольники и наночастицы неправильной формы.

4. В ходе исследований была раскрыта количественная зависимость содержания образуемого полезного продукта от концентрации Fe в катализаторе, численная характеристика которой определяются как каталитической активностью используемого в катализаторах в качестве носителя цеолита, характеризующейся значениями от 35% (при 0,2% масс. Fe) до 41% (при 1% масс. Fe). Цеолит ВОУ имеет каналы, ограниченные двумя восьмикольцевыми окнами

(0,26×0,47 нм, 0,33×0,46 нм) и одним 10-кольцевым окном (0,30×0,76 нм). MOR имеет восьми- и 12-кольцевые окна размерами 0,26×0,57 нм и 0,65×0,70 нм, соответственно, с доступной внутренней поверхностью в диапазоне 300-1200 м²/г, так и допированной в него железа в разнообразных формах высокодисперсные ионы Fe во внекаркасных позициях, октаэдрические ионы Fe в олигомерных кластерах Fe_xO_y внутри каналов, а более крупные кластеры оксида/гидроксида железа и частицы Fe₂O₃ оказались расположены на внешней поверхности кристаллов цеолита, с содержанием от 15,5 % до 2,68 %, соответственно.

5. Было раскрыт механизм повышения эффективности получения метанола из метана на катализаторах, заключающийся в выявлении тесной связи элементарных стадий химических реакций с координационной средой наночастиц, учет которого позволяет обеспечить их ускорение на основе разрыва имеющие σ-связи в молекулах метана.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Берберов А.Б., Масютин Я.А., Афонин Д.С., Борзаев Х.Х. Применение коллоидного катализатора на основе оксида железа (III) и полиметаллического нанокатализатора (Fe-Co-Ni) для модификации структуры лигноцеллюлозного сырья // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН № 6(56). 2013. С. 72-78.
2. Викарчук А.А., Романов А.Е. Физические основы получения принципиально новых нанокатализаторов на основе меди // Фундаментальные проблемы современного материаловедения том 11 №1. 2014. С. 87-98.
3. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Зайковский А.В., Синтез наночастиц Fe_xO_y при окислении железа сверхкритической водой // Письма в Журнал технической физики. 2012. Т. 38. № 20. С. 88-94.
4. Воробьев А.Е. Выявленные особенности физико-химических свойств наноминералов железа // В сб.: Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XX Международной научно-технической конференции. ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, 2015. С. 124-132
5. Воробьев А.Е. Имеющиеся особенности физико-химических свойств наноминералов железа // Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов: материалы Международной конференции (14-17 сентября 2015 г.) / Под общ. ред. академика НАН РК С.М. Кожухметова. – Алматы. ТОО «Арк», Караганда, 2015. С. 27-31.
6. Воробьев А.Е., Воробьев К.А. Наноматериалы и нанотехнологии: особенности протекания физико-химических процессов. Lambert Academic Publishing. Mauritius. 2018. – 104 с.
7. Воробьев А.Е., Гладуш А.Д. Импортзамещающие нанотехнологии в топливно-энергетическом комплексе России. М., РУДН. 2014. 158 с.
8. Воробьев А.Е., Гладуш А.Д. Наноинженерия топливно-энергетического комплекса. Т 2. Наноассоциаты пород и наноминералы. М., РУДН. 2019. 411 с.
9. Воробьев А.Е., Козырев Е.Н. Физико-химические особенности наноминералов железа // В сб.: Наука, образование, культура и информационно-просветительская деятельность - основы устойчивого развития горных территорий. Материалы VIII Международной научно-практической конференции. Владикавказ. 2015. С. 273-

10. Воробьев А.Е., Лысенкова З.В., Тралбесси С.Б. Становление современного рынка наноиндустрии. Учебное пособие. М., Московский технологический университет (МИРЭА). 2017. 68 с.
11. Воробьев А.Е., Мадаева М.З., Воробьев К.А., Чжан Ляньцзы, Ибрагимов Р.Р., Хаджиев А.А. Анализ основных свойств наночастиц железа // Актуальные вопросы в науке и практике / Сборник статей по материалам XIV международной научно-практической конференции (04 февраля 2019 г., г. Самара). В 3 ч. Ч.1 / – Уфа: Изд. Дендра, 2019. С. 73-89.
12. Воробьев А.Е., Портнов В.С., Макат Д.К., Сайлаубек Н.Н., Мукашева Л.С. Особенности физико-химических свойств наноминералов железа // Труды университета КарГТУ, N 4. Караганда (Казахстан). 2015. С. 42-45.
13. Воробьев А.Е., Чжан Л. Возможности топологических методов описания поверхности наночастиц // В сб.: Развития физико-математического образования: теоретические исследования и практический опыт. - Атырауский государственный университет им. Досмухамедова. Атырау. 2022. С. 12-14.
14. Воробьев А.Е., Чжан Л. Компьютерное моделирование нанокатализаторов Cu, ZnO и Cu/ZnO // Горный информационно-аналитический бюллетень № 11 специальный выпуск 7. 2022. С.1-20.
15. Воробьев А.Е., Чжан Ляньцзы. Анализ производства и потребления попутного нефтяного газа в Китае // Вестник Атырауского института нефти и газа № 2 (46) 2018. С. 137-142.
16. Воробьев А.Е., Чжан Ляньцзы. Инновационные технологии переработки ПНГ в Китае // Вестник АУНГ (Казахстан) N 1 (45). 2018. С. 225-234.
17. Воробьев А.Е., Чжан Ляньцзы. Особенности технологических свойств инновационных нанокатализаторов // Бюллетень инновационных технологий. Т. 6. № 4 (24). 2022. С. 79-84.
18. Воробьев А.Е., Чжан Ляньцзы. Применяемые инновационные технологии переработки ПНГ в Китае // Вестник Евразийской науки №2 (март — апрель), Том 10 — Науки о Земле. 2018. (Идентификационный номер статьи в журнале: 11NZVN218)
19. Воробьев А.Е., Чжан Л., Воробьев К.А. Наномембраны активного действия // Бурение и нефть. 2019. № 1. С. 30-37.
20. Воробьев А.Е., Чжан Ляньцзы, Воробьев К.А., Ибрагимов Р. Исследование

- основных свойств наночастиц оксидов железа // Вестник АУНГ, № 4(48). 2018. С. 153-162.
21. Воробьев А.Е., Чжан Ляньцзы, Мадаева М.З. Особенности свойств современных нанокатализаторов // Лазерно-информационные технологии: Труды XXX Международной научной конференции 12-17 сентября 2022 г.; г. Новороссийск Краснодарский край / Под редакцией профессора В.Е. Привалова. – Новороссийск: НФ ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», 2022. С. 180-189.
 22. Воробьев А.Е., Чжан Ляньцзы, Мадаева М.З., Хаджиев А.А., Удаева М.С-А. Дендритовые нанокатализаторы топливных элементов // Геоэнергетика-2022. Грозный. 2022. С. 37-45.
 23. Воробьев А.Е., Чжан Ляньцзы, Турлуев Р.А-В., Мадаева М.З., Хаджиев А.А., Удаева М.С-А. Аналитические инструменты исследования процессов нанокатализа в электроэнергетике // Геоэнергетика-2022. Грозный. 2022. С. 46-51.
 24. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Влияние магнитного поля на реологические свойства систем полиэтиленгликоль - аэросил - наночастицы железа и полидиметилсилоксан - аэросил - наночастицы железа // В сборнике «30 СИМПОЗИУМ ПО РЕОЛОГИИ», Тверь, 2021. С. 52-53
 25. Евсеев В.Д. О возможности использования эффекта П.А. Ребиндера при бурении скважин // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 1. С. 165-169.
 26. Ечевский Г.В., Коденев Е.Г., Носырева Г.Н. Способы повышения стабильности каталитического действия цеолитов типа mfi и увеличения общего срока службы катализаторов на их основе // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 6-10.
 27. Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Получение модифицированных наночастиц оксида железа Fe_3O_4 // В кн.: Химическая технология функциональных наноматериалов. Сборник материалов международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых. под ред. Е. В. Юртова. 2017. С. 96-98.
 28. Земцова Е.Г., Морозов П.Е., Власова М.В., Смирнов В.М., Получение наночастиц железа восстановлением оксигидроксида железа(III) водородом // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. 2013. № 4. С. 172-175.
 29. Иванова И. Инновации в области цеолитного катализа // Энергетическая политика. 2012.

30. Капустин В.М. Инновационное развитие нефтепереработки и нефтехимии России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2011. № 6. С. 3-7.
31. Кинетика полимеризации этилена на титан-магниевых катализаторах: новые данные о числе и реакционной способности активных центров // Диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.15 / Сукулова Виктория Васильевна [Место защиты: Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»]. - Новосибирск, 2019. - 151 с.
32. Коликов В.А. Исследование зависимости физико-химических свойств оксидных наночастиц металлов и их водных дисперсий, получаемых в результате электро-разрядной обработки воды, от параметров электрических импульсных разрядов с целью получения наночастиц с заданными свойствами. 2008.
33. Кудрявцева Е.В., Буринская А.А., Сергутина Ю.А., Получение коллоидных растворов металлических наночастиц железа и железо-серебро // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. серия 1: естественные и технические науки, №1, 2022. С. 92-96
34. Лаборатория «Нанокатализаторы и функциональные материалы» // https://p220.ru/media/photos/laboratoriya-nanokatalizatory-i-funktsionalnye-materialy/?sphrase_id=135602.
35. Манвелов Э.В., Контрастирующие и цитотоксические свойства наночастиц сложного оксида железа со средним диаметром наночастиц около 8 нм // Сборник научных тезисов и статей "здоровье и образование в XXI веке, том 12, №3, 2010. С.277
36. Мешкова А.Д., Оксененко О.И. Методы получения наночастиц железа // Научный журнал. 2021. № 3 (58). С. 14-16.
37. Миначев Х.М., Избранные труды: Гетерогенный катализ. Нефтехимия. Каталитический органический синтез // URSS. 2011. 880 с. ISBN 978-5-397-01489-2.
38. Нанокатализаторы // https://studopedia.ru/6_154999_nanokatalizatori.html.
39. Наноминералогия. - Санкт-Петербург: Наука, 2005. - 580 с.
40. Никульшина, М. С., Можаяев, А. В., Минаев, П. П., & Никульшин, П. А. (2017). Триметаллический катализатор гидроочистки NiMoW/Al₂O₃ на основе смешанной H₄SiMo₃W₉O₄₀ гетерополикислоты. Russian Journal of Applied Chemistry, 90(7), 1122-112
41. Осипенко Е.А., Разработка метода иммобилизации пептидов на поверхности наночастиц оксида железа (III) // В сборнике «Химия и химическая технология в XXI

- веке», Томск, 2015. с. 154-156
42. Павлов М.Л., Шавалеев Д.А., Кутепов Б.И., Травкина О.С., Павлова И.Н., Басимова Р.А., Эрштейн А.С., Герзелиев И.М., Синтез и исследование катализаторов алкилирования бензола этиленом на основе цеолита ZSM-5 // Нефтехимия, том 56, № 2, с. 1-8
 43. Пантюхина А.В., Методы синтеза и области применения магнитных наночастиц оксидов железа // В сборнике «XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "физико- химия и технология неорганических материалов" (с международным участием)», М., 2017. С.376-377
 44. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Цыганова М.А., Губайдуллина А.М., Вассерман Д.В., Наумкина Н.И., Физико-химические свойства наночастиц гидроксидов и оксидов железа, полученных химическим и электрохимическим способами // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 2. С. 24-32.
 45. Потанин Д.А., Ершов М.А., Гусева А.И., Болдушевский Р.Э., Таразанов С.В., Красильникова Л.А., Капустин В.М., Подготовка бензиновой фракции процесса фисшератропша для использования в качестве компонента моторных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. №9. С. 3-7
 46. Пискунова Н.Н., Наночастицы оксидов железа в тонких пленках на поверхности природных кристаллов кварца // Доклады российской академии наук. Науки о земле, том 492, № 2, 2020. С. 31-34
 47. Радомский В.С., Астапова Е.С., Влияние модифицирования наночастицами оксида железа на кристалличность высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 // Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки. 2010. № 49. С. 54-57.
 48. Разновидности наночастиц // <http://prostonauka.com/nano/nanotehnologii-v-biologii-i-medicine/nanomaterialy/nanochasticy>.
 49. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Влияние состава наночастиц на граничные размеры их каталитической активности // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2016. № 7 (25) . URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3369>.
 50. Романовский Б. В., Основы катализа [Электронный ресурс] // учебное пособие. — Эл. изд. — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 175 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. —(Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". ISBN 978-5-9963-2707-2

51. Санакулов К.С., Воробьев А.Е., Норов Ю.Д. Начало промышленного применения нанотехнологий в недропользовании. Ташкент. Фан. 2017. 496 с.
52. Синтез наноструктурированных материалов на основе диоксида титана и меди для каталитических процессов // Диссертация ... кандидата химических наук: 05.17.01 / Денисенко Андрей Викторович; [Место защиты: ФГБОУ ВО РХТУ имени Д.И. Менделеева)]. - Москва, 2020. - 180 с.
53. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Наноматериалы и нанотехнологии в нефтепереработке // Вестник технологического университета. т. 16 2013. С. 209-216.
54. Столяр С.В., Ладыгина В.П., Баюков О.А., Ярославцев Р.Н., Исхаков Р.С., Добрецов К.Г., Способ приготовления металлических наночастиц железа // Патент на изобретение RU 2642220 С1, 24.01.2018.
55. Сюняев, Загидулла Исакович. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. - Москва : Химия, 1990. - 224 с.
56. Терентьев А.И., Хлытин А.Е., Юркин Н.А., Восмериков А.В., Барбашин Я.Е., Катализаторы нового поколения для нефтепереработки и нефтехимии // Бурение и нефть. 2011. № 5. С. 34-37.
57. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М., Свойства композитов на основе наночастиц оксида железа в матрице полиэтилена высокого давления // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2012. № 4. С. 290-295.
58. Федоров А.В., Шульгин А.В., Лаврук С.А., Исследование физических свойств наночастиц железа при плавлении и кристаллизации // Физика металлов и металлургия. 2017. Т. 118. № 6. С. 603-609.
59. Хавкин А.Я., Нанотехнологии в добыче нефти и газа // Из-во «Нефть и газ», М., 2008 г. С. 171
60. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем - эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. Том 54. N 5. 2014. С. 327-351.
61. Чекушина, Т.В., Чжан Л., Воробьев К.А. Разработка наноразмерных катализаторов для переработки синтез-газа в метанол // Вестник евразийской науки. — 2021. — Т. 13. — № 5.
62. Чекушина Т.В., Чжан Л., Воробьев К.А. Разработка и применение нанокатализаторов для переработки синтез-газа в метанол // Вестник евразийской науки. — 2022. — Т. 14. — № 5.

63. Чжан Ляньцзы. Нанокатализаторы – с. 190-210 // В кн.: Воробьев А.Е., Гладуш А.Д. Наноинженерия топливно-энергетического комплекса. Т.3. Нанотехнологии настоящего и будущего. М., РУДН. 2019. 417 с.
64. Чжан Ляньцзы, Попутный нефтяной газ: проблемы утилизации и стратегия рационального использования //Труды научно-практической конференции с международным участием "Инженерные системы - 2018" Российский университет дружбы народов; М. 2018. С. 105-110.
65. Ahmadi Mahdi. Size, shape, composition and chemical state effects in nanocatalysis. Electronic. Theses and Dissertations, 2016.
66. Ali K. Ilunga, Reinout Meijboom. A Review of dendrimer-encapsulated metal nanocatalysts applied in the fine chemical transformations // Catalysis Letters 149(1). Springer. 2019. DOI:10.1007/s10562-018-2584-0.
67. Alvarado Marc. Methanol Industry Overview. Opportunities and challenges for methanol as a global liquid energy carrier. 2017.
68. Alvaro Ruíz-Baltazar. Preparation and characterization of natural zeolite modified with iron nanoparticles // Journal of Nanomaterials. 2015. Article ID 364763. <https://doi.org/10.1155/2015/364763>.
69. Antonio Chica. Zeolites: Promised materials for the sustainable production of hydrogen // International Scholarly research notices. Article ID 907425. 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/907425>.
70. Arkas M., Anastopoulos I., Giannakoudakis D.A., Pashalidis I., Katsika T., Nikoli E., Panagiotopoulos R., Fotopoulou A., Vardavoulias M., Douloudi M. Catalytic neutralization of water pollutants mediated by dendritic polymers // Nanomaterials, 12. 2022. 445. <https://doi.org/10.3390/nano12030445>.
71. Ataca C. et al. Adsorption of carbon adatoms to graphene and its nanoribbons // Journal of Applied Physics. 109.1. 2011. 013704.
72. Batyr Garlyyev. Synthesis and catalytic study of shell-shell, coreshell hollow gold nanocatalysts // In Partial fulfillment of the requirements for the Degree Doctor of Philosophy in the School of Chemistry and Biochemistry. Georgia Institute of Technology. 2016. 135 p.
73. Carbon dioxide to methanol conversion with highly efficient nanocatalyst // <https://www.nanowerk.com/nanotechnology-news2/newsid=52532.php>.
74. Chen Chao, Lu Yangsiyu, Banares-alcantara Rene. Direct and indirect electrification of

- chemical industry using methanol production as a case study // *Applied Energy*. 243. 2019. pp. 71–90.
75. Chen et al. Atomically precise bimetallic metal ensembles with tailorable synergistic effects // *Cell Reports Physical Science*. April 8. 2022.
 76. Chungseok Choi, Tao Cheng, Michelle Flores Espinosa, Huilong Fei, Xiangfeng Duan, William A. Goddard, Yu Huang. Hydrocarbon production at low overpotentials *adv mater.* N 31(6). 2019. e1805405. DOI: 10.1002/adma.201805405. Epub 2018 Dec 14.
 77. Deng L., Hu W., Deng H. et al. Au-Ag bimetallic nanoparticles: surface segregation and atomic—scale structure // *The Journal of Physical Chemistry*. 115(23). 2011. pp. 11355—11363.
 78. Derakhshankhah H., Jafari S., Sarvari S., Barzegari E., Moakedi F., Ghorbani M., Shiri Varnamkhasti B., Jaymand M., Izadi Z., Tayebi L. Biomedical applications of zeolitic nanoparticles, with an emphasis on medical interventions // *Int J Nanomedicine*. 15. 2020. Pp. 363-386. <https://doi.org/10.2147/IJN.S234573>.
 79. Doyle A.M., Rupprechter G. Ultra-thin zeolite films prepared by spin-coating Silicalite-1 precursor solutions // *Chemical Physics Letters* 382. 2003. Pp. 404–409.
 80. Evelyn L., Hu S., Mark Davis, Robert Davis, Erik Scher. Applications: catalysis by nanostructured materials. 2011. pp. 343–362.
 81. Fang Z. et al. Selective mild oxidation of methane to methanol or formic acid on Fe-MOR catalysts // *Catalysis Science & Technology*, 9.24. 2019. pp. 6946-6956.
 82. Fernando Chávez Rivas, Inocente Rodríguez-Iznaga, Gloria Berlier, Daria Tito Ferro, Beatriz Concepción-Rosabal and Vitalii Petranovskii. Fe speciation in iron modified natural zeolites as sustainable environmental catalysts // http://quantachrome.com/science/Final_programme.pdf.
 83. Greeley Jeff, Mavrikakis Manos. Methanol decomposition on Cu (111): a DFT study // *Journal of Catalysis*, 208.2. 2002. pp. 291–300.
 84. Guisbiers G., Abudukelimu G. & Hourlier D. Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles // *Nanoscale Res Lett* 6, 396. 2011. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-396>.
 85. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T. et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide // *Journal of catalysis*, 115(2). 1989. pp. 301-309.
 86. Hollow zeolites for increased catalytic efficiency //

- <https://www.ifpenergiesnouvelles.com/article/hollow-zeolites-increased-catalytic-efficiency>.
87. <https://neftegaz.ru/news/Gazohimija/496131-uchenye-smogli-sdelat-spirt-iz-poputnogo-gaza>.
 88. <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio>.
 89. <https://www.rus-nano.ru/news.php?extend.2623.1>.
 90. Janjua Jamil S., Jahan N. et al. Morphologically controlled synthesis of ferric oxide nano/micro particles and their catalytic application in dry and wet media: a new approach // *Chemistry Central Journal* 11, 49. 2017.
 91. Jiang H.L., Akita T., Xu Q. A one-pot protocol for synthesis of nonnoble metal-based core—shell nanoparticles under ambient conditions: toward highly active and cost-effective catalysts for hydrolytic dehydrogenation of NH_3BH_3 // *Chemical Communications*. 47 (39). 2014.
 92. Kesavan L., Tiruvalam R., Ab Rahim M.H. et al. Solvent—free oxidation of primary carbon—hydrogen bonds in toluene using Au-Pd alloy nanoparticles // *Science*, 331(6014). 2011. pp. 195—199.
 93. Kewen Li, Binchi Hou, Lei Wang, Yi Cui. Application of carbon nanocatalysts in upgrading heavy crude oil assisted with microwave heating // https://web.stanford.edu/group/cui_group/papers/Kewen_Cui_NANOLET_2014.pdf.
 94. Khan M.U., Wang L., Liu Z. et al. Pt₃Co octapods as superior catalysts of CO₂ hydrogenation // *Angewandte Chemie International Edition*. 55(33). 2016. PP. 9548—9552.
 95. Kobayashi H., Yamauchi M., Kitagawa H. Finding hydrogen—storage capability in iridium induced by the nanosize effect // *Journal of the American Chemical Society*. 134(16). 2012. pp. 6893-6895.
 96. Kochemirovsky V.A. Copper-based nanocatalysts // https://www.researchgate.net/publication/331167181_Copper-based_nanocatalysts.
 97. Lee I., Delbecq F., R. Morales, Albiter M.A., Zaera F. Tuning selectivity in catalysis by controlling particle shape // *Nature Materials*, vol. 8, N 2. 2009. pp. 132—138.
 98. Li G. Structure and reactivity of iron and copper-containing high-silica zeolites // Phd Thesis 1 (Research TU/e / Graduation TU/e). Chemical Engineering and Chemistry. Technische Universiteit Eindhoven. 2013. <https://doi.org/10.6100/IR750184>.
 99. Li W.-Y., Li Z., Xie K.-C. The development of methanol industry and methanol fuel in

- China // Energy Sources, Part A, 31.18, 2009. pp. 1673-1679.
100. Lin X.Y. et al. Methane conversion over artificial photocatalysts // Catalysis Communications, 159. 2021. 106346.
 101. Luu M.T. et al. A comparative study of CO₂ utilization in methanol synthesis with various syngas production technologies // Journal of CO₂ Utilization, 12, 2015. pp. 62-76.
 102. Mai Thi Thanh, Tran Vinh Thien, Vo Thi Thanh Chau, Pham Dinh Du, Nguyen Phi Hung and Dinh Quang Khieu. Synthesis of iron doped zeolite imidazolate framework-8 and its remazol deep black rgb dye adsorption ability // Journal of Chemistry. 2017. Article ID 5045973. <https://doi.org/10.1155/2017/5045973>.
 103. Mazumder V. Chi M., Mankin M.N. et al. A facile synthesis of MPd (M = Co, Cu) nanoparticles and their catalysis for formic acid oxidation // Nano letters, 12(2). 1102-1. 2012. 106.
 104. Mehlhorn D., Valiullin R., Kärger J., Cho K., Ryoo R. Exploring mass transfer in mesoporous zeolites by NMR diffusometry // Materials N 5. 2012. Pp. 699-720. <https://doi.org/10.3390/ma5040699>.
 105. Meng M., Fang Z., Zhang C. et al. Integration of kinetic control and lattice mismatch to synthesize Pd@AuCu core-shell planar tetrapods with size—dependent optical properties // Nano letters. N 16(5). 2016. Pp. 3036—3041.
 106. Mohau Moshoeshe, Misael Silas Nadiye-Tabbiruka, Veronica Obuseng, A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites // American Journal of Materials science, Vol. 7. № 5. 2017. PP. 196-221.
 107. Nan Zhao, Wei Ma, Zhimin Cui, Weiguo Song, Chuanlai Xu and Mingyuan Gao. Polyhedral maghemite nanocrystals prepared by a flame synthetic method: preparations, characterizations, and catalytic properties // Acsnano. Vol. 3. 2009. Pp. 1775-1780.
 108. Neel Narayan, Ashokkumar Meiyazhagan and Robert Vajtai. Metal nanoparticles as green catalysts // Materials. 12. 2019. 3602. DOI:10.3390/ma12213602.
 109. Niu Y., Crooks R. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis // Chemistry N6. 2003. P.p. 1049–1059. DOI:10.1016/J.CRCL.2003.08.001.
 110. Olivier Jérémie Nguon. Polymer-stabilized transition metal nanocatalysts: synthesis, characterization, and applications // A thesis presented to the University of Waterloo in fulfillment of the thesis requirement for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry. Waterloo. Ontario. Canada. 2014.
 111. Ott Jörg et al. Methanol. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 2000.

112. Park J.Y., Zhang Y., Joo S.H. et al. Size effect of Rh/Pt bimetallic nanoparticles in catalytic activity of CO oxidation: Role of surface segregation // *Catalysis today*, 181(1). 2012. pp. 133-137.
113. Peng P. Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts // *National Science Review* 7(11). 2020. DOI:10.1093/nsr/nwaa184.
114. Prinsen P., Luque R. Chapter L. Introduction to nanocatalysts, in nanoparticle design and characterization for catalytic applications in sustainable chemistry. 2019. pp. 1-36 DOI: 10.1039/9781788016292-00001. eISBN: 978-1-78801-629-2.
115. Rodrigues Thenner S., Anderson G.M., Camargo Pedro H.C. Nanocatalysis by noble metal nanoparticles: controlled synthesis for the optimization and understanding of activities // <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/ta/c9ta00074g>. 2019.
116. Roy Johnston, Francesca Baletto. Designing catalysts bit by bit. 2018. // <https://researchoutreach.org/articles/designing-catalysts-bit-by-bit>.
117. Sama Mohammed Abdullah Al-Jubouri. Synthesis and characterization of hierarchically porous zeolite composites for enhancing mass transfer // A thesis submitted to the university of Manchester for the degree of doctor of philosophy in the faculty of science and engineering. 2016. P. 258.
118. Sánchez-López P., Kotolevich Y., Yocupicio-Gaxiola RI., Antúnez-García J., Chowdari R.K., Petranovskii V. and Fuentes-Moyado S. Recent advances in catalysis based on transition metals supported on zeolites // *Front. Chem.* 9. 2021. 716745. DOI: 10.3389/fchem.2021.716745.
119. Sha F. et al. Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol over Non- Cu-based Heterogeneous Catalysts // *ChemSusChem*, 13.23, 2020. pp: 6160-6181.
120. Shalini C., Pragnesh N.D., Shah N.K. Applications of nano-catalyst in new era // *Journal of Saudi Chemical Society*. N 16. 2012. pp. 307–325.
121. Simon A. Samuel et al. A review of the methanol economy: the fuel cell route // *Energies*, 13.3. 2020. p. 596.
122. Sood Ashok K., et al. ZnO nanostructures for optoelectronic applications. // *Micro (MEMS) and Nanotechnologies for Space, Defense and Security II*. SPIE, 2008. P. 279-286.
123. Somorjai An.K., Nanocatalysis G.A. Synthesis of metal and bimetallic nanoparticles and porous oxides and their catalytic reaction studies // *Catal Lett.* 145. 2015. pp. 233–248. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1399-x>.

124. Song G., Chen W., Dang P. et al. Synthesis and characterization of hierarchical ZSM-5 zeolites with outstanding mesoporosity and excellent catalytic properties // *Nanoscale Res Lett* 13, 364. 2018. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2779-8>.
125. Spencer N.D., Schoonmaker R.C., Somorjai G.A. Structure sensitivity in the iron single-crystal catalysed synthesis of ammonia // *Nature*, 294, 1981. pp. 643–644.
126. Sun D., Mazumder V., Metin O. et al. Catalytic hydrolysis of ammonia borane via cobalt palladium nanoparticles // *ACS-nano*, 5(8). 2011. pp. 6458-6464.
127. Svanberg M. et al. Renewable methanol as a fuel for the shipping industry // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94. 2018. pp. 1217-1228.
128. Szanyi J., Goodman D., Wayne. Methanol synthesis on a Cu (100) catalyst // *Catalysis letters*, 10.5, 1991. pp. 383-390.
129. Szécsényi Ágnes et al. Breaking linear scaling relationships with secondary interactions in confined space: a case study of methane oxidation by Fe/ZSM-5 zeolite // *ACS Catalysis*, 9.10. 2019. Pp. 9276-9284.
130. Tessonnier J-P. Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. *Studies in surface science and catalysis*. 2020.
131. Thomas C. E. et al. Fuel options for the fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline? // *International Journal of Hydrogen Energy*, 25.6. 2000. Pp. 551-567.
132. Tomkins P., Ranocchiari M., Van Bokhoven., Jeroen A. Direct conversion of methane to methanol under mild conditions over Cu-zeolites and beyond // *Accounts of chemical research*, 50.2. 2017. Pp. 418-425.
133. Valden M., Lai X., Goodman D.W. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties // *Science*, 281(5383). 1998. Pp. 1647-1650.
134. Vorob'yev A.E., Zhang L. Features of technological carriers of nanocatalysts // *The I International Scientific and Practical Conference «Challenges and problems of modern science»*, October 13–14, 2022. London, United Kingdom. 2022. pp. 111-119.
135. Waiz Karim, Armin Kleibert, Urs Hartfelder, Ana Balan, Jens Gobrecht, Jeroen A. van Bokhoven & Yasin Ekinici. Size-dependent redox behavior of iron observed by in-situ single nanoparticle Spectro microscopy on well-defined model systems // *Scientific Reports* volume 6, Article number 18818. 2016.
136. Wan W., Su J., Zou X.D. and Willhammar T. Transmission electron microscopy as an important tool for characterization of zeolite structures // *Inorg. Chem. Front.*, 5. 2018.

Pp. 2836-2855. DOI: 10.1039/C8QI00806J.

137. Wang C., Chi M., Wang G. et al. Correlation between surface chemistry and electrocatalytic properties of monodisperse Pt_xNi_{1-x} nanoparticles // *Advanced Functional Materials*, 21(1). 2011. pp. 147-152.
138. Wang H., Hodgson J., Shrestha T.B., Thapa P.S., Moore D., Wu X., Ikenberry M., Troyer D.L., Wang D., Hohn K.L., Bossmann S.H., Beilstein J. Carbon dioxide hydrogenation to aromatic hydrocarbons by using an iron/iron oxide nanocatalyst // *Nanotechnol.* 5. 2014. Pp. 760–769. DOI:10.3762/bjnano.5.88.
139. Wilhemina Sebatl, Ray S.S. Advances in nanostructured metal-encapsulated porous organic-polymer composites for catalyzed organic chemical synthesis // *Catalysts*, 8. 2018. P. 492. <https://doi.org/10.3390/catal8110492>.
140. Wu J., Gross A., Yang H. Shape and composition-controlled platinum alloy nanocrystals using carbon monoxide as reducing agent // *Nano letters*, 11(2). 2011. pp. 798-802.
141. Wu J.F. et al. Mechanistic Insights on the Direct Conversion of Methane into Methanol over Cu/Na–ZSM-5 Zeolite: Evidence from EPR and Solid-State NMR // *ACS Catalysis*, 9.9. 2019. Pp. 8677-8681.
142. Wu Y., Wang D., Zhao P. et al. Monodispersed Pd-Ni nanoparticles: composition control synthesis and catalytic properties in the Miyaura—Suzuki reaction // *Inorganic chemistry*, 50(6). 2011. pp. 2046-2048.
143. Xie Zhenhua, Winter Lea R., Chen Jingguang G. Bimetallic-derived catalysts and their application in simultaneous upgrading of CO₂ and ethane // *Matter* 4.2.2021. PP. 408-440.
144. Xiufang Chen. Nanocatalysis // *Encyclopedia of physical organic chemistry*. 2017. // https://www.researchgate.net/publication/329034649_Nanocatalysis.
145. Xu D., Lv Hao., Liu Ben. Encapsulation of metal nanoparticle catalysts within mesoporous zeolites and their enhanced catalytic performances: a review // *Frontiers in Chemistry* 6, 550. 2018.
146. Yang J. et al. Visible-light-driven selective oxidation of methane to methanol on amorphous FeOOH coupled m-WO₃ // *Fuel*, 266. 2020. 117104.
147. Yin A.X., Min X.Q., Zhang Y.W. et al. Shape—selective synthesis and facet—dependent enhanced electrocatalytic activity and durability of monodisperse sub-10 nm Pt-Pd tetrahedrons and cubes // *Journal of the American Chemical Society*, 133(11). 2011. pp. 3816-3819.

148. Yin M., Huang Y., Liang L. et al. Inhibiting CO formation by adjusting surface composition in Pt-Au alloys for methanol electrooxidation // *Chemical Communications*, 47(28). 2011. pp. 8172-8174.
149. Yoo S.J., Kim S.K., Jeon T.Y. et al. Enhanced stability and activity of Pt-Y alloy catalysts for electrocatalytic oxygen reduction // *Chemical Communications*, 47(41). 2011. pp. 11414-11416.
150. Yu-Chi Hsieh et al. Ordered bilayer ruthenium–platinum core-shell nanoparticles as carbon monoxide-tolerant fuel cell catalysts // *Nature Communications* 4. Article number: 2466; DOI:10.1038/ncomms3466.
151. Zhang H., Jin M., Wang J. et al. Synthesis of Pd-Pt bimetallic nanocrystals with a concave structure through a bromide-induced galvanic replacement reaction // *Journal of the American Chemical Society*, 133(15). 2011. pp. 6078-6089.
152. Zhang L.Z., Sun H.Y. Utilization of associated oil gas: geo-ecological problems and modernization of the state // *International Congress on applied mineralogy*. Springer, Cham, 2019. Pp. 471-472.
153. Zhang L.Z., Sun H.Y. Development of Catalysts for Synthesizing Methanol from Syngas // *Materials Science Forum*. Vol. 1053. 2022. p. 165-169.
154. Zhang W., Wang L., Liu H. et al. Integration of quantum confinement and alloy effect to modulate electronic properties of RhW nanocrystals for improved catalytic performance toward CO₂ hydrogenation // *Nano letters*, 17(2). 2017. pp. 788—793.